

Zur paramagnetischen Elektronenresonanz metallorganischer Sandwich-Verbindungen, Teil I

R. KRIEGER und J. VOITLÄNDER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1082—1093 [1972]; eingegangen am 14. April 1972)

The Magnetic Resonance Properties of Some Sandwich Compounds, Part I

The zero-field splitting and g -values of manganocene and chromocene have been calculated. The wave functions were obtained by means of a self-consistent charge extended Hückel method. The calculated values $g_{||}=2.0034$ and $g_{\perp}=2.0033$ of manganocene agree fairly well with the experimental results obtained from ESR measurements. The very large computed zero-field splitting $D=-0.24\text{ cm}^{-1}$ explains that there has been observed only one ESR transition though manganocene is in a spin-5/2 state. For chromocene no ESR transition has been found until now. We therefore studied the splitting of the orbitally degenerate ground state by the combined action of spin-orbit coupling and low-symmetry perturbation. The predicted splitting is strongly dependent on the magnitude of the rhombic distortion compared to the spin-orbit interaction. The g -values are highly anisotropic, with $g_{||}=2.49$ and $g_{\perp}=1.97$.

I. Einleitung

Die Bindungsverhältnisse in Sandwich-Verbindungen wie Ferrocen, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, waren häufig Gegenstand von theoretischen Untersuchungen. Verschiedene MO-Rechnungen an Ferrocen führten zu Abweichungen in der Reihenfolge der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Orbitale¹⁻⁴. Dabei wurden außer den 3d-, 4s- und 4p-Atomorbitalen des Metalls zunächst nur die aus den 2p_z-Orbitalen der Kohlenstoffatome zusammengesetzten π -Orbitale der Cyclopentadienylringe berücksichtigt. Ein Vergleich der Überlappungsintegrale von π -Orbitalen und σ -Orbitalen der Ringe mit den Metallorbitalen 3d, 4s und 4p zeigte jedoch deutlich, daß die Vernachlässigung der σ -Orbitale keineswegs gerechtfertigt ist⁵. MO-Rechnungen der erweiterten Hückel-Methode schließen die Betrachtung von σ - und π -Orbitalen ein. Sie lieferten bei den von PRINS et al.⁶⁻⁸ untersuchten Verbindungen Vanadocen und Nickelocen brauchbare Resultate zur Erklärung der magnetischen Resonanzeigenschaften des Grundzustandes. Die aus ESR-Messungen gewonnenen Aussagen über den Orbitalcharakter und die Reihenfolge der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale wurden in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der theoretischen Berechnung gefunden.

In dieser Arbeit sollen die magnetischen Resonanzeigenschaften von Manganocen und Chromocen un-

tersucht werden. Als experimentelle Daten liegen die Ergebnisse der von VOITLÄNDER und SCHIMTSCHEK⁹ durchgeführten ESR-Messungen an Manganocen vor. Entsprechende Messungen an Chromocen blieben bisher ohne Erfolg^{10, 11}. Um die Ursachen zu finden, untersuchen wir die Aufspaltung des bahnentarteten Grundzustandes durch das Zusammenwirken von Spin-Bahn-Kopplung und Jahn-Teller-Effekt. An Hand des Aufspaltungsbildes diskutieren wir, unter welchen Bedingungen ein ESR-Signal bei Chromocen zu erwarten ist.

Der 3d-Metallcharakter der höchsten besetzten Molekülorbitale gestattet erhebliche Vereinfachungen bei der Berechnung von Matrixelementen. Die dazu nötigen Koeffizienten der 3d-Orbitale liefert die MO-Rechnung.

II. Erweiterte Hückel-Rechnungen

Die Molekülorbitale und Einelektronenenergien werden mittels einer erweiterten Hückel-Rechnung gewonnen^{12, 13}. Die Eigenwertgleichung lautet:

$$(H - S\epsilon)C = 0.$$

S ist die Matrix der Überlappungsintegrale

$$S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle,$$

H ist die Matrix des Einelektronen-Hamilton-Operators H_0

$$H_{ij} = \langle \chi_i | H_0 | \chi_j \rangle,$$

und C ist der Eigenvektor in der Darstellung der Basisfunktionen. Als Basisfunktionen werden die

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. VOITLÄNDER, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München, D-8000 München 2, Sophienstraße 11.



