

Zur paramagnetischen Elektronenresonanz metallorganischer Sandwich-Verbindungen, Teil II

MANFRED NUSSBAUM * und JÜRGEN VOITLÄNDER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München **

(Z. Naturforsch. 20 a, 1417—1424 [1965]; eingegangen am 5. Februar 1965)

On the basis of the ionic model of ROBERTSON and McCONNELL the energy levels and the wave functions of $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ are calculated quantitatively and the magnetic resonance properties derived from them. The results explain the fact that no ESR spectrum of the compound has been observed up till now. The calculations for $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ show that the magnetic resonance effect is strongly dependent on the magnitude of the rhombic distortion (JAHN-TELLER effect) compared to the spin-orbit coupling. The hyperfinestructure spectrum of a magnetic-diluted single crystal is qualitatively explained.

I. Die magnetischen Resonanzeigenschaften der Konfiguration

$(3d)^8$, $(S=1)$, NiCp_2

Die Probleme $(3d)^8$ und $(3d)^3$ sind miteinander eng verwandt. Nach ¹, S. 840—842 und ², S. 64/65, sind in oktaedrischer Umgebung die Aufspaltungsverhältnisse die gleichen bis auf den kleinen Unterschied, der davon herrührt, daß die Differenz $^3P - ^3F$ etwas verschieden von $^4P - ^4F$ ist. Das ist, wie noch kurz gezeigt wird, auch in einem zylindersymmetrischen Ligandenfeld der Fall.

Für das magnetische Resonanzverhalten ist jedoch zu beachten, daß jetzt $S=3/2$ durch $S=1$ zu ersetzen ist und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ nicht nur negatives Vorzeichen erhält, sondern vor allem ihrem Betrage nach 4,24-mal größer ist. Da ζ in die Nullfeldaufspaltungskonstante D quadratisch eingeht, bewirkt das fundamentale Unterschiede in den magnetischen Resonanzeigenschaften zwischen NiCp_2 und VCp_2 , trotz der großen Ähnlichkeit im Niveaubild und der aus ihm abgeleiteten Komponenten des A -Tensors.

Für die Rechnung ist es vorteilhaft, im Lochbild zu arbeiten. Man ersetzt dazu die 8 Elektronen durch 2 Löcher, ändert das Vorzeichen von ζ und invertiert die Einelektronenniveaulatern von Abb. 2 a—c in ³. Das entspricht einer Änderung der Vorzeichen von A , B und C , welche in Teil I definiert sind. Die

Behandlung lehnt sich aufs engste an diejenige von VCp_2 in Teil I an.

Da die COULOMB-Wechselwirkung zwischen positiven Ladungen die gleiche ist wie zwischen negativen, hat man die Terme der Konfiguration $(3d)^2$: 3F , 1D , 3P , 1G , 1S . Unter dem Einfluß des Ligandenfeldes kombinieren nur Terme gleicher Multiplizität, also 3P mit dem Grundterm 3F . Die Funktionen von 3P sind auch die einzigen, welche nach Gl. (6) von Teil I nicht verschwindende Matrixelemente mit den Funktionen des Grundterms bilden können, da auch hierzu gleiche Multiplizität erforderlich ist.

Die Aufspaltungen der Terme im axialen Ligandenfeld werden durch die genau gleichen Diagonal- und Nichtdiagonalelemente beschrieben wie bei VCp_2 , wenn man davon absieht, daß jetzt $Q = ^3P - ^3F$ ist, wofür in ⁴, S. 86 und 437, der Wert $16\,260\text{ cm}^{-1}$ bei dem freien Ion Ni^{2+} angegeben ist. Formal liefern zwar die 2-Teilchenfunktionen bei sämtlichen Elementen gerade das entgegengesetzte Vorzeichen, also z. B. $\frac{2}{5}(-2A - 3C)$ für $^3F_{3/2}$. Da jedoch bei Löchern A , B , C gegenüber Elektronen geändertes Vorzeichen haben, sind es exakt die gleichen Zahlenwerte.

Die Aufspaltung der Terme einschließlich ihrer Verschiebungen durch Termwechselwirkung sind in Abb. 1 a—c festgehalten, welche der Abb. 8 a—c von Teil I sehr ähnlich ist. Der einzige Unterschied rührt von dem nun größeren Zahlenwert für Q her. Die zu den Niveaus gehörenden Wellenfunktionen sind:

* Teil einer Dissertation, München 1964.

** 8 München 2, Sophienstraße 11.

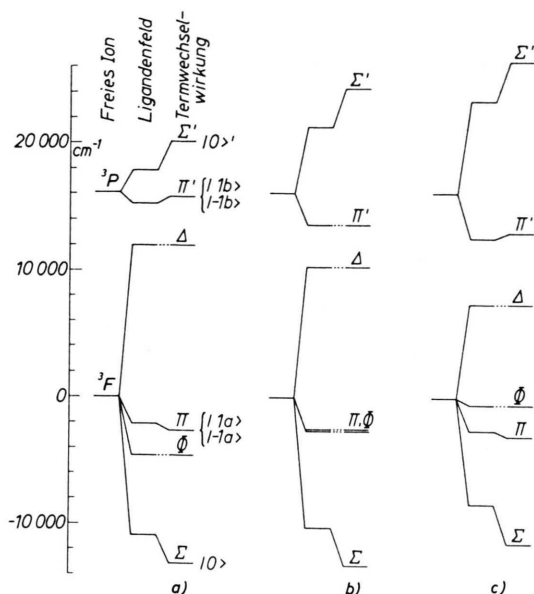
¹ M. H. L. PRYCE, Nuovo Cimento 6, Suppl. 817 [1957].

² G. E. PAKE, Paramagnetic Resonance, W. A. Benjamin, Inc., New York 1962.

³ M. NUSSBAUM u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforsch. 20 a, 1411 [1965]; im folgenden als Teil I bezeichnet.

⁴ J. S. GRIFFITH, The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge University Press, London 1961.



