

Das "Angular Overlap"-Modell für niedersymmetrische Koordinationsverbindungen

II. Zweikernige Komplexe mit einer linearen Sauerstoff-Brücke [1]*

HANS-HERBERT SCHMIDTKE

Institut für Physikalische Chemie der Universität, 6000 Frankfurt am Main

Eingegangen am 12. Juni 1970

Angular Overlap Treatment of Low Symmetry Complexes. II. Binuclear Complexes with a Linear Oxygen Bridge

A short derivation of the Angular Overlap model is presented. It is applied on binuclear transition metal complexes of the type $L_5M-O-ML_5$. A parametrization of d -orbital interactions for D_{4h} symmetry yields the energy order $e_g < b_{2g} = b_{1u} < e_u^* < a_{1g}^* < b_{1g} = b_{2u} < a_{2u}^*$. From the orbital scheme the magnetic (intra molecular antiferromagnetism) and optical properties (electron spectra) are explained, which are different from corresponding molecules with angled structure. The new type of bands found in the spectrum of the linear Cr complex is assigned to a transition of a d electron into a molecular orbital which is delocalized over the Cr–O–Cr bond moiety.

Eine kurze Ableitung des „Angular Overlap“-Modells wird gegeben. Das Modell wird auf zweikernige Übergangsmetallkomplexe vom Typ $L_5M-O-ML_5$ angewandt. Die Parametrisierung von d -Orbitalwechselwirkungen liefert für D_{4h} -Symmetrie die Orbitalreihenfolge $e_g < b_{2g} = b_{1u} < e_u^* < a_{1g}^* < b_{1g} = b_{2u} < a_{2u}^*$. Aus dem Orbitalschema lassen sich die magnetischen (intramolekularer Antiferromagnetismus) und die optischen Eigenschaften (Elektronenspektren) erklären, die sich von den gewinkelten Molekülen wesentlich unterscheiden. Der im linearen Cr-Komplex neu auftretende Bandentyp wird einem Übergang eines d -Elektrons in ein Molekülorbital zugeordnet, das über die Cr–O–Cr-Bindungsregion delokalisiert ist.

Une brève représentation du modèle «Angular Overlap» est donnée. Le modèle est appliqué aux composés binucléaires de groupes de transition du type $L_5M-O-ML_5$. La paramétrisation des interactions des orbitales d pour la symétrie D_{4h} donne les énergies d'orbitales $e_g < b_{2g} = b_{1u} < e_u^* < a_{1g}^* < b_{1g} = b_{2u} < a_{2u}^*$. Cette série peut expliquer les propriétés magnétiques (antiferromagnétisme intramoléculaire) et optiques, qui sont différents de molécules avec structure angulaire. Le nouveau type des bandes trouvé dans le spectre du complexe linéaire Cr est assigné à la transition d'un électron d dans une orbitale moléculaire qui est délocalisée sur la région de liaison Cr–O–Cr.

Einleitung

Neben der Ligandenfeldtheorie wird in letzter Zeit in zunehmendem Maße das sogenannte „Angular Overlap“-Modell [2] zur Interpretation optischer, magnetischer und anderer elektronischer Eigenschaften herangezogen. Um die beobachteten Phänomene besser verstehen zu können und gewisse Ordnungsprinzipien aufzuzeigen, ist es angebracht, wenn möglich, beide Modelle bei der theoretischen Behandlung eines jeden Problems zu berücksichtigen. In manchen Fällen zeigt es sich, daß eines der Modelle zu einem einfacheren Formalismus führt, was sich hinsichtlich des Rechenaufwandes günstig bemerkbar macht. Ein

* Dem Andenken von Herrn Professor Hans-Ludwig Schläfer gewidmet.

Modell beschreibt den vorliegenden Komplex offenbar besser, und man kann sagen, es ist der Physik des Problems besser angepaßt als das andere. Unter diesem Aspekt ergänzen sich beide Modelle – die Ligandenfeldtheorie und das Angular Overlap-Modell – in idealer Weise. Die Frage, welchem Modell der Vorzug zu geben ist, läßt sich mit Bestimmtheit nur in speziellen Fällen und bei gewissen Fragestellungen beantworten. Die Erfahrung lehrt, daß Koordinationsverbindungen niedriger Symmetrie und Verbindungen mit merklich kovalentem Bindungscharakter besser durch das „Angular Overlap“-Modell beschreibbar sind [1–4]. Jedenfalls gilt das hinsichtlich der optischen und magnetischen Eigenschaften solcher Verbindungen. Die Ligandenfeldtheorie führt in diesen Fällen nur dann zum richtigen Verständnis der experimentellen Ergebnisse, wenn höhere Konfigurationen bzw. angeregte Zustände bei der Rechnung mitberücksichtigt werden. Dies hat notwendigerweise einen erheblich gesteigerten Rechenaufwand zur Folge.

Die Vorteile des „Angular Overlap“-Modells liegen vor allem im Bereich der halbempirischen Theorie, in der gewisse Integrale, die der Berechnung schwer zugänglich sind, als Parameter eingehen, die gegebenenfalls aus dem Experiment zu bestimmen sind. Zwar ist die Zahl der Parameter im „Angular Overlap“-Modell in vielen Fällen größer als in der Ligandenfeldtheorie, jedoch sind die Angular Overlap-Parameter ihrer Größenordnung nach direkt vergleichbar, so daß sie etwa in einer Reihe nach steigenden Parameterwerten geordnet werden können. Die Kenntnis solcher Ordnungen führt zu Orbitalenergieschemata, in denen nur die Reihenfolge der Orbitale bestimmt, aber nicht deren energetische Abstände festgelegt sind. Zur Deutung einer Reihe von elektronischen Eigenschaften der Moleküle reicht es aus, wenn die Orbitalenergien nur ihrer Reihenfolge nach gegeben sind. Werden die Elektronen nach dem Aufbauprinzip in das Orbitalschema eingefüllt, bestimmt die daraus resultierende Elektronenkonfiguration in der Regel den Grundzustand und damit die magnetischen Eigenschaften des Moleküls. Außerdem liefern die ersten angeregten Elektronenkonfigurationen im allgemeinen die Energieterme, die zum Verständnis der ersten Banden im Elektronenspektrum nötig sind. Zur Interpretation der magnetischen und optischen Eigenschaften der Komplexe ist die Kenntnis der tatsächlichen Parameterwerte zunächst nicht erforderlich. Für ein erstes Verständnis ist nur die Parameterreihenfolge, ihrer Größe nach geordnet, von Bedeutung. Nur in gewissen Fällen wird sich eine eingehendere Abschätzung der Parameter als nötig erweisen. Natürlich ist für eine quantitative Berechnung der Spektren und des Temperaturverlaufs der magnetischen Eigenschaften die Kenntnis der Parameterwerte notwendig. Auf solch quantitative Aspekte wird in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht eingegangen.

