

Zur paramagnetischen Elektronenresonanz metallorganischer Sandwich-Verbindungen, Teil I

MANFRED NUSSBAUM * und JÜRGEN VOITLÄNDER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München **

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1411–1416 [1965]; eingegangen am 5. Februar 1965)

After a short treatment of the ionic model of ROBERTSON and McCONNELL, two methods for the calculation of the coefficients of the spin Hamiltonian are given and discussed in connection with HUNDS rule and the magnitude of the effective total spin S . In addition, the dependence of the effective magnetic moment on those coefficients is shown. A quantitative calculation of the energy levels, wave functions and magnetic resonance properties of $V(C_5H_5)_2$, the latter being in good agreement with the experiments of McCONNELL, concludes this section.

In Part II the magnetic-resonance behaviour of $Ni(C_5H_5)_2$ and $Co(C_5H_5)_2$ is investigated theoretically under various assumptions and as far as possible compared with experiment.

Die Metallocyclopentadienyle gehören zur Gruppe der Sandwich-Verbindungen mit der Summenformel $Me(C_5H_5)_2$, abgekürzt $MeCp_2$. Bei ihnen befindet sich das zur ersten Gruppe der Übergangsmetalle gehörige Metallion Me^{2+} zwischen 2 planparallelen Fünfringen, die gegeneinander um den Winkel $2\pi/10$ verdreht erscheinen (Abb. 1). Ihre Symmetriegruppe ist hiernach D_{5d} . Ihr bekanntester Vertreter ist das diamagnetische Ferrocen $FeCp_2$.

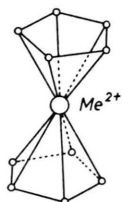


Abb. 1. Geometrie der $Me(C_5H_5)_2$ -Moleküle.

Mit den Bindungsverhältnissen haben sich viele Autoren beschäftigt. Ionische Modelle wurden von LIEHR und BALLHAUSEN¹, sowie von MATSEN², kovalente Modelle von MOFFITT³, von DUNITZ und ORGEL⁴ und von RUCH⁵ diskutiert. Quantitative Berechnungen haben insbesondere SHUSTOROVICH und DYATKINA^{6–8}, DAHL und BALLHAUSEN⁹, sowie HÖFFLINGER und VOITLÄNDER^{10–12} angestellt.

* Teil einer Dissertation, München 1964.

** 8 München 2, Sophienstraße 11.

¹ A. D. LIEHR u. C. J. BALLHAUSEN, Acta Chem. Scand. **11**, 207 [1957].

² F. A. MATSEN, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2023 [1959].

³ W. MOFFITT, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3386 [1954].

⁴ J. D. DUNITZ u. L. E. ORGEL, J. Chem. Phys. **23**, 954 [1955].

⁵ E. RUCH, Rec. Trav. Chim. **75**, 638 [1956].

⁶ E. M. SHUSTOROVICH u. M. E. DYATKINA, Dokl. Akad. Nauk SSSR **128**, 1234 [1959].

⁷ E. M. SHUSTOROVICH u. M. E. DYATKINA, Dokl. Akad. Nauk SSSR **131**, 113 [1960].

Eine Theorie der magnetischen Resonanzeigenschaften ist im Anschluß an eine Behandlung der beiden Modellarten jedoch erstmalig von ROBERTSON und McCONNELL¹³ gegeben worden. Diese Theorie für die Verbindungen VCp_2 , $NiCp_2$ und $CoCp_2$ weiter auszubauen und zu quantitativen Aussagen zu verschärfen, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit. Wegen verschiedener mathematischer und experimenteller Einzelheiten muß dabei auf¹⁴ verwiesen werden.

I. Die Aufspaltung der 3d-Niveaus im kristall-elektrischen Feld der Liganden

Ausgangspunkt aller folgenden Rechnungen ist das ionische Modell. Wie in¹³ gezeigt wird, kann das von den Liganden herrührende kristallelektrische Feld der Symmetrie D_{5d} in Strenge durch ein zylindersymmetrisches Feld der Symmetrie $D_{\infty h}$ ersetzt werden, das von 2 Ringladungen erzeugt wird. Die 3d-Orbitale „sehen“ nur ein zylinderförmiges Potential und keine den Fünfringen entsprechende polygonale Struktur.

Die Wirkung des axialen Ligandenfeldes auf die ursprünglich entarteten 3d-Funktionen ist in Abb. 1

⁸ E. M. SHUSTOROVICH u. M. E. DYATKINA, Dokl. Akad. Nauk SSSR **133**, 141 [1960].