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.

Valenz-Atomorbitale sämtlicher Atome verwendet, d. h. die 3d-, 4s- und 4p-Funktionen des Metalls, die 2s- und 2p-Funktionen des Kohlenstoffatoms und die 1s-Funktion des Wasserstoffatoms. Als Metallorbitale wählen wir Funktionen, wie sie von RICHARDSON et al.¹⁴ angegeben wurden. Dabei entsprechen die 3d- und 4p-Funktionen den Konfigurationen d^n bzw. $d^{n-1}p$ des einfach geladenen Metalls Me^+ ; für die 4s-Funktion steht nur die Funktion des neutralen Atoms zur Verfügung. Die 2s- und 2p-Funktionen des Kohlenstoffs sind einfache Slater-Funktionen. Die Werte für die Orbitalexponenten wurden den Tabellen von CLEMENTI und RAIMONDI (l. c.¹⁵) entnommen. Die 1s-Funktion des Wasserstoffatoms ist eine Slater-Funktion mit dem Exponenten 1,0.

Die Diagonalelemente des Hamilton-Operators werden den negativen Werten der VOIP's (Valenz-orbital-Ionisationspotentiale) gleichgesetzt

$$H_{ii} = -C - Bq - Aq^2,$$

wobei q die Ladung des Atoms ist. Die Parameter C , B und A sind spektroskopischen Daten entnommen und wurden von GRAY et al.¹⁶ angegeben. Für die 3d-Orbitale entsprechen die Werte dieser Parameter der d^n -Konfiguration, für die 4s- und 4p-Orbitale der $d^{n-1}s$ - bzw. $d^{n-1}p$ -Konfiguration. Die Parameter für Kohlenstoff und Wasserstoff sind aus den von HINZE und JAFFÉ¹⁷ angegebenen VOIP's abgeschätzt.⁶ Nach der Wolfsberg-Helmholz-Näherung¹³ lauten die Nichtdiagonalelemente von H_0

$$H_{ij} = \frac{k}{2} S_{ij} (H_{ii} + H_{jj})$$

mit $k = 2$.

Die Lösung der Eigenwertgleichung erfolgte durch eine modifizierte Version des MO-Programms von HOFFMANN¹². Eingegeben wurden die Atomkoordinaten, die Werte für die Orbitalexponenten der Basisfunktionen und die Ladungen der Atome. Die Atomkoordinaten können aus den Abständen der Atome berechnet werden, wie sie für Manganocen von ALMENNINGEN et al.¹⁸ und für Chromocen von FISCHER et al.¹⁹ angegeben wurden (Tab. 1).

	Mn(C ₅ H ₅) ₂	Cr(C ₅ H ₅) ₂
Me-C	2,383	2,220
C-C	1,429	1,429
C-H	1,133	1,116

Tab. 1. Atomabstände in Mn(C₅H₅)₂ und Cr(C₅H₅)₂, (r in Å).

Die Ergebnisse der Berechnungen an Manganocen und Chromocen sind in den Tab. 2 und 3 enthalten. Für jedes Molekülorbital wird angegeben: die Symmetrie des Orbitals, die Einelektronenenergie ϵ_i , der Koeffizient der 3d-Funktion in diesem Orbital und die Anzahl der Elektronen. Durch den Orbitaltyp soll gekennzeichnet werden, ob es sich um ein σ -, ein π -Orbital oder um ein Orbital mit überwiegendem Metallcharakter handelt. Die Molekülorbitale wurden einer LÖWDIN-Ladungsanalyse²⁰ unterworfen. Nach Löwdin ist die Ladung q_l des Atoms l gegeben durch:

$$q_l = N_l - \sum_{k,\mu} n_\mu |C_{k\mu}^l|^2,$$

wobei sich die Summe über k auf die Atomorbitale des Atoms l bezieht. n_μ ist die Besetzungszahl des μ -ten Molekülorbitals, N_l die Anzahl der Valenz-