Vielmehr soll hier verstanden werden, die erwähnten Eigenschaften qualitativ im Rahmen der halbempirischen Theorie zu verstehen. Als Grundlage für die Theorie dient das „Angular Overlap“-Modell, das im folgenden kurz dargestellt ist, um die verwendeten Symbole zu definieren. Das Modell wird dann auf zweikernige Komplexe mit einer Sauerstoffbrücke mit linearer Verknüpfung (M–O–M) angewandt. Die magnetischen Eigenschaften solcher Komplexe wurden zum Teil schon in früheren Arbeiten [5, 6] erklärt; die Deutung der optischen Spektren ist bisher jedoch noch nicht gelungen [7, 8].

Das Modell

Das „Angular Overlap“-Modell wurde schon des öfteren auf verschiedenartige Weise beschrieben [2, 9–13]. Wir wollen hier eine Darstellung in Kurzfassung geben, die, obwohl sie die früheren zum Teil beinhaltet, konsequenter und in ihrem Formalismus einfacher ist.

Wir gehen aus von der üblichen MO–LCAO-Näherung, in der die Molekülorbitale als Linearkombination von Atomorbitalen auf dem Metallion und den Liganden angesetzt sind. Eine Energievariation nach den Koeffizienten der Atomfunktionen führt für den elektronenwechselwirkungsfreien Teil des Energieoperators bei Vernachlässigung sämtlicher Überlappungen zwischen verschiedenen Zentren zur Säkulargleichung

$$|H_{ij} - E\mathbf{1}| = 0 \quad \text{mit} \quad H_{ij} = \int \psi_i H \psi_j d\tau, \quad (1)$$

woraus sich die Orbitalenergien E_i berechnen. Daraufhin wird, ebenso wie in der Ligandenfeldtheorie, die Elektronenwechselwirkung etwa durch Einführung von Racah-Parametern berücksichtigt. Für den Fall, daß die Wechselwirkung zwischen Metall- und Ligandenorbitalen relativ klein ist, d.h. $|H_{ML}| \ll |H_{MM} - H_{LL}|$, kann die Determinante Gl. (1), reelle Funktionen vorausgesetzt, nach

$$E_M = H_{MM} + \sum_{j=1}^N \frac{H_{MLj}^2}{H_{MM} - H_{LjLj}} + \dots \quad (2)$$

entwickelt werden. Gl. (2) gilt in dieser Form, wenn die N Ligandenorbitale L_j nur mit einem Metallorbital kombinieren. Wenn dies für die gegebene Basis nicht erfüllt ist, läßt sich durch geeignete Linearkombination eine neue Funktionsbasis finden, die sich nach Spalten von irreduziblen Darstellungen der gegebenen Symmetriegruppe transformiert, wodurch Gl. (2) wieder anwendbar wird. Wenn eine irreduzible Darstellung dagegen mehrmals vorkommt, ist Gl. (2) entsprechend zu ergänzen. Zerlegen wir den Eielektronen-Hamilton-Operator des Chromophors ML_n in einen atomaren Anteil \mathcal{H}_Z , der vom Zentralion herrührt, und in einen weiteren, der das Ligandenfeldpotential $\mathcal{V} = \sum_k^n V_{Lk}$ beschreibt

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{V}, \quad (3)$$

so geht Gl. (2) über in einen Störausdruck

$$\Delta E_M = E_M - E_Z = \langle \psi_M | \mathcal{V} | \psi_M \rangle + \sum_{j=1}^N \frac{H_{MLj}^2}{H_{MM} - H_{LjLj}} + \dots, \quad (4)$$

der sich unter den gegebenen Voraussetzungen bei Vernachlässigung der Coulombglieder im Störungsglied 2. Ordnung von der üblichen Rayleigh-Schrödinger-Störungsrechnung nur dadurch unterscheidet, daß die Summation über endlich viele Glieder verläuft:

$$\Delta E_M = \langle \psi_M | \sum_k^n V_{Lk} | \psi_M \rangle + \sum_{j=1}^N \frac{\langle \psi_M | V_{Lk} | \psi_{Lj} \rangle^2}{E_Z - E_{Lj}} + \dots \quad (5)$$

Vernachlässigen wir in zusätzlicher Näherung die 3-Zentrenintegrale, dann fallen alle Störglieder dritter und höherer Ordnung weg sowie die Doppelsumme im Dispersionsglied (k wird zu j)

$$\Delta E_M = \langle \psi_M | \sum_j^n V_{L_j} | \psi_M \rangle + \sum_{j=1}^N \frac{\langle \psi_M | V_{L_j} | \psi_{L_j} \rangle^2}{E_Z - E_{L_j}}. \quad (6)$$

Von den Integralen wird ein Winkelanteil abgespalten, der sich daraus ergibt, daß die Lage eines Liganden L_j im allgemeinen nicht wie in Fig. 1 auf der Achse maximaler Elektronendichte der Metall- d -Orbitale liegt. In diesem Fall ist die Wechselwirkung über σ -Bindungen nämlich maximal. Zur Ausrichtung der d -Orbitale in Richtung (ϑ_j, φ_j) des Liganden ist eine Transformation dieser Funktionen mit Faktoren $F_{M\sigma}(\vartheta_j, \varphi_j)$ nötig, die von der relativen Lage Metall-Ligand L_j abhängig ist. Für π -Wechselwirkungen ergeben sich andere Faktoren, die in analoger Weise definiert sind. Die F -Faktoren sind mit denen von Schäffer und Jørgensen [10] identisch. Die dort definierten Winkel ϑ, φ und $F_{M\lambda}^{(l)}$ -Matrizen für $\lambda = \sigma, \pi$ - und δ -Wechselwirkungen können in das vorliegende Modell übernommen werden, so daß hier keine weiteren Erläuterungen nötig sind. Es sei nur darauf hingewiesen, daß sich die gleichen Faktoren durch ein Störmodell mit Kontaktpotential [10, 11] ergeben, in dem diese Faktoren als Dichte des Winkelanteils der d -Orbitale am Ort der Liganden interpretiert werden.