⁹ J. P. DAHL u. C. J. BALLHAUSEN, Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-Fys. Medd. **33**, 5 [1961].

¹⁰ B. HÖFFLINGER u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforschg. **18 a**, 1065 [1963].

¹¹ B. HÖFFLINGER u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforschg. **18 a**, 1074 [1963].

¹² B. HÖFFLINGER u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforschg. **18 a**, 1185 [1963].

¹³ R. E. ROBERTSON u. H. M. McCONNELL, J. Phys. Chem. **64**, 70 [1960].

¹⁴ M. NUSSBAUM, Dissertation, Universität München 1964.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

von ¹³ für das Intervall $1,3 \text{ \AA} < R < 2,3 \text{ \AA}$ dargestellt, wobei R den Abstand der Ladungsringe vom Ursprung bedeutet. Für 3 diskrete R -Werte erhält man hieraus die in Abb. 2 a – c wiedergegebenen Niveaueinordnungen.

Diese Anordnungen erklären qualitativ die Beobachtungen auf der magnetischen Waage, wonach 3 einander eng benachbarte Orbitale weit unterhalb der beiden übrigen liegen müssen. Sie bilden gewissermaßen eine Unterschale, innerhalb der die HUNDSche Regel gilt. Erst wenn diese ($d_0, d_{\pm 2}$)-Unterschale gefüllt ist ($d^6, S = 0$), können auch die beiden oberen Orbitale besetzt werden.

Wie SCHRAML¹⁵ inzwischen zeigen konnte, ist die Aufspaltung der Niveaus in Fig. 1 von ¹³ etwa um den Faktor 8 zu groß angegeben. Eine Neuberechnung mit HARTREE-FOCK-Funktionen¹⁶ für Mn^{2+} zeigt Abb. 3. Um den Einfluß des Metallions abschätzen zu können, wurden außerdem die Aufspaltungen für V^{2+} und Ni^{2+} mit HARTREE-FOCK-Funktionen nach RICHARDSON¹⁷ berechnet, welche denen nach WATSON¹⁸ ähnlich sind, jedoch einfacher gewonnen werden können. Sie sind in Abb. 4 und 5 dargestellt. Man erkennt deutlich, daß die gegenüber Vanadium größere Kernladung des Nickels eine stärkere Kontraktion der Orbitale bewirkt, was sich in einer geringeren Empfindlichkeit gegenüber dem elektrostatischen Feld der Liganden ausdrückt. Dieser Ionenunterschied wird noch größer, wenn man mit SLATER-Funktionen¹⁹ rechnet, welche räumlich ausgedehnter sind (Abb. 6 und 7).

Die korrekteste Berechnung ist sicher diejenige von Abb. 4 und 5. Die Aufspaltungen sind jedoch so klein, daß die daraus ableitbaren magnetischen Momente und Resonanzeigenschaften in krassem Widerspruch zum Experiment stehen. Die HUNDSche Regel würde dann innerhalb aller Orbitale gelten und z. B. zu einem paramagnetischen Ferrocen (FeCp_2) führen. Auch die nicht eindeutige Interpretation der UV-Spektren^{20, 21} erfordert Aufspaltungen, die mindestens denjenigen von Abb. 2 a – c entsprechen. Da