Tab. 2. Manganocen.

i	Symmetrie	ϵ_i (a. E.)	c_{3d}	Orbitaltyp	Anzahl Elektronen
1	e _{2g}	2,713	0,061	σ	
2	e _{2u}	2,705		σ	
3	a _{2u}	2,571		4p _z	
4	e _{1g}	1,398	0,093	σ	
5	e _{1u}	1,397		σ , 4p _{x,y}	
6	e _{2u}	0,844		σ	
7	e _{2g}	0,837	0,025	σ	
8	a _{1g}	0,778	0,104	σ , 4s	
9	a _{2u}	0,612		σ , 4p _z	
10	a _{2g}	0,605		σ	
11	a _{1u}	0,605		σ	
12	e _{1u}	0,485		4p _{x,y}	
13	e _{1g}	0,434	0,067	σ	
14	a _{1g}	0,430	0,280	4s	
15	e _{1u}	0,082		σ , π , 4p _{x,y}	
16	e _{2g}	-0,124	0,287	π	
17	e _{2u}	-0,134		π	
18	e _{1g}	-0,247	0,933	3d	2
19	a _{1g}	-0,299	0,987	3d	1
20	e _{2g}	-0,309	0,967	3d	2
21	e _{1u}	-0,388		π , 4p _{x,y}	4
22	e _{1g}	-0,389	0,391	π , 3d	4
23	e _{2g}	-0,438	0,041	σ	4
24	e _{2u}	-0,438		σ	4
25	e _{1u}	-0,461		σ	4
26	e _{1g}	-0,462	0,143	σ , 3d	4
27	a _{2u}	-0,476		π	2
28	a _{1g}	-0,499	0,035	π , 4s	2
29	a _{2u}	-0,576		σ	2
30	a _{1g}	-0,580	0,044	σ	2
31	e _{2u}	-0,655		σ	4
32	e _{2g}	-0,657	0,023	σ	4
33	e _{1g}	-0,866	0,016	σ	4
34	e _{1u}	-0,870		σ	4
35	a _{1g}	-1,070	0,011	σ	2
36	a _{2u}	-1,105		σ , 4p _z	2

Tab. 3. Chromocen.

<i>i</i>	Symmetrie	ε_i (a. E.)	c_{3d}	Orbitaltyp	Anzahl Elektronen
1	a _{2u}	4,857		4p _z	
2	e _{2g}	2,729	0,116	σ	
3	e _{2u}	2,696		σ	
4	e _{1g}	1,468	0,159	σ	
5	e _{1u}	1,457		σ , 4p _{x,y}	
6	a _{1g}	1,237	0,320	4s	
7	e _{2u}	0,905		σ	
8	e _{2g}	0,894	0,046	σ	
9	a _{1g}	0,686	0,187	σ , 4s	
10	a _{2u}	0,684		σ , 4p _z	
11	e _{1u}	0,601		σ , 4p _{x,y}	
12	a _{2g}	0,599		σ	
13	a _{1u}	0,599		σ	
14	e _{1g}	0,463	0,131	σ	
15	e _{1u}	0,216		4p _{x,y}	
16	e _{2g}	-0,102	0,462	π	
17	e _{2u}	-0,132		π	
18	e _{1g}	-0,171	0,984	3d	
19	a _{1g}	-0,255	0,999	3d	1
20	e _{2g}	-0,283	0,901	3d	3
21	e _{1g}	-0,385	0,323	π , 3d	4
22	e _{1u}	-0,387		π , 4p _{x,y}	4
23	e _{2g}	-0,438	0,065	σ	4
24	e _{2u}	-0,438		σ	4
25	e _{1u}	-0,461		σ	4
26	e _{1g}	-0,463	0,162	σ , 3d	4
27	a _{2u}	-0,470		π	2
28	a _{1g}	-0,494	0,007	π , 4s	2
29	a _{2u}	-0,575		σ	2
30	a _{1g}	-0,582	0,040	σ	2
31	e _{2u}	-0,656		σ	4
32	e _{2g}	-0,661	0,027	σ	4
33	e _{1g}	-0,866	0,013	σ	4
34	e _{1u}	-0,877		σ	4
35	a _{1g}	-1,075	0,023	σ	2
36	a _{2u}	-1,123		σ , 4p _z	2