Abb. 1 a-c. Energieniveaus der Konfiguration d^8 (NiCp_2).

$$\begin{aligned} \Sigma': & |0\rangle' = b|1, -1\rangle - a|2, -2\rangle \\ \Delta: & \begin{cases} |2, 0\rangle \\ |0, -2\rangle \end{cases} \\ \Pi': & \begin{cases} |1b\rangle = c|1, 0\rangle - e|2, -1\rangle \\ |-1b\rangle = c|0, -1\rangle - e|1, -2\rangle \end{cases} \\ \Pi: & \begin{cases} |1a\rangle = c|2, -1\rangle + e|1, 0\rangle \\ |-1a\rangle = c|1, -2\rangle + e|0, -1\rangle \end{cases} \\ \Phi: & \begin{cases} |2, 1\rangle \\ |-1, -2\rangle \end{cases} \\ \Sigma: & |0\rangle = a|1, -1\rangle + b|2, -2\rangle \end{aligned}$$

Diese Funktionen ergeben in Gl. (6) von Teil I eingesetzt den gleichen Δ -Tensor wie VCp_2 .

Wegen $\zeta < 0$ und $S = 1$ lauten jedoch die Koeffizienten des Spin-HAMILTON-Operators:

$$\begin{aligned} g_{\perp} &= 2 + 2|\zeta| \left\{ \frac{[a(c + \sqrt{3/2}e) + bc]^2}{E_{\pm 1a} - E_0} + \frac{[a(e - \sqrt{3/2}c) + be]^2}{E_{\pm 1b} - E_0} \right\}, \\ g_{\parallel} &= 2, \\ D &= \left(\frac{\zeta^2}{2} \right) \left\{ \frac{[a(c + \sqrt{3/2}e) + bc]^2}{E_{\pm 1a} - E_0} + \frac{[a(e - \sqrt{3/2}c) + be]^2}{E_{\pm 1b} - E_0} \right\}, \\ E &= 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Die Größen a, b, c, e wären dieselben wie bei VCp_2 , wenn nicht $(^3P - ^3F) > (^4P - ^4F)$ wäre. Die Unterschiede sind jedoch gering. Alle interessierenden numerischen Werte befinden sich in Tab. 1. Vergleicht man sie mit Tab. 1 von Teil I, so erkennt man die bedeutenden Unterschiede in den Resonanzeigenschaften. Dabei wurde $|\zeta| = 529 \text{ cm}^{-1}$ angenommen. Diesen Wert erhält man aus 649 cm^{-1} für das freie Ni^{2+} -Ion (⁴, S. 437), wenn man den gleichen Reduktionsfaktor wie bei VCp_2 verwendet.

Experimentell bekannt ist bis jetzt nur das magnetische Moment mit $\bar{\mu} = 2,86 \pm 0,11 \beta$ (⁵, Tab. 1). Es weicht erstaunlich wenig vom Nur-Spin-Wert 2,83 ab und ist mit denjenigen von Tab. 1 nicht zu vereinbaren. Die Heranziehung der UV-Spektren vermag die Diskrepanz zwischen $\bar{\mu}_{\text{theor.}}$ und $\bar{\mu}_{\text{exp.}}$ zwar zu verkleinern, aber nicht ganz aufzuheben. PIPER und CARLIN⁶ ordnen die Absorptionen bei 14 500, 29 000, 36 000 cm^{-1} den Übergängen $\Sigma \rightarrow (\Phi, \Pi), \Delta, \Pi'$ zu, LEVY und ORGEL⁷ dagegen identifizieren diejenigen bei 14 500, 17 600, 22 750 cm^{-1} mit $\Sigma \rightarrow \Phi, \Pi, \Pi'$. $E_{\pm 1a} - E_0$ wäre also von 10 780 cm^{-1} (Abb. 1 b) auf 14 500 bzw. 17 600 cm^{-1} zu vergrößern. Das würde in derselben groben Abschätzung wie bei VCp_2 eine Verkleinerung der Klammerausdrücke in Gl. (1) auf das 0,74- bzw. 0,61-fache bedeuten, wodurch $\bar{\mu}$ auf 3,07 β bzw. 3,03 β erniedrigt würde, was jedoch immer noch viel zu groß ist. Zu bedenken ist außerdem, daß dieselbe Maßnahme bei VCp_2 zu einem zu kleinen D -Wert geführt hat. — Das bei VCp_2 experimentell gefundene D von 0,83 cm^{-1} legt somit für NiCp_2 eine so große Anisotropie nahe, daß sie im Widerspruch zu den Messungen auf der magnetischen Waage steht, worauf eigens hingewiesen sei.

Abb.	a	b	c	e	A_{\perp} cm	A_{\parallel} cm	g_{\perp}	g_{\parallel}	D cm^{-1}	E cm^{-1}	μ 293 °K
1a	0,9801	0,1988	0,8682	0,4962	0,000512	0	2,271	2,000	35,8	0	3,157 β
1b	0,9846	0,1748	0,7746	0,6325	0,000513	0	2,272	2,000	35,9	0	3,157 β
1c	0,9849	0,1729	0,6650	0,7469	0,000656	0	2,347	2,000	45,9	0	3,246 β

Tab. 1. NiCp_2 .

⁵ R. E. ROBERTSON u. H. M. MCCONNELL, J. Phys. Chem. **64**, 70 [1960].

⁶ T. S. PIPER u. R. L. CARLIN, J. Chem. Phys. **33**, 1208 [1960].

⁷ D. A. LEVY u. L. E. ORGEL, The Electronic Spectra of Sandwich Molecules, Cambridge University Chemical Laboratory, Dec. 1963, unveröffentlicht. Private Zusendung durch Herrn Dr. L. E. ORGEL.

Schlußfolgerungen für das Elektronenresonanz-experiment

Die ungewöhnlich große Nullfeldaufspaltungskonstante von mehr als 18 cm^{-1} dürfte die Ursache dafür sein, daß bisher kein ESR-Spektrum von NiCp_2 gefunden werden konnte:

a) Die Verhältnisse beim Einkristall:

Von ZVEREV und PROKHOROV⁸ ist ein Fall mit $D = 7 \text{ cm}^{-1}$ bereits eingehend studiert worden. Es handelt sich dort um ein V^{3+} -Ion ($S=1$) in einem trigonal verzerrten kubischen Ligandenfeld, dessen 3-fach spin-entarteter Grundzustand durch Spin-Bahn-Kopplung die genannte Nullfeldaufspaltung erfährt.