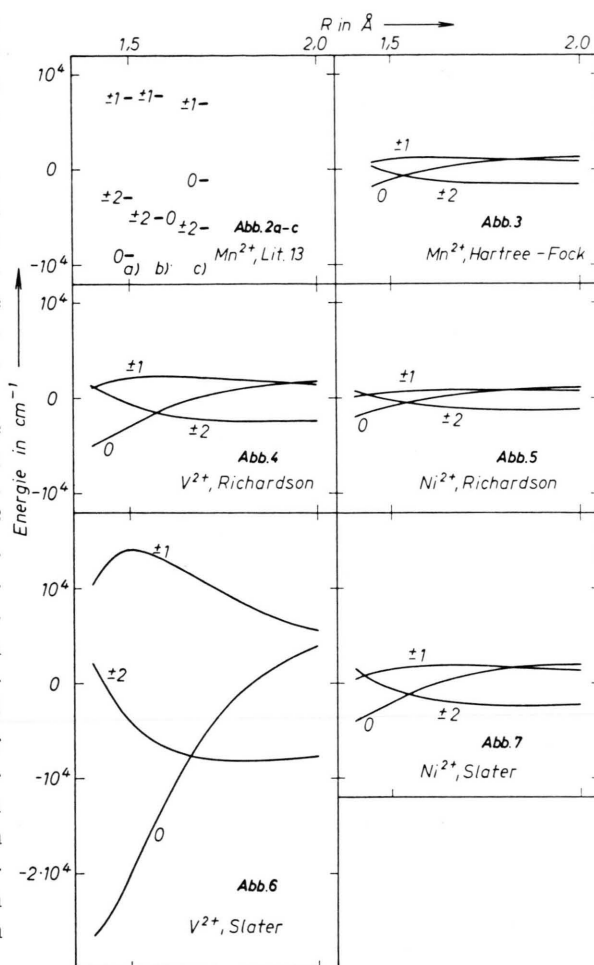


Abb. 2–7. Aufspaltung der 3d-Niveaus eines Elektrons für verschiedene Radialfunktionen.

Abb. 2 a – c bei VCp_2 zu einer Nullfeldaufspaltungskonstanten D führt, welche in bester Übereinstimmung mit dem Experiment ist, soll sie für quantitative Rechnungen als Eielektronen-Niveauschema zugrunde gelegt werden. Man erkennt jedoch, daß eine rein ionogene Betrachtungsweise nicht mehr möglich ist, die Aufspaltungen vielmehr überwiegend ko-

¹⁵ J. SCHRAML, Diplomarbeit, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München 1965.

¹⁶ D. R. HARTREE, The Calculation of Atomic Structures, John Wiley and Sons, Inc., New York 1957.

¹⁷ J. W. RICHARDSON, R. R. POWELL u. W. C. NIEUWPOORT, J. Chem. Phys. **38**, 796 [1963].

¹⁸ R. E. WATSON, Iron Series HARTREE-FOCK Calculations, Technical Report No. 12, Solid State and Molecular Theory Group, MIT 1959.

¹⁹ H. EYRING, J. WALTER u. G. E. KIMBALL, Quantum Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., New York 1954.

²⁰ T. S. PIPER u. R. L. CARLIN, J. Chem. Phys. **33**, 1208 [1960].

²¹ D. A. LEVY u. L. E. ORGEL, The Electronic Spectra of Sandwich Molecules, Cambridge University Chemical Laboratory, Dec. 1963, unveröffentlicht. Diese sehr interessante Arbeit verwendet die Methode des starken Ligandenfeldes unter Berücksichtigung der Korrelations- und Konfigurationswechselwirkung. Freundlicherweise wurde uns durch Herrn Dr. L. E. ORGEL Ende 1964 eine Kopie dieser Arbeit zugesandt.

valent verstanden werden müssen. Das bedeutet, daß an Stelle von $3d_{\pm 1}$ die antibindenden Orbitale $3d'_{\pm 1}$ treten, die sich in den Resonanzeigenschaften durch Normierungsfaktoren $N^2 < 1$ bemerkbar machen. Dagegen kann die vom Zylinderpotential bewirkte Hybridisierung von $3d_0$ und $4s$, wegen ihrer Kleinheit (bei VCp_2 nach ¹³ nur 4,1 oder 7,4%), außer Betracht bleiben, solange man sich nicht für Hyperfeinstrukturspektren interessiert.

II. Die Koeffizienten des Spin-Hamilton-Operators

Aufgabe einer Theorie der magnetischen Resonanz ist die Bestimmung der Koeffizienten dieses Operators. Er lautet für ein axialsymmetrisches Molekül:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \beta [g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + g_{\parallel} H_z S_z] \\ & + D [S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] \\ & + B_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + B_{\parallel} S_z I_z \end{aligned} \quad (1)$$

und für ein durch JAHN-TELLER-Effekt in x -Richtung verzerrtes Molekül:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \beta [g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z] \\ & + D [S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] + E (S_x^2 - S_y^2) \\ & + B_x S_x I_x + B_y S_y I_y + B_z S_z I_z, \end{aligned} \quad (2)$$

hierbei bedeutet β das BOHRsche Magneton, S den Elektronen- und I den Kern-Spin.