elektronen des Atoms *l* und die $C_{k\mu}^l$ sind die MO-Koeffizienten für Löwdin-orthogonalisierte Atomorbitale. Die eingegebenen Ladungen der Atome wurden in einem iterativen Prozeß so lange angepaßt, bis die angenommenen und die berechneten Ladungen bis auf 0,002 Ladungseinheiten übereinstimmten. Als Grundzustand wurde für Manganocen die Konfiguration ${}^6A_{1g}((e_{2g})^2(a_{1g})^1(e_{1g})^2)$ und für Chromocen die Konfiguration ${}^3E_{2g}((e_{2g})^3(a_{1g})^1)$ angenommen. Eine Begründung dafür folgt in den Kap. III und IV.

	Manganocen	Chromocen
Metall	0,351	0,302
Kohlenstoff	-0,031	-0,031
Wasserstoff	-0,004	0,001

Tab. 4. Ladungen der Atome (a. E.)

Ein Vergleich mit den von PRINS⁶ an Vanadocen, Ferrocen und Nickelocen durchgeführten erweiterten Hückel-Rechnungen zeigt Übereinstimmung in der Reihenfolge der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale: $e_{2g} \approx a_{1g} < e_{1g}^*$. Die Anordnung der Niveaus entspricht der Aufspaltung von 3d-Orbitalen im achsialsymmetrischen Kristallfeld der Cyclopentadienylringe.

III. Manganocen

Suszeptibilitätsmessungen an Manganocen ergaben für das effektive magnetische Moment den Wert

$$\mu = 5,71 \pm 0,29 \beta^{21}.$$

Da außerdem nur eine geringe Abweichung der *g*-Faktoren vom Wert g_0 des freien Elektrons beobachtet wurde⁹, schließen wir auf einen nicht bahnentarteten Grundzustand mit fünf ungepaarten Elektronen. Die Konfiguration dieses Grundzustandes lautet ${}^6A_{1g}((e_{2g})^2(a_{1g})^1(e_{1g})^2)$. Die Spinrentartung des Grundzustandes kann aufgehoben werden durch Spin-Bahn- und Spin-Spin-Wechselwirkungen. Wie eine störungstheoretische Behandlung zeigt, führen die Operatoren der Spin-Bahn-Kopplung

$$H_1 = \sum_i \xi_i \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i \quad (1)$$

(ξ = Spin-Bahn-Kopplungskonstante), und der dipolaren Spin-Spin-Kopplung

$$H_2 = \sum_{i < j} g_0^2 \beta^2 \left[\frac{(\mathbf{s}_i \mathbf{s}_j)}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\mathbf{s}_i \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \quad (2)$$

(β = Bohrsches Magneton) in zweiter bzw. erster Ordnung einer Störungsrechnung zu einer Nullfeldaufspaltung. Nach GRIFFITH²² und VAN VLECK²³ eignet sich daher folgender Spin-Hamilton-Operator zur Beschreibung der Aufspaltung der Energieniveaus des Grundzustandes in einem achsialsymmetrischen Molekül:

$$H(S) = g_{\parallel} \beta S_z H_z + g_{\perp} \beta (S_x H_x + S_y H_y) + \frac{1}{3} D (3 S_z^2 - S(S+1)) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y). \quad (3)$$

Die Mitnahme eines Terms vierter Ordnung²⁴

$$\frac{1}{60} \alpha [35 S_z^4 + 25 S_z^2 - 30 S_z^2 S(S+1) + 3 S^2 (S+1)^2 - 6 S(S+1)]$$

in Gl. (3) würde dem hier vorliegenden Fall eines Grundzustandes mit dem Spin $S = 5/2$ in D_{5d}-Sym-

metrie des Moleküls entsprechen²². Da wir die Störungsrechnung nach der zweiten Ordnung der Spin-Bahn-Kopplung abbrechen, entfällt dieser Term.