Die Aufspaltung wird durch den Operator

$$\mathcal{H} = D S_z^2 + g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + E(S_x^2 - S_y^2)$$

beschrieben. Unter der Voraussetzung

$$D \gg (g_{\parallel} \beta H, g_{\perp} \beta H) \quad \text{und} \quad E \ll g_{\parallel} \beta H \cos \Theta$$

mit Θ als Winkel zwischen der molekularen z -Achse und dem Feld H , kann das Problem noch als rotations-symmetrisch angesehen werden ($\Phi = 0^\circ$). Die Eigenwerte und Eigenvektoren sind in⁸ angegeben. Abb. 2 gibt die Verhältnisse für $\Theta = 0^\circ$ qualitativ wieder. Die

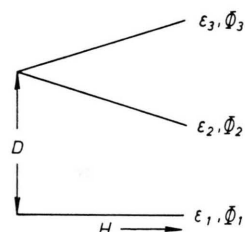


Abb. 2. Durch Spin-Bahn-Kopplung und Magnetfeld ($H \parallel z$) bewirkte Aufhebung der Spin-Entartung des Grundzustandes Σ von Abb. 1 a–c.

in der ESR üblichen Magnetfelder erlauben nur den Übergang $\varepsilon_2 \rightarrow \varepsilon_3$. Für seine Resonanzfeldstärke gilt innerhalb obiger Bedingungen die einfache Beziehung:

$$H = \frac{h\nu}{2 g_{\parallel} \beta \cos \Theta} = \frac{H_R}{2 \cos \Theta}, \quad (2)$$

wenn H_R die Resonanzfeldstärke eines Radikals wie DPPH bedeutet und $g_{\parallel} = 2,00$ gesetzt wird. Für die Winkel $\Theta = 0^\circ, 60^\circ, 75^\circ$ wäre hiernach die Resonanz bei $H_R/2, H_R$ und $2 H_R$ zu erwarten. Die relative Übergangswahrscheinlichkeit

$$W = |\langle \Phi_3 | \mathbf{h} \cdot \mathbf{S} | \Phi_2 \rangle|^2$$

mit \mathbf{h} als Einheitsvektor in Richtung des HF-magnetischen Feldes \mathbf{H}_1 , besteht aus den Matrixelementen:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_3 | S_x | \Phi_2 \rangle &= (g_{\perp} \beta H \sin \Theta) / D, \\ \langle \Phi_3 | S_y | \Phi_2 \rangle &= -i(g_{\perp} \beta H \sin \Theta) / D \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{und} \quad \langle \Phi_3 | S_z | \Phi_2 \rangle = -E / (g_{\parallel} \beta H \cos \Theta).$$

Für die Intensität war in⁸ überwiegend E verantwortlich. D wurde aus ihrer Temperaturabhängigkeit bestimmt. Die Linie dürfte jedoch bei NiCp_2 viel schwächer sein als in⁸: a) NiCp_2 ist extrem weit von einer Bahnentartung des Grundzustandes entfernt, weshalb eine spontane rhombische Verzerrung (JAHN-TELLER-Effekt) nicht zu erwarten ist. b) D ist etwa 3-mal größer. c) Im Gegensatz zu⁸ kann nicht im Temperatur-optimum von $T \approx D/k \approx 26^\circ \text{K}$ gearbeitet werden, weil die Kristalle bei Abkühlung unter ca. 163°K im allgemeinen zerspringen⁹.

b) Die Verhältnisse in Pulvern und Gläsern

Da bei einem Einkristall die Resonanzfeldstärke für Magnetfelder parallel seiner Achsen stationär ist, tritt in Pulvern gerade bei diesen Feldstärkewerten erhöhte Absorption auf. Aus statistischen Gründen ist bei axialen Molekülen die Zahl der in Resonanz befindlichen für $H \perp z$ viel größer als für $H \parallel z$. Außerdem ist für letztere die Übergangswahrscheinlichkeit proportional $[E / (g_{\parallel} \beta H)]^2$. Die einzige im zugänglichen Feldbereich liegende Resonanz, die bei $H_R/2$, welche in π -Polarisation ($H_1 \parallel H$) erscheinen müßte, gehört zu dieser Kategorie. Sie ist daher gewiß unbeobachtbar. Die nächst höher gelegene Resonanz erfordert σ -Polarisation ($H_1 \perp H$) und errechnet sich aus

$$g_{\perp} \beta H = \sqrt{D \delta + \delta^2} \quad \text{mit} \quad \delta = h\nu.$$

Sie entsteht durch $H \perp z$ und ist daher aus statistischen Gründen stark. Außerdem ist ihre Übergangswahrscheinlichkeit nahezu 1. Sie sollte im X-Band ($\delta = 0,33 \text{ cm}^{-1}$) für $D = 18 \text{ cm}^{-1}$ bei 24 800 Gauß und für $D = 36 \text{ cm}^{-1}$ bei 35 000 Gauß erscheinen, ist also z. Zt. nicht zugänglich.

c) Bisherige Resonanzversuche

Durch Cosublimation gewonnene magnetisch verdünnte Einkristalle wurden im X- und Q-Band bei Zimmertemperatur in σ - und π -Polarisation ohne Erfolg untersucht. Dasselbe gilt für Pulverproben bei 77°K und 4°K , sowie für benzolische Lösungen^{9a} von 293°K und 77°K .

II. Die magnetischen Resonanzeigenschaften der Konfiguration

$$(3d)^7, (S=1/2), \text{CoCp}_2$$

Mit 6 Elektronen ist die $(d_0, d_{\pm 2})$ -Unterschale in Abb. 2 a–c von Teil I gefüllt. Die Verbindung

⁸ G. M. ZVEREV u. A. M. PROKHOROV, Soviet Phys.-JETP **11**, 330 [1960].

⁹ J. W. EDWARDS, G. L. KINGTON u. R. M. MASON, Trans. Faraday Soc. **56**, 660 [1960].

^{9a} Man vergleiche hierzu B. R. MCGARVEY, J. Phys. Chem. **61**, 1232 [1957], wo gezeigt wird, daß Anisotropien dieser Größe ($D \approx 30 \text{ cm}^{-1}$) in Lösungen nicht mehr durch Molekularbewegungen ausgemittelt werden können und deshalb ein ähnliches Verhalten wie in Pulvern und Gläsern zu erwarten ist.