Der Einfachheit halber wollen wir uns jetzt auf reine σ -Wechselwirkungen beschränken. Die Theorie kann ohne Schwierigkeiten auf π -, δ - und φ -Wechselwirkungen erweitert werden. Mit der beschriebenen Zerlegung ergibt sich für die Integrale in Gl. (6)

$$\begin{aligned} \langle \psi_M | \sum_j V_{L_j} | \psi_M \rangle &= \sum_j F_{M\sigma}^2(\vartheta_j, \varphi_j) V_{MM} \\ \langle \psi_M | V_{L_j} | \psi_{L_j} \rangle &= F_{M\sigma}(\vartheta_j, \varphi_j) V_{ML_j}, \end{aligned} \quad (7)$$

worin die Faktoren V_{MM} und V_{ML_j} Integrale vom Coulomb- bzw. Resonanztyp im Hückelschen Sinne bedeuten. Mit dieser Faktorisierung wird Gl. (6)

$$\begin{aligned} \Delta E_M &= \sum_j F_{M\sigma}^2(\vartheta_j, \varphi_j) V_{MM} + \sum_j \frac{[F_{M\sigma}(\vartheta_j, \varphi_j) V_{ML_j}]^2}{E_Z - E_{ML_j}} \\ &= \sum_j \left\{ F_{M\sigma}^2(\vartheta_j, \varphi_j) \left(V_{MM} + \frac{V_{ML_j}^2}{E_Z - E_{ML_j}} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Mit der Abkürzung

$$e_{\sigma j}^M = V_{MM} + \frac{V_{ML_j}^2}{E_Z - E_{ML_j}} \quad (9)$$

wird die Störenergie schließlich

$$\Delta E_M = \sum_j F_{M\sigma}^2(\vartheta_j, \varphi_j) \cdot e_{\sigma j}^M. \quad (10)$$

In Fig. 1 sind die möglichen σ -Wechselwirkungen in einem oktaedrischen Komplex ML_6 für die Orbitale d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ bildlich dargestellt. Als Standard für den Parameter e_σ ist in Übereinstimmung mit Schäffer und Jørgensen [10]

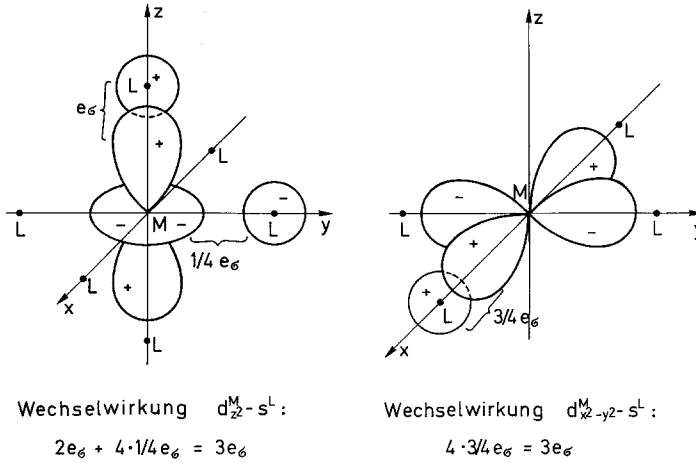


Fig. 1. Zur Definition der „Angular Overlap“-Parameter

die Wechselwirkung der Hantel in z -Richtung zwischen dem d_{z^2} -Orbital und dem Liganden gewählt. Mit dieser Parametrisierung ergibt die Wechselwirkung von $d_{x^2-y^2}$ mit den Liganden in gleicher Ebene jeweils den Ausdruck $\frac{3}{4}e_\sigma$. Dies liefert ein Vergleich der Winkelanteile dieser Orbitale

$$\begin{aligned}
 d_{z^2} &: \sqrt{5} \left(z^2 - \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{2}y^2 \right) / r^2 \\
 d_{x^2-y^2} &: \frac{\sqrt{15}}{2} (x^2 - y^2) / r^2,
 \end{aligned} \tag{11}$$

deren Normierungsfaktoren sich durch den Faktor $\sqrt{\frac{3}{4}}$ unterscheiden. Die Standardisierung des e_σ -Parameters kann auch umgekehrt erfolgen; es wäre sogar sinnvoller, die $d_{x^2-y^2}^M - s^L$ -Wechselwirkung als Einheit für e_σ zu wählen, da dieses d -Orbital von gleicher Gestalt wie die restlichen Orbitale d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} ist und die Analogie von e_σ zu $e_\pi(d_{xy}^M - p_y^L)$, dem entsprechenden π -Wechselwirkungsparameter, dann vollkommen wäre.