1. Spin-Bahn-Kopplung

Die Matrixelemente des Operators der Spin-Bahn-Kopplung

$$\langle \psi_k^0 | \sum_i \xi_i \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i | \psi_n^0 \rangle$$

sind nur dann von Null verschieden, wenn sich die

Spinquantenzahlen S der ungestörten Zustände ψ_k^0 und ψ_n^0 um nicht mehr als eine Einheit unterscheiden: $\Delta S = 0, \pm 1$. Außerdem muß sich das Produkt der Symmetrien von ψ_k^0 und ψ_n^0 transformieren wie l_z bzw. l_x und l_y , also wegen der D_{5d} -Symmetrie des Moleküls wie die Darstellungen A_{2g} bzw. E_{1g} ²⁵. Damit sind sämtliche einfach angeregten Sextettzustände ausgeschlossen, es kommen nur einfach angeregte Quartettzustände der Symmetrien A_{2g} und E_{1g} in Frage. Wir erhalten für die Feinstrukturparameter zunächst folgende Ausdrücke:

$$\begin{aligned} g_{||} &= g_0 + \frac{2}{5} \sum'_{m,n} \frac{\langle 0 \frac{5}{2} | H_1 | m \rangle \langle m | \sum_i (l_z(i) + g_0 s_z(i)) | n \rangle \langle n | H_1 | 0 \frac{5}{2} \rangle}{(E_0^0 - E_m^0)(E_0^0 - E_n^0)} \\ g_{\perp} &= g_0 + \frac{2}{\sqrt{5}} \sum'_{m,n} \frac{\langle 0 \frac{5}{2} | H_1 | m \rangle \langle m | \sum_i (l_x(i) + g_0 s_x(i)) | n \rangle \langle n | H_1 | 0 \frac{3}{2} \rangle}{(E_0^0 - E_m^0)(E_0^0 - E_n^0)} \\ D_{LS} &= \frac{1}{4} \sum'_n \frac{|\langle 0 \frac{5}{2} | H_1 | m \rangle|^2}{E_0^0 - E_n^0} - \frac{1}{4} \sum'_n \frac{|\langle 0 \frac{3}{2} | H_1 | n \rangle|^2}{E_0^0 - E_n^0} \end{aligned} \quad (4)$$

wobei $|0M\rangle$ und $|m\rangle$ Grundzustand und angeregte Zustände des ungestörten Systems sind mit $S_z = M$. In erster Ordnung der Spin-Bahn-Kopplung ist kein Beitrag der Art

$$\sum'_n \frac{\langle \psi_0 | H_1 | n \rangle \langle n | \sum_i (\mathbf{l}_i + g_0 \mathbf{s}_i) | \psi_0 \rangle}{E_0^0 - E_n^0}$$

zu den g -Faktoren in (4) zu erwarten, mit ψ_0 als Wellenfunktion des Grundzustandes, da die Matrixelemente des Operators der Wechselwirkung mit dem

äußeren Magnetfeld H

$$H_3 = \beta \sum_i (\mathbf{l}_i + g_0 \mathbf{s}_i) \cdot \mathbf{H}$$

zwischen Sextett- und Quartettzuständen verschwinden.

Wir beschränken uns im folgenden auf einfach angeregte Quartettzustände, die aus d-d-Übergängen hervorgehen, und vernachlässigen Ligandenbeiträge in den Matrixelementen des Operators der Spin-Bahn-Kopplung. Diese Vernachlässigung ist ge-

Tab. 5.