Ferrocen ist diamagnetisch. Das 7. Elektron muß in $d_{\pm 1}$ untergebracht werden und führt zu $S=1/2$. Da die HUNDSche Regel jedoch nicht mehr erfüllt ist, muß das Verfahren Gl. (8) – (11) von Teil I angewendet werden. Die Hyperfeinstruktur muß wegen des Spinnoments $I=7/2$ des Co-Kerns berücksichtigt werden.

Die folgenden Rechnungen entsprechen dem Fall eines starken Ligandenfeldes, jedoch ohne Berücksichtigung der Elektronenkorrelation und möglicher Konfigurationswechselwirkungen. Es werden 2 Möglichkeiten der Besetzung untersucht:

1. Das 7. Elektron befinde sich in $d_{\pm 1}$:

Dieses Niveau ist bahnentartet. Die Entartung kann jedoch durch eine rhombische Verzerrung der axialen Symmetrie (JAHN–TELLER-Effekt) aufgehoben werden. Stellt man sie durch den Operator

$$R = V(l_x^2 - l_y^2) \quad \text{mit} \quad V < 0$$

dar, so entspricht das einer Stauchung der Ladungsringe in x -Richtung, wodurch das Zusatzpotential $U(x^2 - y^2)$ mit $U < 0$ entsteht. Die Auswirkung dieser Verzerrung auf die Einelektronenniveaus von Abb. 2 a, c von Teil I gibt Abb. 3 a, c wieder. Wie man sieht, ist die Aufspaltung im $d_{\pm 1}$ -Niveau mit $\Delta = 6|V|$ am größten und in beiden Abbildungen gleich. Das 7. Elektron befindet sich somit stets in $|xz\rangle$. Das energetisch eng benachbarte $|yz\rangle$ hat aber einen weitaus größeren Einfluß auf die magnetische Resonanz als die tief gelegenen Orbitale der Unterschale. Es soll daher die Orbital-Mischung in dieser Unterschale, die sogar erheblich ist, nicht explizit berücksichtigt werden. Sie würde sich durch zusätzliche Koeffizienten < 1 in den g -Faktoren bemerkbar machen. Wir unterscheiden 3 Fälle (a, b, c):

$$\begin{array}{l} B-3V \text{ ————— } |yz\rangle \\ B+3V \text{ ————— } |xz\rangle \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C + \frac{12V^2}{C-A} \text{ ————— } |x^2-y^2\rangle + \frac{2\sqrt{3}V}{C-A} |z^2\rangle \\ C \text{ ————— } |xy\rangle \end{array}$$

$$A - \frac{12V^2}{C-A} \text{ ————— } |z^2\rangle - \frac{2\sqrt{3}V}{C-A} |x^2-y^2\rangle$$

a) Rhombische Verzerrung Δ groß gegenüber Spin-Bahn-Kopplung ζ :

Im Elektronenbild lautet das Grunddublett:

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= |x^2-y^2, \overline{x^2-y^2}, xy, \overline{xy}, z^2, \overline{z^2}, xz\rangle, \\ \bar{\Phi}_0 &= |x^2-y^2, x^2-\overline{y^2}, xy, \overline{xy}, z^2, \overline{z^2}, xz\rangle. \end{aligned} \quad (4)$$

Durch Spin-Bahn-Kopplung können Φ_0 folgende nach Orbitalen geordnete Funktionen zugemischt werden:

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= |x^2-y^2, xy, \overline{xy}, z^2, \overline{z^2}, xz, \overline{xz}\rangle, \\ \Phi_2 &= |x^2-y^2, xy, \overline{xy}, z^2, \overline{z^2}, xz, yz\rangle, \\ \Phi_3 &= |x^2-y^2, xy, \overline{xy}, z^2, \overline{z^2}, xz, yz\rangle, \\ \Phi_4 &= |x^2-y^2, \overline{x^2-y^2}, xy, z^2, \overline{z^2}, xz, \overline{xz}\rangle, \\ \Phi_5 &= |x^2-y^2, \overline{x^2-y^2}, xy, z^2, \overline{z^2}, xz, yz\rangle, \\ \Phi_6 &= |x^2-y^2, \overline{x^2-y^2}, xy, z^2, \overline{z^2}, xz, yz\rangle, \\ \Phi_7 &= |x^2-y^2, \overline{x^2-y^2}, xy, \overline{xy}, z^2, xz, \overline{xz}\rangle, \\ \Phi_8 &= |x^2-y^2, \overline{x^2-y^2}, xy, \overline{xy}, z^2, xz, yz\rangle, \\ \Phi_9 &= |x^2-y^2, \overline{x^2-y^2}, xy, \overline{xy}, z^2, xz, yz\rangle, \\ \Phi_{10} &= |x^2-y^2, \overline{x^2-y^2}, xy, xy, z^2, \overline{z^2}, yz\rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

Sie bewirken bei Φ_0 die Korrektur:

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_0 - \frac{1}{2} x_1 \Phi_1 + \frac{i}{2} x_2 \Phi_2 + \frac{i}{2} x_3 \Phi_3 \\ &\quad - \frac{i}{2} x_4 \Phi_4 - \frac{1}{2} x_5 \Phi_5 + \frac{1}{2} x_6 \Phi_6 - \frac{\sqrt{3}}{2} x_7 \Phi_7 \\ &\quad - i \frac{\sqrt{3}}{2} x_8 \Phi_8 - i \frac{\sqrt{3}}{2} x_9 \Phi_9 - \frac{i}{2} x_{10} \Phi_{10} \end{aligned} \quad (6)$$

und ergeben mit der Definition

$$x_k = \zeta / [E(\Phi_k) - E(\Phi_0)]$$

bei Beschränkung auf die in x_k linearen Glieder

$$\begin{aligned} g_x &= 2 + 2(x_1 + 3x_7) = 2 + 2\zeta \left\{ \frac{1}{E_{xz} - E_{x^2-y^2}} + \frac{3}{E_{xz} - E_{z^2}} \right\}, \\ g_y &= 2 + 2x_4 = 2 + 2\zeta \frac{1}{E_{xz} - E_{xy}}, \\ g_z &= 2 - 2x_{10} = 2 - 2\zeta \frac{1}{E_{yz} - E_{xz}} = 2 - 2\zeta \frac{1}{\Delta} \end{aligned} \quad (7)$$

mit $\zeta > 0$ und den Niveaulitern von Abb. 3 a, c.