Die Störenergie für die σ -Wechselwirkung zwischen d_{z^2} und einem s - oder p_σ -Orbital auf dem Ligand (s. Fig. 1) ergibt sich dann nach Gl. (10) zu

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{M\sigma} &= e_\sigma [F_\sigma^2(z^+) + F_\sigma^2(z^-) + F_\sigma^2(x^+) + F_\sigma^2(x^-) + F_\sigma^2(y^+) + F_\sigma^2(y^-)] \\
 &= e_\sigma \left(1 + 1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \right) \\
 &= 3e_\sigma.
 \end{aligned} \tag{12}$$

Dasselbe Ergebnis liefert das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital, da beide Orbitale in O_h -Symmetrie entartet sind und zur selben Darstellung e_g gehören. Für die Aufspaltung der d -Orbitale in O_h -Symmetrie (Ligandenfeldparameter) erhält man unter Berücksichtigung von π - und δ -Wechselwirkungen

$$\Delta \equiv 10Dq = 3e_\sigma - 4e_\pi + e_\delta. \tag{13}$$

Die auftretenden Parameter lassen sich ohne Schwierigkeiten ihrer Größe nach ordnen. Etwa ergibt sich auf Grund der Überlappungseigenschaften folgende Parameterreihenfolge für σ -, π - und δ -Wechselwirkungen

$$e_{\sigma j}^M > e_{\pi j}^M > e_{\delta j}^M. \quad (14)$$

Der Überlappungsbegriff sei hier großzügig ausgelegt: im Coulombintegral V_{MM} vertritt das Potential auf dem Liganden V_{Lj} den einen der beiden wechselwirkenden Partner. Ähnliche Vergleiche lassen sich auch für die e_{λ} -Parameter anstellen, die sich auf verschiedene Liganden beziehen. Etwa bewirkt die wachsende π -Bindung in der Reihe der Liganden Cl^- , Br^- , J^- ansteigende Parameterwerte (bezogen auf dasselbe Metallion M):

$$e_{\pi \text{Cl}}^M < e_{\pi \text{Br}}^M < e_{\pi \text{J}}^M. \quad (15)$$

Auf Grund ihrer Stellung in der spektrochemischen Serie gilt für die Liganden H_2O und NH_3 offenbar die Beziehung

$$e_{\sigma \text{H}_2\text{O}}^M < e_{\sigma \text{NH}_3}^M, \quad (16)$$

da für beide relativ schwache π -Bindungen angenommen werden.

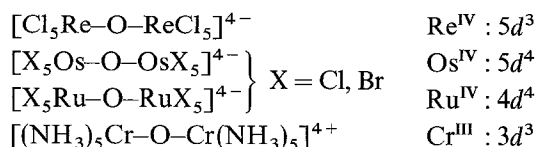
Zum Schluß sei noch vermerkt, daß das „Angular Overlap“-Modell nicht, wie zunächst angenommen wurde [10], die Näherung von Helmholz und Wolfsberg [14] zur Voraussetzung hat. Bekanntlich wird in diesem Modell das 2-Zentren-Resonanzintegral H_{MLj} bis auf einen Faktor durch das Überlappungsintegral $\langle \psi_M | \psi_{Lj} \rangle$ ausgedrückt. Da die oben erwähnte Faktorisierung Gl. (7) in gleicher Weise sowohl für das Resonanzintegral wie für das Überlappungsintegral

$$\langle \psi_M | \psi_{Lj} \rangle = F_{M\lambda}(\vartheta_j, \varphi_j) S_{MLj} \quad (17)$$

gilt [9], ist die Einführung der Helmholz-Wolfsberg-Näherung an dieser Stelle nicht nötig. Das „Angular Overlap“-Modell ist, wie kürzlich behauptet wurde [12, 13], aus den gleichen Gründen nicht auf eine Störung 1. Ordnung beschränkt. Ganz gleich wie die Funktionen nullter Näherung angesetzt werden, ob mit oder ohne Ligandenfunktionsanteile, eine Entwicklung solcher Funktionen nach Atomfunktionen liefert in der Energie auf jeden Fall auch Störglieder höherer Ordnung. Die vorliegende Darstellung des Modells berücksichtigt wenigstens zum Teil auch Störterme zweiter Ordnung. Eine Theorie, die sich auf Störungen erster Ordnung beschränkt, ist kein „Overlap“-Modell, da sie keine Überlappungen zwischen Funktionen auf dem Zentralion und den Liganden enthält.

Die Rechnung

Wenden wir uns nun der im Titel angekündigten Behandlung zweikerniger Übergangskomplexe mit einer linearen Sauerstoff-Brücke zu. Bisher sind unseres Wissens folgende Verbindungen dieses Typs bekannt [15, 16]:



Von diesen Verbindungen wurde bisher nur die Kristallstruktur des Ru- und Re-Komplexes durch Röntgenanalyse bestimmt [17, 18]. Beide Verbindungen enthalten lineare Sauerstoffbrücken. Die Struktur der anderen Verbindungen ergibt sich aus den ähnlichen magnetischen Eigenschaften [19, 20] und insbesondere beim Chrom aus dem optischen Spektrum, das im Vergleich zu einkernigen Komplexen und anderen zweikernigen Komplexen mit gewinkelter Brücke wesentliche Unterschiede zeigt [7, 8]. In den komplexen Anionen der Ru- und Re-Verbindungen liegt eine D_{4h} -Mikrosymmetrie vor; die beiden Molekülteile MX_5 bilden näherungsweise quadratische Pyramiden, die direkt übereinander geschichtet („eclipsed“) sind [17, 18]. Beim Chromkomplex ist außerdem eine D_{4d} -Symmetrie zu diskutieren, die durch eine Verdrehung der beiden Pyramiden um 45° zueinander („staggered“) gekennzeichnet ist.

Obwohl die Symmetrie recht hoch ist, führt die relativ große Anzahl der Atome im komplexen Molekül zu einer Vielzahl von atomaren Wechselwirkungen, die nun parametrisiert werden sollen. Die Anlage des Modells erlaubt es, das Molekül nach dem Baukastenprinzip aus Wechselwirkungsgliedern von jeweils zwei Atomen zusammenzusetzen. Da sich die e_λ -Parameter auf solche Wechselwirkungen zwischen zwei Atombausteinen beziehen, sind diese, mit ihren F -Faktoren multipliziert, beim Aneinandersetzen der Atome und Molekülteile einfach zu addieren.