Entspricht im Grundzustand die Besetzung einer Niveauleiter der HUNDSchen Regel, so erhält man nach ¹³ bei Vernachlässigung der Spin-Spin-Wechselwirkung, die folgenden Beziehungen:

$$g_{\mu} = 2 \left(1 - \frac{\zeta}{2S} A_{\mu} \right), \quad \mu = x, y, z \quad (3)$$

$$D = - \left(\frac{\zeta}{2S} \right)^2 [A_z - \frac{1}{2} (A_x + A_y)], \quad (4)$$

$$E = - \frac{1}{2} \left(\frac{\zeta}{2S} \right)^2 (A_x - A_y). \quad (5)$$

Hierbei sind S der Gesamtspin, ζ die Ein-Elektronen-Spin-Bahn-Kopplungskonstante und

$$A_{\mu} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle n | \sum_k l_{\mu}(k) | 0 \rangle|^2}{E_n - E_0}, \quad (6)$$

k = Nummer des Orbitales in der Determinante. Die Gln. (3) – (6) sind jedoch nur anwendbar,

wenn folgende Voraussetzung gegeben ist:

$$\frac{|\zeta \langle n | \sum_k l_{\mu}(k) | 0 \rangle|}{E_n - E_0} \ll 1. \quad (7)$$

Sowohl der Grundzustand $|0\rangle$ als auch die angeregten Zustände $|n\rangle$ sind bei einem Mehrelektronensystem SLATER-Determinanten oder Summen von SLATER-Determinanten. Ihre Elemente sind entweder nach Elektronen oder nach Orbitalen zu ordnen. Für das Matrixelement eines Einelektronenoperators gelten dabei die Regeln von ¹⁹ (S. 145/46). Die Wirkung verschiedener Einelektronenoperatoren – auch solcher der Hyperfeinstruktur – sind im Anhang von ¹⁴ tabelliert. Dabei wurde kein Gebrauch von der sogenannten CONDON- und SHORTLEY-Konvention (²², S. 19, Fußnote) gemacht, sondern mit den Funktionen von ¹⁹, S. 89, gerechnet.

Rechnet man mit Löchern statt mit Elektronen, so hat man sowohl das Vorzeichen von ζ zu ändern als auch die Niveauleiter zu invertieren. Der Tatsache, daß es sich bei den hier behandelten Verbindungen um ein starkes Ligandenfeld handelt (in Abb. 2 a–c gilt die HUNDSche Regel nicht mehr für die gesamte $3d$ -Schale), trägt Gl. (6) dadurch Rechnung, daß an Stelle von L_{μ} der Operator $\sum_k l_{\mu}(k)$ getreten ist.

Eine Ableitung der Gln. (3) – (6) wurde in ¹⁴ gegeben. Die dabei zugrunde liegende Störungsrechnung findet man bei PRYCE ²³, genauer jedoch bei SLICHTER ²⁴. Überträgt man die dort zu findende Argumentation auf SLATER-Determinanten, so erkennt man, daß eine Gewinnung von Ausdrücken der Form (3) – (6) nur möglich ist, wenn die Spinanteile der Determinanten von ihren Bahnanteilen unabhängig sind und daher als selbständige Größen betrachtet werden können. Das ist aber sicher nur dann der Fall, wenn es sich bei den Zuständen $|n\rangle$ und $|0\rangle$ um Zustände maximaler Multiplizität handelt. Diese Voraussetzung ist beim Niveaubild der Abb. 2 a–c nur für die Konfigurationen d^1 , d^2 , d^3 und d^8 , d^9 gegeben.

Unabhängig vom Erfülltsein der HUNDSchen Regel, aber auf Fälle $S = 1/2$ beschränkt, ist ein von GRIFFITH ²⁵ (S. 430/31) näher begründetes Verfahren, von dem im Falle des CoCp_2 Gebrauch gemacht werden soll:

Man korrigiert die beiden Wellenfunktionen Φ_0 und $\bar{\Phi}_0$ des Spin-Grunddoublets hinsichtlich Spin-Bahn-Kopplung:

$$\Phi = \Phi_0 - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Phi_n | \sum_k \zeta \mathbf{l}(k) \cdot \mathbf{s}(k) | \Phi_0 \rangle}{E_n - E_0} \Phi_n, \quad (8)$$

$$\bar{\Phi} = \bar{\Phi}_0 - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \bar{\Phi}_n | \sum_k \zeta \mathbf{l}(k) \cdot \mathbf{s}(k) | \bar{\Phi}_0 \rangle}{E_n - E_0} \bar{\Phi}_n$$

²² C. J. BALLHAUSEN, Introduction to Ligand Field Theory, McGraw Hill Book Co., New York 1962.