$$\begin{array}{l} B-3V \text{ ————— } |yz\rangle \\ B+3V \text{ ————— } |xz\rangle \end{array}$$

$$A - \frac{12V^2}{C-A} \text{ ————— } |z^2\rangle - \frac{2\sqrt{3}V}{C-A} |x^2-y^2\rangle$$

$$\begin{array}{l} C \text{ ————— } |xy\rangle \\ C + \frac{12V^2}{C-A} \text{ ————— } |x^2-y^2\rangle + \frac{2\sqrt{3}V}{C-A} |z^2\rangle \end{array}$$

Abb. 3 a, c. Wirkung einer schwachen rhombischen Verzerrung ($V < 0$) auf die Niveaus von Abb. 2 a, c von Teil I.

Dabei wurde auf der rechten Seite die Elektronenkorrelation vernachlässigt. Das gleiche Ergebnis erhält man natürlich auch, wenn man im Lochbild rechnet. Die Determinanten enthalten dann nur 3 Orbitale, ζ ist negativ und die Abb. 3 a, c sind zu invertieren.

Wenn man aber schon auf eine Berücksichtigung der Korrelation verzichtet, dann braucht man die 2-fach besetzten Orbitale in den Determinanten nicht mitzunehmen, sondern kann mit der Funktion des ungepaarten Elektrons allein operieren.

Man erhält dann an Stelle von (6):

$$\Phi = |xz\rangle - \frac{i}{2} x_1 |yz\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} x_2 |\bar{z}^2\rangle - \frac{1}{2} x_3 |x^2 - y^2\rangle - \frac{i}{2} x_4 |xy\rangle, \quad (8)$$

was direkt auf die rechte Seite von (7) führt.

b) $\Delta = 0$, alleinige Berücksichtigung von ζ :

Diese bewirkt innerhalb der Niveaus $d_{\pm 1}$ eine Aufspaltung derart, daß das Dublett $|-1\rangle, |\bar{1}\rangle$ um ζ unterhalb von $|1\rangle, |\bar{1}\rangle$ zu liegen kommt. Das korrigierte Grunddublett lautet dann vollständig:

$$\Phi = |-1\rangle - \frac{\sqrt{6}}{2} x_1 |\bar{0}\rangle, \quad \bar{\Phi} = |\bar{1}\rangle - \frac{\sqrt{6}}{2} x_1 |0\rangle \quad (9)$$

und liefert:

$$g_x = -6 x_1 = 6 \zeta \cdot 1 / (E_{\pm 1} - E_0), \quad g_y = -g_x, \quad g_z = 0 \quad (10)$$

mit $\zeta > 0$ und den Niveaus von Abb. 2 a - c von Teil I.

Hiernach lautet das Grunddublett:

$$\Phi_0 = \cos \varphi |xz\rangle - i \sin \varphi |yz\rangle, \quad \bar{\Phi}_0 = \cos \varphi |x\bar{z}\rangle + i \sin \varphi |\bar{y}z\rangle. \quad (12)$$

Dieses wird durch Spin-Bahn-Kopplung mit den übrigen Niveaus verändert zu

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_0 - \frac{\sqrt{3}}{2} x_1 (c+s) |\bar{z}^2\rangle - \frac{1}{2} x_2 (c-s) |x^2 - y^2\rangle - \frac{i}{2} x_3 (c-s) |xy\rangle, \\ \bar{\Phi} &= \bar{\Phi}_0 - \frac{\sqrt{3}}{2} x_1 (c+s) |z^2\rangle - \frac{1}{2} x_2 (c-s) |x^2 - y^2\rangle + \frac{i}{2} x_3 (c-s) |xy\rangle, \end{aligned} \quad (13)$$

wobei $c = \cos \varphi$ und $s = \sin \varphi$ ist.

Daraus erhält man die g -Faktoren:

$$\begin{aligned} g_x &= 2 - 4 s^2 - 6 x_1 (c^2 + c s) - 2 x_2 (c^2 - c s) - 2 x_3 (c s - s^2), \\ g_y &= 2 - 4 s^2 + 6 x_1 (s^2 + c s) + 2 x_2 (s^2 - c s) + 2 x_3 (c s - c^2), \\ g_z &= 2 - 4 s c. \end{aligned} \quad (14)$$

Die Ausdrücke für die Koeffizienten B_μ sind komplizierter. Es ergeben sich übersichtliche Verhältnisse, wenn man die trigonometrischen Funktionen entwickelt und ihre quadratischen Glieder als von gleicher

Die Phase des Nichtdiagonalelements bei dem in Teil I angedeuteten Koeffizientenvergleich bewirkt $g_y = -g_x$. Es kommt jedoch nur auf den Betrag des g -Faktors an. Diese Schwierigkeit läßt sich vermeiden durch

$$\Phi = |\bar{1}\rangle - \frac{\sqrt{6}}{2} x_1 |0\rangle, \quad \bar{\Phi} = |-1\rangle - \frac{\sqrt{6}}{2} x_1 |\bar{0}\rangle. \quad (11)$$

c) Δ mit ζ vergleichbar:

Zwischen den Grenzfällen a) und b) muß ein stetiger Übergang bestehen. Wir folgen dabei einer Anregung von R. E. ROBERTSON, der das Problem durch eine Säkulargleichung gelöst hat.

Man faßt dazu beide Wechselwirkungen in dem Operator

$$\mathcal{H}' = V(l_x^2 - l_y^2) + \zeta \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$$

zusammen ($V < 0$, $\zeta > 0$) und bildet innerhalb der $d_{\pm 1}$ -Funktionen äquivalenten Funktionen $|xz\rangle$, $i|yz\rangle$, $|x\bar{z}\rangle$, $-i|\bar{y}z\rangle$ die entsprechende Matrix. Addiert man zu ihren Diagonalelementen $\Delta/2 = 3|V|$, so ergeben sich die Eigenwerte und Eigenvektoren von Abb. 4.