Als Bezugspunkt für das Orbitalschema wählen wir den oktaedrischen Einkernkomplex $M(NH_3)_6^{n+}$, abgekürzt MN_6 , für den die d -Orbitalenergien ohne Berücksichtigung von δ -Bindungen lauten:

$$\begin{aligned} E(e_g) &= 3e_{\sigma N} \quad \text{für die Orbitale } x^2 - y^2, z^2 \\ \text{und} \\ E(t_{2g}) &= 4e_{\pi N} \quad \text{für die Orbitale } xy, xz, yz. \end{aligned} \quad (18)$$

Der kubische Ligandenfeldparameter ist dann

$$\Delta \equiv 10Dq = E(e_g) - E(t_{2g}) = 3e_{\sigma N} - 4e_{\pi N}. \quad (19)$$

Spalten wir einen der Ammoniak-Liganden ab und lassen die Positionen der anderen unverändert, geht der Komplex in eine quadratische Pyramide (Symmetrie C_{4v}) über mit den Orbitalenergien

$$\begin{aligned} E(b_1) &= 3e_{\sigma N} & x^2 - y^2 \\ E(a_1) &= 2e_{\sigma N} & z^2 \\ E(b_2) &= 4e_{\pi N} & xy \\ E(e) &= 3e_{\pi N} & xz, yz. \end{aligned} \quad (20)$$

Da Ammoniak-Liganden in der Regel nur schwache π -Bindungen eingehen ($e_{\sigma N} > e_{\pi N}$), ergibt sich eine Orbitalreihenfolge, wie sie für den Cr(III)-Komplex in Fig. 2 angegeben ist.

Daraufhin nähern wir zwei dieser Pyramiden entlang der vierzähligen Achse bis auf eine Entfernung, die nur zu schwachen gegenseitigen Wechselwirkungen führt. Dadurch sind nur Kombinationen von d -Orbitalen auf den Metall-Funktionen zu berücksichtigen; die Wechselwirkung der in den NH_3 -Liganden lokalisierten Orbitale ist sicher äußerst klein und kann vernachlässigt werden.

Durch die Kombination der z^2 -Orbitale (durch σ -Wechselwirkung), der xz, yz -Orbitale (durch π -Wechselwirkung) und der $xy, x^2 - y^2$ -Orbitale (durch δ -Wechselwirkung) ergeben sich drei Parameter $e_{\sigma M}$, $e_{\pi M}$ und $e_{\delta M}$, von denen der letzte nur bei sehr diffusen d -Orbitalen merkbare Werte annehmen kann. Die Kombination mit dem Orbitalsystem des Sauerstoffs ($2s$ und $2p$) bei zentrischem Einbau in den zweikernigen Komplex liefert schließlich die Parameter $e_{\sigma Os}^M$, $e_{\sigma Op}^M$ und $e_{\pi Op}^M$. Im Falle von D_{4h} -Symmetrie ergeben sich schließlich folgende Orbitalenergien für die d -Folgeterme (mit den zugehörigen Symmetriefunktionen):

$$\begin{aligned}
 E(e_g) &= 3e_{\pi N} + e_{\pi M} & (xz, yz)_+ \\
 E(b_{2g}) &= 4e_{\pi N} + e_{\delta M} & (xy)_+ \\
 E(b_{1u}) &= 4e_{\pi N} - e_{\delta M} & (xy)_- \\
 E(e_u^*) &= 3e_{\pi N} - e_{\pi M} + e_{\pi Op}^M & (xz, yz)_- - p_\pi \\
 E(a_{1g}^*) &= 2e_{\sigma N} - e_{\sigma M} + e_{\sigma Os}^M & (z^2)_+ - s \\
 E(b_{1g}) &= 3e_{\sigma N} + e_{\delta M} & (x^2 - y^2)_+ \\
 E(b_{2u}) &= 3e_{\sigma N} - e_{\delta M} & (x^2 - y^2)_- \\
 E(a_{2u}) &= 2e_{\sigma N} + e_{\sigma M} + e_{\sigma Op}^M & (z^2)_- - p_\sigma
 \end{aligned} \tag{21}$$

Das Vorzeichen im Index der Symmetriefunktionen gibt die Parität der Linearkombination bei Spiegelung im Symmetriezentrum an.

Auf Grund der Größenverhältnisse zwischen den Parametern

$$\begin{aligned}
 e_{\sigma N} &> e_{\pi N} \\
 e_{\sigma M} &> e_{\pi M} > e_{\delta M} \\
 e_{\sigma Op}^M &> e_{\sigma Os}^M > e_{\pi Op}^M \\
 e_{\sigma Op}^M &\leq e_{\sigma N} > e_{\sigma Os}^M > e_{\sigma M} \\
 e_{\pi Op}^M &> e_{\pi N} \leq e_{\pi M}
 \end{aligned} \tag{22}$$

ergibt sich das Orbitalschema von Fig. 2. Die Reihenfolge der Orbitale ist weitgehend unabhängig bei Variation der Parameter im Rahmen der Beziehungen Gl. (22). Lediglich die Umstellung der Parameter, deren relative Größe nicht vollkommen zweifelsfrei gegeben ist, kann ein Austausch von gewissen Orbitalen in der angegebenen Reihenfolge bewirken. Dies trifft zu für die Orbitale e_g und b_{1u} , b_{2g} einerseits und eventuell für a_{2u}^* und b_{1g} , b_{2u} andererseits. Die Aufspaltung von b_{2g} , b_{1u} und b_{1g} , b_{2u} ist im Rahmen der vorliegenden Theorie allein auf δ -Bindungen zwischen den Metallorbitalen zurückzuführen, deren Wechselwirkung wegen der großen Entfernung zwischen den Metallatomen äußerst gering sein dürfte. Nur für d -Orbitale höherer Übergangsperioden oder für stark expandierte Funktionen ist überhaupt eine Überlappung zu erwarten, was eine merkbare Kopplung der Elektronen über δ -Bindungen zur Folge hätte. Sonst bedeuten besetzte b_{1u} - und b_{2g} -Orbitale nichts anderes, als daß deren Elektronen an den Metallatomen lokalisiert sind und ihren d -Charakter im wesentlichen beibehalten. Ein Übergang zu D_{4d} -Symmetrie ändert am Orbitalschema wenig. Wegen des Fehlens eines Symmetriezentrums fallen die Paritätssymbole weg, jedoch kommt es nicht zu weiteren Termaufspaltungen. Die starke π -Wechselwirkung innerhalb der M-O-M-Gruppierung bleibt erhalten, da in e_u und e_g neue Linearkombinationen gefunden werden können, die optimale Wechselwirkung der Funktionen gestatten. Unterschiede treten nur hinsichtlich δ -Bin-

dungen auf. Bei D_{4d} -Symmetrie kombiniert ein xy -Orbital von einem Metallzentrum mit einem $x^2 - y^2$ -Orbital des anderen Zentrums, das schon eine starke σ -Bindung mit den NH_3 -Liganden eingegangen ist. In D_{4h} betätigt xy an beiden Zentren nur relativ schwache π -Bindungen mit den NH_3 -Liganden. Dieser Umstand hat im Falle von D_{4d} -Symmetrie verminderte δ -Bindungseffekte zur Folge.