Symmetrie	Konfiguration	Anregungsenergie
${}^6A_{1g}({}^6S)$	$ e_2 e_{-2} a_1 e_1 e_{-1} $	0
${}^4E_{1g}(1)$	$ e_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1 e_{-1} $	$-(\epsilon_1 - \epsilon_0) + 12B + 6C$
${}^4E_{1g}(2)$	$ e_2 e_{-2} e_1 e_{-1} \bar{e}_1 $	$+(\epsilon_1 - \epsilon_0) + 12B + 6C$
${}^4E_{1g}(3)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\bar{e}_1 e_{-2} a_1 e_1 e_{-1} - \bar{e}_{-1} e_2 a_1 e_1 e_{-1}]$	$+(\epsilon_1 - \epsilon_2) + 16B + 6C$
${}^4E_{1g}(4)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [e_1 \bar{e}_{-2} a_1 e_2 e_{-2} - e_{-1} \bar{e}_2 a_1 e_2 e_{-2}]$	$-(\epsilon_1 - \epsilon_2) + 16B + 6C$
${}^4E_{1g}({}^4G)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [\bar{e}_2 e_{-2} a_1 e_1 e_{-1} + \bar{e}_{-2} e_2 a_1 e_1 e_{-1}]$	$10B + 5C$
${}^4A_{2g}({}^4P)$	$\frac{1}{\sqrt{10}} [\bar{e}_1 e_1 e_2 e_{-2} a_1 + \bar{e}_{-1} e_{-1} e_2 e_{-2} a_1 + 2 \bar{e}_2 e_2 a_1 e_1 e_{-1} + 2 \bar{e}_{-2} e_{-2} a_1 e_1 e_{-1}]$	$7B + 7C$
${}^4A_{2g}({}^4F)$	$\frac{1}{\sqrt{10}} [2 \bar{e}_1 e_1 e_2 e_{-2} a_1 + 2 \bar{e}_{-1} e_{-1} e_2 e_{-2} a_1 - \bar{e}_2 e_2 a_1 e_1 e_{-1} - \bar{e}_{-2} e_{-2} a_1 e_1 e_{-1}]$	$22B + 7C$

rechtfertigt, da die Spin-Bahn-Kopplungskonstante von Kohlenstoff erheblich kleiner ist als die von Mangan²⁶. Außerdem sind die Koeffizienten der Ligandenorbitale in den Molekülorbitalen e_{1g} , a_{1g} und e_{2g} (Nr. 18, 19 und 20 in den Tab. 2 und 3) klein im Vergleich zu den Koeffizienten der 3d-Orbitale. Wegen der r^{-3} -Abhängigkeit des Parameters der Spin-Bahn-Kopplung sind auch keine großen Beiträge von den Zweizentrenintegralen zwischen Metall und Ligand zu erwarten. Beiträge von höher angeregten Charge-Transfer-Zuständen können nach PRINS⁷ ebenfalls vernachlässigt werden. Abschätzungen bei Vanadocen und Nickelocen ergaben, daß sich dadurch das Ergebnis um höchstens 3% verändert. Alle angeregten Zustände, die bei der Berechnung der Feinstrukturparameter berücksichtigt werden, sind in Tab. 5 angegeben.

Bei der Berechnung der Anregungsenergien gehen wir aus von der Näherung des Einelektronensystems und schließen daran eine Elektronenwechselwirkung an. Damit lassen sich die Energien der angeregten

Zustände ausdrücken durch Einelektronenenergien ϵ , wie sie in Kap. II berechnet wurden, und Integrale der Elektronenwechselwirkung. Die Einelektronenenergien ϵ_0 , ϵ_1 und ϵ_2 in Tab. 5 beziehen sich auf die Molekülorbitale a_{1g} , e_{1g} und e_{2g} . Die Matrixelemente der Elektronenwechselwirkung erhalten den größten Beitrag von den Einzentrenintegralen des Metalls, da die Molekülorbitale a_{1g} , e_{2g} und e_{1g} überwiegend 3d-Metallcharakter haben. Die Integrale der Elektronenwechselwirkung lassen sich daher durch Racah-Parameter ausdrücken. In der Liganfeldtheorie ist es üblich, diese Parameter B und C als Produkt aus den Parametern des freien Metallions mit derselben Konfiguration des Metalls in der Verbindung und einem Kovalenzfaktor k darzustellen^{27, *}.