²³ M. H. L. PRYCE, Proc. Phys. Soc., Lond. A **63**, 25 [1950].

²⁴ CH. P. SLICHTER, Principles of Magnetic Resonance, Harper & Row, New York 1963, p. 231–35.

²⁵ J. S. GRIFFITH, The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge University Press, London 1961.

und vergleicht die Matrix des Spin-HAMILTON-Operators (2) in den Spinfunktionen $|+1/2\rangle$ und $|-1/2\rangle$ mit der Matrix des Feldwechselwirkungsoperators

$$\sum_k \beta H_\mu (l_\mu(k) + 2s_\mu(k))$$

innerhalb der korrigierten Funktionen Φ und $\bar{\Phi}$ bezüglich gleicher Koeffizienten von H_μ . Das ergibt Beziehungen wie:

$$\begin{aligned} g_x &= 2 \langle \bar{\Phi} | \sum_k (l_x(k) + 2s_x(k)) | \Phi \rangle, \\ g_y &= \frac{2}{i} \langle \bar{\Phi} | \sum_k (l_y(k) + 2s_y(k)) | \Phi \rangle, \\ g_z &= 2 \langle \bar{\Phi} | \sum_k (l_z(k) + 2s_z(k)) | \Phi \rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Um die Hyperfeinstrukturkoeffizienten B_μ von Gl. (2) zu erhalten, verwendet man nach ²⁵, S. 328, an Stelle des Feldwechselwirkungsoperators den Operator:

$$\begin{aligned} H_m &= P \sum_k [\mathbf{l}(k) \mathbf{i}(k) - \alpha \mathbf{s}(k) \mathbf{i}(k) + \frac{1}{4} \mathbf{a}(k) \mathbf{i}(k)] \\ \text{mit } P &= 2 \gamma \beta \beta_N r^{-3}, \\ \mathbf{a}(k) &= 4 \mathbf{s}(k) - (\mathbf{l}(k) \mathbf{s}(k)) \mathbf{l}(k) \\ &\quad - \mathbf{l}(k) (\mathbf{l}(k) \mathbf{s}(k)) \end{aligned} \quad (10)$$

und vergleicht hinsichtlich der Koeffizienten von $I_\mu = \sum_k i_\mu(k)$, woraus folgt:

$$\begin{aligned} B_x &= 2 P \langle \bar{\Phi} | \sum_k (l_x(k) - \alpha s_x(k) + \frac{1}{4} a_x(k)) | \Phi \rangle, \\ B_y &= \frac{2}{i} P \langle \bar{\Phi} | \sum_k (l_y(k) - \alpha s_y(k) + \frac{1}{4} a_y(k)) | \Phi \rangle, \\ B_z &= 2 P \langle \bar{\Phi} | \sum_k (l_z(k) - \alpha s_z(k) + \frac{1}{4} a_z(k)) | \Phi \rangle. \end{aligned} \quad (11)$$

Voraussetzung beider Methoden ist jedoch, daß der Grundzustand nicht bahnentartet ist. Das ist aber zunächst bei CoCp_2 (d^7) der Fall. Wie dieser Schwierigkeit begegnet werden kann, wird an der entsprechenden Stelle in Teil II gezeigt.

Da die Messung des effektiven magnetischen Momentes μ stets möglich ist, benötigt man noch den Zusammenhang zwischen μ und den Koeffizienten des Spin-HAMILTON-Operators. Für den Operator (1) errechnen sich nach PRYCE ²⁶ ganz bestimmte Ausdrücke für die Suszeptibilitäten $\chi_{||}$ und χ_{\perp} eines Einkristalls. Im Pulver gilt dann

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3} (\chi_{||} + 2 \chi_{\perp}).$$

Setzt man diesen Wert in den Ausdruck

$$\bar{\mu} = \sqrt{3} k T \bar{\chi} / N$$

für das mittlere magnetische Moment ein, so erhält man ohne Diamagnetismus ^{26a}, aber mit induziertem Paramagnetismus $2 A_\mu \beta^2$

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= [2 k T (A_{||} + 2 A_{\perp}) + S(S+1) \frac{1}{3} (g_{||}^2 + 2 g_{\perp}^2) \\ &\quad + \frac{1}{45} S(S+1) (2S-1) (2S+3) (g_{\perp}^2 - g_{||}^2) \frac{D}{k T}]^{1/2} \beta. \end{aligned} \quad (12)$$