Die Zuordnung

Das aus dem Angular Overlap-Modell abgeleitete Orbitalschema in Fig. 2 soll nun die Basis zum Verständnis der magnetischen und optischen Eigenschaften von Verbindungen des besprochenen Typs bilden.

Beginnen wir mit dem magnetischen Verhalten. Der beobachtete intramolekulare Antiferromagnetismus, der bei den Ru-, Re- und Os-Verbindungen zum Diamagnetismus und bei der Cr-Verbindung zu stark reduziertem Paramagnetismus führt, ist aus dem Orbitalschema ohne weiteres verständlich. Bei der Ru^{IV} - und der Os^{IV} -Verbindung sind nach dem Aufbauprinzip im ganzen

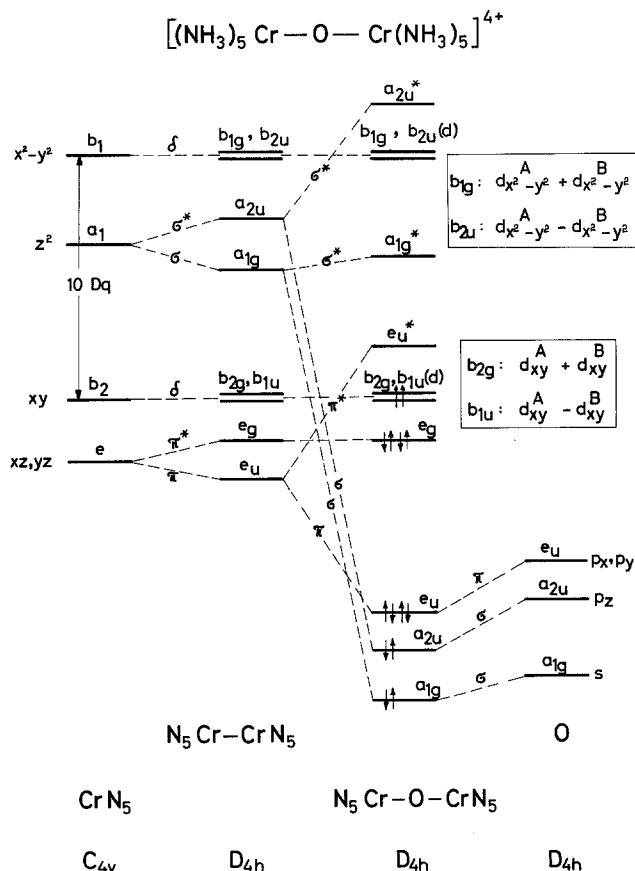


Fig. 2. Der Aufbau von $\text{Cr}_2\text{O}(\text{NH}_3)_{10}^{4+}$ aus verschiedenen Molekülbruchstücken und ihre Orbitalschemata

16 Valenzelektronen in das Orbitalschema einzufüllen, was zu einer abgeschlossenen Schale und damit vollständigen Kopplung aller d -Elektronen führt. Der Grundzustand ist totalsymmetrisch ${}^1A_{1g}$, und ein Paramagnetismus ist auch bei höherer Temperatur nicht zu erwarten, da das erste unbesetzte Orbital e_u^* bei Zuführung thermischer Energie durch Elektronenentkopplung nicht erreichbar sein dürfte. Von den 8 d -Elektronen, die die Metallionen stellen, koppeln 4 infolge der starken π -Bindung zum Sauerstoff, die 4 anderen sind auf Grund der Starkfeldeigenschaften im Metall-Amin-Komplex gekoppelt. Aus dem Orbitalschema ist weiterhin ersichtlich, daß sich die auf Grund der π -Bindung koppelnden Elektronen nicht in einem über M–O–M delokalisiertes Molekülorbital (e_u^*) befinden, sondern in dem dazu orthogonalen e_g -Orbital, das gar keine Sauerstoff-Funktionen enthält. Insofern ist die M–O π -Bindung nur indirekt für die Kopplung der Elektronen verantwortlich.

Im Falle der Komplexe des Chroms und des Rheniums sind 14 Elektronen in das Orbitalschema einzufüllen. Für die Frage, ob ein diamagnetischer oder paramagnetischer Komplex resultiert, ist die Größe der Aufspaltung der Orbitalterme b_{1u} und b_{2g} durch δ -Bindungen von entscheidender Bedeutung. Sicher ist diese Aufspaltung beim Cr-Komplex wegen der geringeren d_δ -Überlappung kleiner als bei der Re-Verbindung. Es genügt, einige hundert Wellenzahlen für die Energiedifferenz zwischen diesen Orbitalen anzunehmen, um die Existenz einer diamagnetischen Verbindung bei normaler Temperatur (unter diesen Bedingungen ist die thermische Energie $kT = 210 \text{ cm}^{-1}$) zu erklären. Eine Aufspaltung dieser Größenordnung als Folge von $5d_\delta$ -Wechselwirkungen ist durchaus im Bereich des Möglichen, zumal die Struktur D_{4h} , die für den Re-Komplex gesichert ist [18], ohne eine solche Wechselwirkung aus elektronischen Überlegungen nicht erklärbar wäre. Außerdem dürfte der diamagnetische Anteil aus den induzierten Strömen wesentlich ins Gewicht fallen. Bei höheren Temperaturen wären dagegen paramagnetische Eigenschaften zu erwarten. Dieser Umstand ist für den Chrom-Komplex schon bei normalen Temperaturen erreicht. Bekanntlich ist diese Verbindung paramagnetisch; magnetische Suszeptibilitätsmessungen liefern bei 100 °C ein effektives magnetisches Moment, das einem freien Spin pro Chromatom entspricht [19, 20]. Bei niedrigeren Temperaturen nimmt der Paramagnetismus graduell ab, bis die Substanz bei etwa 125 °K diamagnetischen Charakter annimmt [21]. Ein solches Verhalten ist erklärbar, wenn die Aufspaltung der Orbitalenergien b_{1u} und b_{2g} nur 100–200 cm^{-1} beträgt. Die starke Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften ist auf Grund des vorgeschlagenen Orbitalschemas ohne weiteres verständlich.