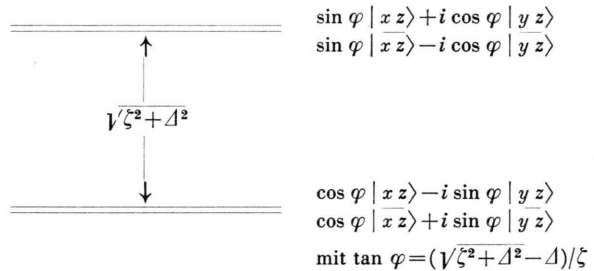


Abb. 4. Kombinierte Wirkung von rhombischer Verzerrung und Spin-Bahn-Kopplung auf die $d_{\pm 1}$ -Niveaus.

Größenordnung wie die x_k ansieht. Setzt man noch $x_2 = x_3$, so erhält man für $\Delta \gtrsim 2\zeta$:

$$g_x = 2 - \zeta^2/\Delta^2 - 6x_1 - 2x_2,$$

$$g_y = 2 - \zeta^2/\Delta^2 - 2x_2,$$

$$g_z = 2 - 2\zeta/\Delta,$$

und für $\Delta \lesssim \frac{1}{2}\zeta$:

$$g_x = 2(\Delta/\zeta) - 6x_1,$$

$$g_y = 2(\Delta/\zeta) + 6x_1,$$

$$g_z = \Delta^2/\zeta^2,$$

Wie man sieht, gehen (15) und (16) stetig in die Grenzformeln (7) und (10) über. Der Zwischenbereich wird von der strengen Gl. (14) überbrückt. Für $\Delta = \zeta$ ergibt sich bei Vernachlässigung der Glieder mit x_k : $g_x = g_y = 1,41$, $g_z = 0,59$. In Ermangelung genügend gesicherter experimenteller Werte für die Größen g_μ und B_μ soll von einer numerischen Auswertung der obigen Gleichungen Abstand genommen werden.

2. Das 7. Elektron befinde sich in dem Hybrid $|s'\rangle$

Das axiale Ligandenfeld bewirkt, wie in Teil I erwähnt, eine geringfügige Mischung von $4s$ und $3d_0$ zu den Hybriden $|s'\rangle = N\{|4s\rangle - \lambda|d_0\rangle\}$ und $|d_0'\rangle = N\{|d_0\rangle + \lambda|4s\rangle\}$. Dann lautet das korrigierte Dublett:

$$\begin{aligned} \bar{\Phi} &= |s'\rangle + \frac{\lambda}{\sqrt{1+\lambda^2}} \frac{\sqrt{6}}{2} x_1 |\bar{1}\rangle, \\ \bar{\Phi} &= |s'\rangle + \frac{\lambda}{\sqrt{1+\lambda^2}} \frac{\sqrt{6}}{2} x_1 |-1\rangle \end{aligned} \quad (17)$$

woraus folgt:

$$\begin{aligned} g_{||} &= 2, \\ B_{||} &= P \left\{ -\kappa + \frac{4}{7} + \frac{6}{7} \frac{\lambda^2}{1+\lambda^2} x_1 \right\}; \\ g_{\perp} &= 2 - 6 \frac{\lambda^2}{1+\lambda^2} x_1 \\ B_{\perp} &= P \left\{ -\kappa + \frac{4}{7} - \frac{6}{7} \frac{\lambda^2}{1+\lambda^2} - \frac{45}{7} \frac{\lambda^2}{1+\lambda^2} x_1 \right\}. \end{aligned} \quad (18)$$

Dieses Modell scheidet jedoch aus, da der Beitrag des FERMI-Kontakt-Terms $|P\kappa|$ für ein $4s$ -Elektron $B_{4s} = 4800 \text{ MHz} = 0,16 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Die HFS-Aufspaltung des $|s'\rangle$ -Hybrids wäre dann

$$B_{s'} = B_{4s}/(1+\lambda^2)$$

$$\begin{aligned} B_x &= P \left(-\frac{4}{7} - \frac{3}{7} \frac{\zeta}{\Delta} - \kappa - 6x_1 - \frac{17}{7} x_2 \right); \\ B_y &= P \left(\frac{2}{7} + \frac{3}{7} \frac{\zeta}{\Delta} - \kappa + \frac{3}{7} x_1 - \frac{17}{7} x_2 \right); \\ B_z &= P \left(\frac{2}{7} - 2 \frac{\zeta}{\Delta} - \kappa - \frac{3}{7} x_1 + \frac{6}{7} x_2 \right); \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} B_x &= P \left(-\frac{6}{7} - \frac{1}{7} \frac{\Delta}{\zeta} + \frac{3}{14} \frac{\Delta^2}{\zeta^2} - \kappa \frac{\Delta}{\zeta} - \frac{45}{7} x_1 \right); \\ B_y &= P \left(\frac{6}{7} - \frac{1}{7} \frac{\Delta}{\zeta} - \frac{3}{14} \frac{\Delta^2}{\zeta^2} - \kappa \frac{\Delta}{\zeta} + \frac{45}{7} x_1 \right); \\ B_z &= P \left(-\frac{12}{7} + \frac{\Delta^2}{\zeta^2} - \kappa - \frac{6}{7} x_1 \right). \end{aligned} \quad (16)$$

und damit nicht wesentlich unter 4800 MHz, was den experimentellen Wert um den Faktor 10–20 übertrifft.