(N = LOSCHMIDTSche Zahl, k = BOLTZMANN-Konstante.) Dieser Wert vereinfacht sich für Zimmertemperatur mit ausreichender Genauigkeit zu:

$$\bar{\mu} = \sqrt{2} k T (A_{||} + 2 A_{\perp}) + S(S+1) \frac{1}{3} (g_{||}^2 + 2 g_{\perp}^2) \beta. \quad (13)$$

Voraussetzung für die Gln. (12) und (13) ist jedoch, daß die $2S+1$ Spinzustände eines zutiefst gelegenen Bahnsingulets die einzigen thermisch besetzten Zustände sind. Bei Zimmertemperatur müssen dazu die nächst höheren Bahnzustände mehr als 1500 cm^{-1} entfernt sein. Diese Bedingung ist bei den Problemen d^3 und d^8 , wie man sich an Hand von Abb. 2 a–c überlegen kann, erfüllt, während sie in allen anderen Fällen d^n wahrscheinlich nicht gegeben ist.

III. Die magnetischen Resonanzeigenschaften der Konfiguration

$$(3d)^3, (S=3/2), \text{VCp}_2$$

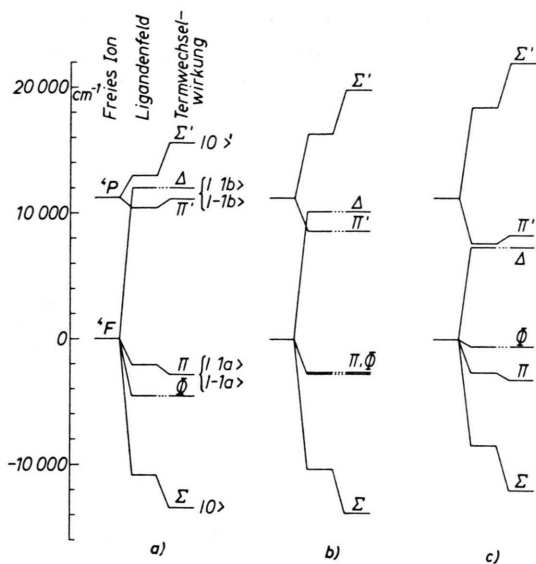
Zur Berechnung der Koeffizienten (3) bis (5) gehen wir nach der Methode des schwachen Ligandenfeldes (²², S. 69–74) vor und berücksichtigen die Tatsache, daß es sich um ein Feld mittlerer Stärke handelt, durch Einbeziehung von Termwechselwirkungen (²², S. 81). Hierdurch wird einem Feld beliebiger Stärke Rechnung getragen. Würde man vom Grenzfalle des starken Ligandenfeldes ausgehen und die Konfigurationswechselwirkung berücksichtigen, so erhielte man das gleiche Ergebnis.

Im freien Ion gehen aus der Konfiguration $3d^3$ durch Elektronenwechselwirkung die Terme 4F , 4P , 2H , 2G , 2F , 2D , 2P hervor. Da unter dem Einfluß des Ligandenfeldes nur der Term 4P mit dem Grundterm 4F kombiniert, können im folgenden die höheren Terme außer Acht gelassen werden. Für den Abstand $Q = (^4P - ^4F)$ wurde der für V^{2+} in ²⁷, Fig. 28, angegebene Wert von $11\,320 \text{ cm}^{-1}$ angenommen.

²⁶ M. H. L. PRYCE, Nuovo Cimento **6**, Suppl. 817 [1957].

^{26a} L. N. MULAY u. M. E. FOX, J. Chem. Phys. **38**, 760 [1963].

²⁷ E. U. CONDON u. G. H. SHORTLEY, The Theory of Atomic Spectra, University Press, Cambridge 1953.

Abb. 8 a-c. Energieniveaus der Konfiguration $d^3(VCp_2)$.

Die Aufspaltungen der Terme im axialen Ligandenfeld sind in Abb. 8 a-c eingezeichnet. Sie ergeben sich aus Abb. 2 a-c mittels der folgenden Diagonalelemente:

$${}^4F_{\Sigma}: \frac{2}{5} (2A + 3C),$$

$${}^4F_{\Pi}: \frac{1}{5} (-B + C),$$

$${}^4F_A: 2B + C,$$

$${}^4F_{\Phi}: A + B + C,$$

$${}^4P_{\Sigma}: \frac{2}{5} (2A + 3B) + Q,$$

$${}^4P_{\Pi}: \frac{1}{5} (B + 4C) + Q,$$

wobei A, B, C die Energien von $d_0, d_{\pm 1}, d_{\pm 2}$ bezeichnen.