Wenden wir uns nun den optischen Eigenschaften zu. Die im Vergleich zu den Einkernkomplexen vollständig andere Elektronenstruktur bedingt ein gänzlich anderes optisches Verhalten. Die Aufnahme von Absorptionsspektren ist wegen der leichten Zersetzbarkeit der Substanzen in Lösung schwierig. Ein Absorptionsspektrum der Chrom-Verbindung, das als gesichert gelten kann, wurde von Schwarzenbach und Magyar in einer Strömungsapparatur gemessen [8]. Es stimmt gut mit dem Reflexionsspektrum von Schäffer [7] überein, dagegen nicht mit dem von Jezowska-Trzebiatowska und Wojciechowski [6]. Die Spektren der anderen Verbindungen sind unsicher oder nicht bekannt. Wir beschränken uns daher auf die Interpretation des Cr-Spektrums, das in Fig. 3 dargestellt ist.

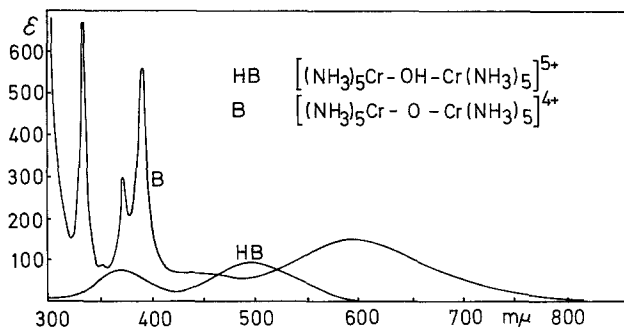


Fig. 3. Absorptionsspektrum der normalen (HB) und basischen (B) Form des Rhodo-Ions nach [8]. Reproduktion mit Genehmigung der Autoren und des Herausgebers

Wie im theoretischen Teil gehen wir aus von der entsprechenden Hexaminverbindung, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, deren erster spinerlaubter Übergang ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ bei 21,6 kK [22] dem Orbitalübergang $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ entspricht. Der gleiche Übergang, nur unwesentlich durch δ -Bindungen gestört, findet sich im Zweikernkomplex; die entsprechenden Orbitale lauten hier b_{1u} , b_{2g} und b_{1g} , b_{2u} . Die relativ schwache Bande, welche sich im Spektrum der Ein- und Zweikernverbindung an der gleichen Stelle befindet, erklärt sich also zwangsläufig aus einem $d-d$ (Ligandenfeld)-Übergang am Orte des Chromatoms. Der Übergang entspricht in der D_{4h} -Termsymbolik ${}^3A_{2u} \rightarrow {}^3A_{1u}$, ${}^3A_{2g}$. Die langwelligere Bande bei 16,5 kK von ebenfalls geringer Intensität ist dann auf den Orbitalübergang b_{2g} , $b_{1u}(d) \rightarrow a_{1g}^*$ zurückzuführen, der infolge der tetragonalen Ligandenfeldaufspaltung in diesen Spektralbereich fällt.

Ein völlig anderer Elektronenübergangsmechanismus ist für die kurzwelligeren Banden mittlerer Intensität und ausgeprägter Schärfe zu diskutieren, die bei Einkernkomplexen und bei entsprechenden Zweikernkomplexen mit gewinkelter Brücke (wie etwa bei der Hydroxo-Verbindung Fig. 3) nicht auftreten. Solche Mechanismen ergeben sich, wenn Übergänge nach den Orbitalen a_{2u}^* und e_u^* betrachtet werden, deren Elektronen über das Molekül $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ durch σ - bzw. π -Antibindungen delokalisiert sind. Solche Orbitalzustände sind für Einkernkomplexe nicht denkbar, bei Zweikernkomplexen können sie nur auftreten, wenn die Resonanz der Elektronen über den Brückenliganden hinweg verläuft. Dies ist offensichtlich bei linearen Sauerstoffbrücken in hohem Maße der Fall. Die Bande zwischen 350–400 $\text{m}\mu$, die eine ausgeprägte Schwingungsstruktur von der Sequenz 1,4 kK enthält, ist danach auf den Übergang eines d -Elektrons (b_{1u} , b_{2g}) in den a_{2u}^* Molekülorbitalzustand zurückzuführen. Die auffallende Schärfe der Schwingungsstruktur kommt dadurch zustande, daß der Übergang von einem streng lokalisierten Orbital (d), welcher kaum durch Schwingungseffekte in der $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ Gruppierung beeinflusst ist, zu einem weitgehend delokalisierten σ -Orbitalzustand verläuft, dessen Energie infolge der endlichen Elektronendichte am Orte der Kerne (σ -Dichte) besonders stark durch Schwingungsbewegungen des Kerngerüsts beeinflusst wird. Die kurzwelligere Bande bei 31,4 kK ist demzufolge einem Übergang vom nächst tieferen besetzten Orbital e_g zum gleichen

Tabelle. Zuordnung der Banden im Spektrum von $\text{Cr}_2\text{O}(\text{NH}_3)_{10}^{4+}$

Band-Maxima in kK (ϵ) ^a	Orbitalübergänge	Termzuordnungen
16.5(150)	$b_{2g}, b_{1u}(d) \rightarrow a_{1g}^*$	${}^3A_{2u} \rightarrow {}^3B_{1u}, {}^3B_{2g}$
21.5(70)	$\rightarrow b_{1g}, b_{2u}(d)$	$\rightarrow {}^3A_{1u}, {}^3A_{2g}$
25.6(560)	$\rightarrow a_{2u}^*$	$\rightarrow {}^3B_{2g}, {}^3B_{1u}$
+ Schwing.-Struktur		
31.4(670)	$e_g \rightarrow a_{2u}^*$	$\rightarrow {}^3E_u$

^a 1 kK = 1000 cm⁻¹; ϵ : molarer dekadischer Extinktionskoeffizient.