Das Experiment

Ein durch Cosublimation mit Ferrocen gewonnener Einkristall ergab in σ -Polarisation ($H_1 \perp H$) bei 4 °K im X-Band die Spektren Abb. 5 a–c. Der Kristall war so in den Resonanzraum eingelegt, daß der Winkel Θ zwischen der Symmetrieachse der einen Molekülarart in der Elementarzelle und dem statischen Feld H durch Drehen des Resonanzraumes von 0° auf 90° variiert werden konnte. Abb. 5 a–c sollte dann den Winkeln $\Theta = 0^\circ$, 45° und 90° entsprechen. Vermutlich ist der Kristall bei der Abkühlung jedoch teilweise zerbrochen und hat dadurch seine Lage verändert. Der bereits erwähnte thermodynamische Effekt⁹ verhinderte die Aufnahme von Spektren anderer Kristalle mit genauer Justierung. Pulverisierte Proben ließen infolge der großen

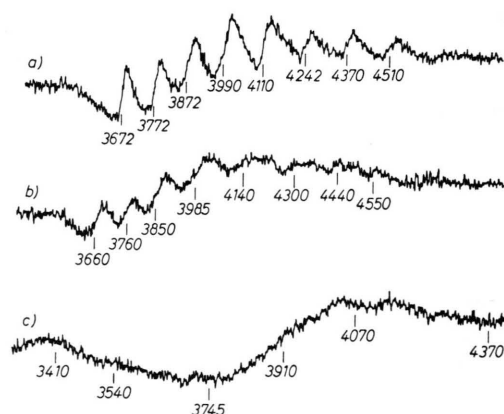


Abb. 5 a–c. Hyperfeinstrukturspektrum eines magnetisch verdünnten $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Einkristalls bei 4 °K und 9600 MHz Klystronfrequenz. Feldstärkeangaben in Gauss.

Anisotropie keinerlei Resonanz erkennen. Besonders merkwürdig ist, daß sich das 2. Molekül in der Elementarzelle im Spektrum nicht bemerkbar macht.

Die Bestimmung der Faktoren g_{\parallel} und B_{\parallel} erfolgte unter der Annahme axialer Symmetrie in Abwandlung eines Verfahrens von KOPFERMANN¹⁰ (S. 352–358). Infolge der Unsicherheit in der Kristallorientierung wurde Abb. 5 a unter den gegensätzlichen Annahmen $\Theta=0^\circ$ und $\Theta=90^\circ$ analysiert. Das nur mit Vorsicht zu verwendende Ergebnis lautet

$$\begin{array}{ll} \text{für } \Theta=0^\circ: & g_{\parallel}=1,67, \quad g_{\perp}=1,74, \\ & A=274 \text{ MHz}, \quad B=384 \text{ MHz}; \\ \text{für } \Theta=90^\circ: & g_{\parallel}=1,74, \quad g_{\perp}=1,67, \\ & A=469 \text{ MHz}, \quad B=274 \text{ MHz}. \end{array}$$

Wie oben begründet, scheidet das Modell eines in $|s'\rangle$ befindlichen Elektrons mit Sicherheit aus. Dasselbe trifft für ein in der reinen Ligandenfunktion e_{2u} befindliches Elektron zu, was von BALLHAUSEN^{11, 12} vorgeschlagen wurde. Denn ein solches müßte wegen seiner großen Entfernung vom Kern eine so kleine HFS-Aufspaltung zeigen, daß sie sicher nicht einmal auflösbar wäre.

Es bleibt damit nur noch die in Ziff. 1 behandelte Vorstellung eines in $d_{\pm 1}$ befindlichen Elektrons. Der JAHN–TELLER-Effekt dürfte mit der Spin-Bahn-Kopplung mindestens vergleichbar sein. Genauer hierüber läßt sich jedoch erst bei einer Wiederholung des Experiments mit sehr sorgfältiger Justierung aussagen. Dem steht jedoch der thermodynamische Effekt ernsthaft im Wege. Eine weitere Schwierigkeit bewirkt der Umstand, daß sich 2 Moleküle in der Elementarzelle befinden, was ähnliche Maßnahmen wie in¹³ erforderlich macht.

Zu erwähnen ist noch, daß Messungen in benzolischer Lösung bei 293 °K und 77 °K keinen Effekt erkennen ließen.

Bemerkungen über die Konfigurationen (3d)⁴ und (3d)⁵

CrCp₂ wurde von uns den gleichen Experimenten unterworfen wie NiCp₂, jedoch ebenfalls ohne Erfolg. Das relativ dicht über dem Grundzustand liegende Bahndublett dürfte Einkristalluntersuchungen bei 4 °K erfordern, was jedoch auf die genannten Schwierigkeiten stößt.

Kristallpulver von [FeCp₂]⁺[Pikrat][−], −[AlCl₄][−] und −[ClO₄][−] in σ - und π -Polarisation bei 4 °K unter-

sucht, ließen ebenfalls keine Resonanz erkennen. Ausreichend große Einkristalle dieser Verbindungen konnten nicht gezüchtet werden. Eine ursprünglich von uns¹⁴ angegebene Resonanz einer mit HCl angesäuerten und mit Chinon oxydierten Aceton-Lösung von Ferrocen stellte sich als falsch heraus. Eine Ansäuerung mit HClO₄ ergibt keinen Effekt. Die beobachtete Resonanz rührt wahrscheinlich von [FeCl₄][−] her, worauf uns Herr Dr. L. E. ORGEL freundlicherweise aufmerksam gemacht hat.

Zusammenfassung

Die Berechnung der für die Elektronen-Spin-Resonanz des NiCp₂ wichtigen Größen schließt sich eng an diejenige des VCp₂ von Teil I an. Trotz der großen Ähnlichkeit im Aufspaltungsbild der Niveaus ergeben sich fundamentale Unterschiede in den Resonanzeigenschaften dieser beiden Verbindungen, durch welche die bisherige Unbeobachtbarkeit einer NiCp₂-Resonanz erklärt werden kann. Ursache ist die etwa 4-mal größere Spin-Bahn-Kopplungskonstante des Ni²⁺-Ions, welche zu einer sehr großen Nullfeldaufspaltung D führt.

Die Resonanzeigenschaften des im axialen Ligandenfeld bahnentarteten CoCp₂ sind stark abhängig von der Größe der rhombischen Verzerrung (JAHN–TELLER-Effekt) im Verhältnis zur Spin-Bahn-Kopplung. Sie werden unter Einschluß der Hyperfeinstruktur als Funktion dieses Verhältnisses berechnet. Ein von uns an einem magnetisch verdünnten Einkristall bei 4 °K gewonnenes Hyperfeinstrukturspektrum kann, infolge nicht genau bekannter Justierung, nur zu qualitativen Aussagen herangezogen werden. Ein bei 163 °K gelegener thermodynamischer Instabilitätspunkt erschwert die Einkristalluntersuchungen bei tiefen Temperaturen wesentlich. Den Abschluß bilden Bemerkungen über CrCp₂ und [FeCp₂]⁺.

Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurde uns die der Lit.⁷ zugrunde liegende Dissertation: D. A. LEVY, The Theory of the Electronic Structure of the Dicyclopentadienyl Metal Complexes and Allied Compounds, Cambridge, Sept. 1960, zugänglich. Diese streng systematische und für alle weitergehenden Untersuchungen grundlegende Arbeit liefert unter Heranziehung der UV-Spektren für VCp₂ die Werte: $g_{\parallel}=2,002$, $g_{\perp}=1,991$ und für NiCp₂ die

¹⁰ H. KOPFERMANN, Kernmomente, 2. Aufl., Akadem. Verlagsges., Frankfurt a. M. 1956.

¹¹ J. P. DAHL u. C. J. BALLHAUSEN, Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-Fys. Medd. **33**, 5 [1961].

¹² C. J. BALLHAUSEN, Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill Book Co., New York 1962.

¹³ C. A. HUTCHISON JR. u. B. W. MANGUM, J. Chem. Phys. **34**, 908 [1961].

¹⁴ H. NÖTH, J. VOITLÄNDER u. M. NUSSBAUM, Naturwiss. **47**, 57 [1960].

Werte: $g_{\parallel} = 2,00$, $g_{\perp} = 2,07$. Mit dem von LEVY verwendeten $\zeta_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \zeta$ kann man hieraus $D = 0,1513 \text{ cm}^{-1}$ für VCp_2 und $D = 5,88 \text{ cm}^{-1}$ für NiCp_2 ableiten. Das Verhältnis dieser beiden D -Werte ist somit nahezu das gleiche wie bei uns. Der LEVY noch nicht bekannte experimentelle Wert von $D = 0,833 \text{ cm}^{-1}$ für VCp_2 ist jedoch um den Faktor 5,5 größer, woraus folgt, daß man dann für NiCp_2 ein D von $32,4 \text{ cm}^{-1}$ anzunehmen hätte, was, wie bei uns, zu der bereits geschilderten Diskrepanz zwischen dem theoretischen und experimentellen Wert für das magnetische Moment des NiCp_2 führt.

Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. G.-M. SCHWAB, danken wir für sein stets wohlwollendes Interesse, das er den Arbeiten entgegenbrachte, Herrn Prof. Dr. C. J. BALLHAUSEN (Kopenhagen) und beson-

ders Herrn Dr. R. E. ROBERTSON (General Electric, Schenectady) für die mit ihnen geführte Korrespondenz, die uns oft eine unentbehrliche Hilfe war, Herrn Dr. J. S. VAN WIERINGEN (Eindhoven) und Herrn Dipl.-Phys. F. KÜCH (Darmstadt) für die bei ihnen ausgeführten Tieftemperaturmessungen, sowie Herrn Dipl.-Phys. G. SCHMID (München) für den Bau einer 0,8 cm-Apparatur, die damit ausgeführten Messungen und Unterstützung in Fragen der Elektronik.

Des weiteren dankt der eine von uns (M.N.) der Studienstiftung des deutschen Volkes und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine mehrjährige Förderung, sowie den Herren Dr. M. RUF und Dr. C. STEINBRÜCKNER von der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt (München) für ihr Entgegenkommen bei der Abfassung der Dissertation.

Beschreibung des Feldgradienten in $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ durch die Ligandenfeldtheorie

JOHANN SCHRAML * und JÜRGEN VOITLÄNDER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. 20 a, 1424—1430 [1965]; eingegangen am 21. Juli 1965)

The electric field gradients at the metal nuclei in the isoelectronic compounds $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ and $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ are computed, using a modified electrostatic model (Ligand Field Theory). The direct contribution of the ($^1\text{S } 3d^6$) state is diminished by the influence of the lattice, covalency, and STERNHEIMER polarization. The results of this work are, expressed in a.u., at the Co^{3+} site 1.81 and at the Fe^{2+} 1.37, which are to be compared with the experimental ones, 1.67 and 1.25 ($Q=0.18 \text{ b}$) resp. 0.78 ($Q=0.29 \text{ b}$). The behaviour of the 3d electrons in the strong crystalline field is also used to explain the spectra of ferrocene.

Für die beiden isoelektronischen, metallorganischen Verbindungen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ ist der Feldgradient, welchen wir ferner mit FG abkürzen wollen, schon durch das LCAO-MO-Modell beschrieben worden¹⁻³. Die komplexbildenden Zentralmetallionen sind Elemente der ersten Übergangsreihe; daher können ihre Eigenschaften auch durch die Kristallfeldtheorie (KFT), bzw. bei Berücksichtigung von Kovalenzeffekten durch die Ligandenfeldtheorie (LFT) gedeutet werden. Dabei beschränken sich die Überlegungen auf das Verhalten der Elektronen in der teilweise gefüllten 3d-Schale. Auf mathematisch viel einfachere Weise wurde durch solch ein elektrostatisches Modell der FG für anorganische Eisenkomplexe ausgezeichnet wiedergegeben⁴. Ziel dieser Arbeit ist es, dieses Verfahren

auf die beiden oben angeführten Verbindungen zu übertragen.

1. Ursachen des Feldgradienten

Das elektrische Kernquadrupolmoment Q ist ein Maß für die Abweichung der Ladungsverteilung eines Atomkernes von der Kugelsymmetrie. In Abwesenheit äußerer elektrischer und magnetischer Felder verursacht diese Abweichung eine Hyperfeinstruktur der Energieniveaus, welche von den verschiedenen Einstellmöglichkeiten der Kernsymmetrieachse in dem elektrischen Feld am Kernort stammt. Dieses Feld wird sowohl von den Elektronen der eigenen Hülle als auch von den Liganden erzeugt; sphärische äußere Ladungsverteilungen werden dazu

* Teil einer Diplomarbeit am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München.

¹ B. HÖFFLINGER u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforsch. 18 a, 1065 [1963].

² B. HÖFFLINGER u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforsch. 18 a, 1074 [1963].

³ B. HÖFFLINGER u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforsch. 18 a, 1185 [1963].

⁴ R. INGALLS, Phys. Rev. 133, A 787 [1964].