Die Berücksichtigung der Termwechselwirkungen der beiden Σ -Niveaus und ebenso der beiden Π -Niveaus erfolgt über die Nichtdiagonalelemente:

$$\Sigma\Sigma': \frac{4}{5} (-B + C) \quad \text{und} \quad \Pi\Pi' = (\sqrt{6}/5) (-A + C).$$

Sie führen zu Termverschiebungen, welche ebenfalls in Abb. 8 a-c eingezeichnet sind.

Zu den einzelnen Niveaus gehören dann die folgenden Wellenfunktionen, welche infolge Berücksichtigung der Wechselwirkungen nicht mehr Eigenfunktionen des Bahnoperators L^2 sind:

$$\Sigma': |0\rangle' = b |2, 0, -2\rangle - a |1, 0, -1\rangle$$

$$\Delta: \begin{cases} |2, 1, -1\rangle \\ |1, -1, -2\rangle \end{cases}$$

$$\Pi': \begin{cases} |1b\rangle = c |2, 1, -2\rangle - e |2, 0, -1\rangle \\ |-1b\rangle = c |2, -1, -2\rangle - e |1, 0, -2\rangle \end{cases}$$

$$\Pi: \begin{cases} |1a\rangle = c |2, 0, -1\rangle + e |2, 1, -2\rangle \\ |-1a\rangle = c |1, 0, -2\rangle + e |2, -1, -2\rangle \end{cases}$$

$$\Phi: \begin{cases} |2, 1, 0\rangle \\ |0, -1, -2\rangle \end{cases} \quad (14)$$

$$\Sigma: |0\rangle = a |2, 0, -2\rangle + b |1, 0, -1\rangle$$

Numerische Werte für $a-e$ enthält Tab. 1.

Obige Funktionen führen nach Gl. (6) auf den A -Tensor:

$$A_x = A_y = A_{\perp} = 2 \left\{ \frac{[a(c + \sqrt{3}/2 e) + b c]^2}{E_{\pm 1a} - E_0} + \frac{[a(e - \sqrt{3}/2 c) + b e]^2}{E_{\pm 1b} - E_0} \right\}, \quad (15)$$

$$A_z = A_{\parallel} = 0.$$

Dieser ergibt mit Gl. (3) - (5) wegen $\zeta > 0$ und $S = 3/2$:

$$g_{\perp} = 2 - \left(\frac{4\zeta}{3} \right) \left\{ \frac{[a(c + \sqrt{3}/2 e) + b c]^2}{E_{\pm 1a} - E_0} + \frac{[a(e - \sqrt{3}/2 c) + b e]^2}{E_{\pm 1b} - E_0} \right\},$$

$$g_{\parallel} = 2, \quad (16)$$

$$D = 2 \left(\frac{\zeta}{3} \right)^2 \left\{ \frac{[a(c + \sqrt{3}/2 e) + b c]^2}{E_{\pm 1a} - E_0} + \frac{[a(e - \sqrt{3}/2 c) + b e]^2}{E_{\pm 1b} - E_0} \right\},$$

$$E = 0.$$

Für die Aufspaltungsbilder der Abb. 8 a-c sind die numerischen Werte in Tab. 1 angegeben, in welcher sich außerdem das nach Gl. (13) hieraus ermittelte magnetische Moment befindet.

Abb.	A cm ⁻¹	B cm ⁻¹	C cm ⁻¹	a	b	c	e	A_{\perp} cm	A_{\parallel} cm	g_{\perp}	g_{\parallel}	D cm ⁻¹	E cm ⁻¹	$\bar{\mu}$ (293 °K)
8a	-9100	7520	-2970	0,9876	0,1569	0,8955	0,4410	0,000481	0	1,960	2,000	0,830	0	3,87 β
8b	-5150	7725	-5150	0,9908	0,1353	0,7746	0,6325	0,000507	0	1,958	2,000	0,845	0	3,87 β
8c	-1150	6825	-6250	0,9910	0,1337	0,6131	0,7900	0,000620	0	1,949	2,000	1,070	0	3,87 β

Tab. 1. VCp_2 .