Zustand a_{2u}^* zuzuordnen. Da beide Orbitale, wenn auch in verschiedenem Maße, delokalisierten Elektronenzuständen entsprechen, ist in der zugehörigen Bande keine Schwingungsstruktur mehr sichtbar. Die Schärfe der Banden ergibt sich bei diesem Elektronenübergangsmechanismus unter anderem aus der Starrheit des M–O–M-Kerngerüsts, die auf Grund der starken π -Bindungseffekte zustande kommt, so daß Deformationsschwingungen nur bei höheren Frequenzen vorkommen können.

Die vorgeschlagenen Orbital- und Termzuordnungen sind in der Tabelle zusammengestellt. Das Orbitalschema in Fig. 2 läßt neben der besprochenen Zuordnung noch andere Deutungen für die intensiven Banden zu, die zwar denkbar sind, aber angesichts des vorliegenden Erfahrungsmaterials weniger in Betracht kommen. Etwa wäre ein Elektronenüberführungsprozeß vom stark elektronegativen Sauerstoff zu den positiven Metallionen energetisch aus elektrostatischen Überlegungen möglich. Dieser Vorgang würde im Rahmen der MO-Theorie einem Übergang $e_u \rightarrow b_{2g}, b_{1u}$ entsprechen, also von einem stark delokalisierten Molekülorbital in ein leeres d -Orbital am Metall. Diese Zuordnung würde bei normalen Temperaturen jedoch nicht das Auftreten einer Schwingungsstruktur erklären. Tatsächlich sind bisher bei Ladungsübergangsbändern unter Normalbedingungen keine solch ausgeprägten Schwingungsstrukturen, wie sie hier vorliegen, beobachtet worden. Außerdem ist die gemessene Intensität für einen Ladungsüberführungsprozeß viel zu niedrig. Das Auftreten solch typischer Banden ist besser durch einen völlig anderen Übergangsmechanismus erklärbar, wie er oben vorgeschlagen wurde.

Für eine analoge Wolframverbindung, $\text{K}_4[\text{Cl}_5\text{WOWCl}_5]$, wurde kürzlich eine gewinkelte Sauerstoffbrücke vorgeschlagen [23]. Tatsächlich ist der für diesen Komplex beobachtete Paramagnetismus mit Hilfe des vorliegenden MO-Schemas nur durch ein Abweichen von der linearen Struktur erklärbar. Durch die C_{2v} -Symmetriekomponente spalten die höchsten besetzten Orbitale e_g und e_g^* weiter auf, über deren Komponenten die vier d -Elektronen zu verteilen sind. Eine in der gleichen Arbeit vorgeschlagene asymmetrische Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls kann theoretisch jedoch nicht begründet werden. Im Rahmen des vorliegenden Modells erklärt sich die im sichtbaren Bereich auftretende intensive Bande aus einem Ladungsübergangsprozeß vom Sauerstoffatom zu den d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen der Wolframatome, die in gewinkelten Molekülen wegen der verminderten Resonanz weniger stark destabilisiert sind.

Herrn Prof. Dr. Hans-Ludwig Schläfer, der das Thema dieser Arbeit anregte, danke ich an dieser Stelle nochmals herzlich für viele wertvolle Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sei für die Bereitstellung finanzieller Mittel gedankt.

Literatur

1. Schmidtke, H.-H.: Chem. Physics Letters **4**, 451 (1969).
2. Jørgensen, C. K., Pappalardo, R., Schmidtke, H.-H.: J. chem. Physics **39**, 1422 (1963).
3. Schäffer, C. E., Jørgensen, C. K.: Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Mat. Fys. Medd. **34**, Nr. 13 (1965).
4. Kuse, D., Jørgensen, C. K.: Chem. Physics Letters **1**, 314 (1967).
5. Dunitz, J. D., Orgel, L. E.: J. chem. Soc. (London) **1953**, 2594.
6. Jezowska-Trzebiatowska, B., Wojciechowski, W.: J. inorg. nucl. Chem. **25**, 1477 (1963).
7. Schäffer, C. E.: J. inorg. nucl. Chem. **8**, 149 (1958).
8. Schwarzenbach, G., Magyar, B.: Helv. chim. Acta **45**, 1425 (1962).
9. Schmidtke, H.-H.: Z. Naturforsch. **19a**, 1502 (1964).
10. Schäffer, C. E., Jørgensen, C. K.: Molecular Physics **9**, 401 (1965).
11. Perkins, W. G., Crosby, G. A.: J. chem. Physics **42**, 407 (1965).
12. Schäffer, C. E.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **4**, 166 (1966).
13. — Structure and bonding **5**, 68 (1968).
14. Wolfsberg, M., Helmholz, L.: J. chem. Physics **20**, 837 (1952).
15. Hewkin, J. O., Griffith, W. P.: J. chem. Soc. (London) **1966**, 472.
16. Jezowska-Trzebiatowska, B.: Coord. Chem. Rev. **3**, 255 (1968).
17. Mathieson, A. M., Mellor, D. P., Stephenson, N. C.: Acta crystallogr. **5**, 185 (1952).
18. Morrow, J. C.: Acta crystallogr. **15**, 851 (1962).
19. Wilmarth, W. K., Graff, H., Gustin, S. T.: J. Amer. chem. Soc. **78**, 2683 (1956).
20. Earnshaw, A., Lewis, J.: J. chem. Soc. (London) **1961**, 396.
21. Jezowska-Trzebiatowska, B., Wojciechowski, W.: In: Theory and structure of complex compounds, Symposium Wrocław, 375 (1962).
22. Jørgensen, C. K.: Advances chem. Physics **5**, 33 (1963).
23. König, E.: Inorg. Chem. **8**, 1278 (1969).

Priv.-Doz. Dr. H.-H. Schmidtke
Institut für Physikalische Chemie
der Universität
BRD-6000 Frankfurt am Main, Deutschland
Robert-Mayer-Str. 11