Zum Vergleich ergibt die Näherung des schwachen Feldes, ohne Termwechselwirkung:

$$A_{\perp} = 6/(^4F_{\Pi} - ^4F_{\Sigma})$$

mit 0,000686 cm, 0,000776 cm, 0,001033 cm für Abb. 8 a–c, und die Näherung des starken Feldes, ohne Elektronenkorrelation und ohne Konfigurationswechselwirkung:

$$A_{\perp} = 2/(B - C) + 3/(B - A)$$

mit 0,000371 cm, 0,000390 cm, 0,000529 cm für Abb. 8 a–c. Wie zu erwarten, nehmen die Werte von Tab. 1 eine Zwischenstellung ein.

Die in Tab. 1 verwendete Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ wurde zu 125 cm^{-1} angenommen. Nach ²⁵, S. 437, sollte sie für ein freies V^{2+} -Ion 167 cm^{-1} betragen. Träfe eine prozentual gleiche Verkleinerung zu, wie sie eine Neuberechnung für das V^{1+} -Ion nach ²⁵, S. 439, ergeben hätte, so wäre $\zeta_{V^{2+}} = 153 \text{ cm}^{-1}$ anzusetzen. Trägt man jedoch der Tatsache Rechnung, daß sich die Elektronen auch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in den Liganden aufhalten (Kovalenzeffekt), so führt das zu $\zeta_{\text{eff}} = k \zeta$ mit einem Erfahrungswert von $k = 0,82$ (²², S. 164–67).

Die Werte von Tab. 1 passen noch gut zum Experiment. Nach ²⁸ ergab die Untersuchung einer benzolischen VCp_2 -Lösung ^{28a}

$$\bar{g} = \frac{1}{3} (g_{\parallel} + 2 g_{\perp}) \approx 2,00.$$

²⁸ H. M. McCONNELL, W. W. PORTERFIELD u. R. E. ROBERTSON, J. Chem. Phys. **30**, 442 [1959].

^{28a} Der zu $D = 0,833 \text{ cm}^{-1}$ passende theoretische Wert wäre $\bar{g} = 1,973$, was beobachtbar sein sollte. Nach B. R. McGARVEY, J. Phys. Chem. **61**, 1232 [1957], ist es überdies sehr

Nach ²⁹ wurde später ebenfalls bei Zimmertemperatur ein mit $FeCp_2$ magnetisch verdünnter Einkristall in den verschiedensten Winkellagen vermessen. Die sehr starke Abhängigkeit der Resonanzfeldstärke von der Orientierung des Kristalls zum Feld erlaubte unter der Annahme, daß $g = 2,00$ sei, eine Bestimmung von $|D|$. Man fand $|2D| = (50 \pm 3) \text{ KMc}$, was gleichbedeutend ist mit $|D| = 0,833 \text{ cm}^{-1}$. Auch stimmt das bei Zimmertemperatur gemessene magnetische Moment einer Pulverprobe $\bar{\mu} = (3,84 \pm 0,04) \beta$ noch mit den Werten von Tab. 1 überein.

Die nicht eindeutige Interpretation der UV-Spektren macht jedoch wahrscheinlich, daß die in Abb. 8 a–c erhaltenen Aufspaltungen zu klein sind. So werden in ²¹ die Absorptionen bei 17 250, 19 600 und 24 350 cm^{-1} den Übergängen $\Sigma \rightarrow \Phi$, Π und Π' zugeordnet. Da in Gl. (15) der erste der beiden Terme bei weitem überwiegt, und sein Nenner $\Pi - \Sigma$ von ca. 11 200 (Abb. 8 b) auf 19 600 cm^{-1} vergrößert würde, entspräche das, bei Vernachlässigung der Veränderungen im Zähler, einer Reduktion des theoretischen D -Wertes auf das 0,57-fache, was jedoch im Widerspruch zum Experiment stünde. Der angenommene Reduktionsfaktor $k = 0,82$ entspricht übrigens einer nur 68-proz. Beteiligung von $d_{\pm 1}$ an $d'_{\pm 1}$, da ein Normierungsfaktor N quadratisch im A -Tensor erscheint, wie eine Zwischenstufe der Ableitung von Gl. (15) erkennen läßt ¹⁴.

erstaunlich, daß bei einem so großen D -Wert überhaupt noch eine Hyperfeinstruktur in Lösung beobachtbar ist.

²⁹ H. H. DEARMAN, W. W. PORTERFIELD u. H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. **34**, 696 [1961].