Berücksichtigt man die Konfigurationswechselwirkung der in Tab. 5 angegebenen angeregten Konfigurationen der Symmetrie E_{1g} , so erhält man folgende Formeln für die Feinstrukturparameter:

$$\begin{aligned} g_{||} &= g_0 + \frac{1}{5} \xi^2 c_1^2 \left[\sum_{i,j=1}^4 \frac{(O_i L_{ij} O_j)}{\Delta^4 E_{1g}^i \Delta^4 E_{1g}^j} + \frac{3}{2} g_0 \sum_{i=1}^4 \frac{(O_i)^2}{(\Delta^4 E_{1g}^i)^2} \right], \\ g_{\perp} &= g_0 + \frac{1}{5} \xi^2 c_1^2 \left[\frac{1}{5} (c_1^2 + 4 c_2^2) \sum_{i=1}^4 \frac{(O_i)^2}{\Delta^4 E_{1g}^i \Delta^4 A_{2g}(^4P)} + \frac{3}{2} g_0 \sum_{i=1}^4 \frac{(O_i)^2}{(\Delta^4 E_{1g}^i)^2} \right], \\ D_{LS} &= -\frac{1}{5} \xi^2 \left[\frac{1}{4} c_1^2 \sum_{i=1}^4 \frac{(O_i)^2}{\Delta^4 E_{1g}^i} - \frac{1}{10} \frac{(c_1^2 + 4 c_2^2)^2}{\Delta^4 A_{2g}(^4P)} - \frac{2}{5} \frac{(c_1^2 - c_2^2)^2}{\Delta^4 A_{2g}(^4F)} \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

c_0 , c_1 und c_2 sind die Koeffizienten der 3d-Atomorbitale in den Molekülorbitalen a_{1g} , e_{1g} und e_{2g} . Die Größen O_i und L_{ij} sind definiert durch:

$$\begin{aligned} O_i &= \sqrt{3} c_0 (c_{1i} - c_{2i}) + \sqrt{2} c_2 (c_{3i} - c_{4i}), \\ L_{ij} &= [c_1^2 (c_{1i} c_{1j} + c_{2i} c_{2j}) \\ &\quad + (2 c_2^2 - c_1^2) (c_{3i} c_{3j} + c_{4i} c_{4j})], \quad i, j = 1, 2, 3, 4. \end{aligned}$$

Die Koeffizienten c_{ki} werden aus der Konfigurationswechselwirkung der angeregten Zustände gewonnen:

$$|{}^4E_{1g}^i\rangle = \sum_{k=1}^4 c_{ki} |{}^4E_{1g}(k)\rangle, \quad i = 1, 2, 3, 4.$$

Die Werte für die Einelektronenenergien ϵ_i entnehmen wir aus den Ergebnissen der erweiterten Hückel-Rechnung in Tabelle 2 und 3. Die Bestimmung der Racah-Parameter erfolgt durch die Zuordnung von Übergängen zwischen Grundzustand

und angeregten Zuständen zu Banden im Absorptionsspektrum von Manganoocen²⁸. Diese Zuordnung ist allerdings sehr schwierig, da das Spektrum außer einer sehr breiten und schwachen Bande bei 23 000 cm^{-1} und einer schwachen Schulter bei 25 300 cm^{-1} keine weiteren Details aufweist. Diese Banden sind extrem schwach im Vergleich zu entsprechenden Banden von d-d-Übergängen in den Spektren anderer Sandwich-Verbindungen²⁸, da für diese Übergänge außer der Laporte-Regel auch das Spin-Verbot gilt. Es handelt sich hier also um Interkombinationsbanden. Am leichtesten gelingt die Zuordnung der bei 25 300 cm^{-1} liegenden Schulter. Denn alle kubischen Mn^{++} -Komplexe zeigen im Bereich von etwa 25 000 cm^{-1} einen charakteristischen, relativ stark ausgeprägten Peak²⁹. Nach JÖRGENSEN und BALLHAUSEN³⁰ sind solche intensiven Übergänge nur

* Dabei nehmen wir für das Metallatom die d^n -Konfiguration des monopositiven Ions an.

** $\xi = 254 \text{ cm}^{-1}$ für Mn^+ (l. c. ³⁷).

zwischen Zuständen derselben Elektronenkonfiguration möglich. Durch Vergleich mit den Spektren anderer Mn^{++} -Komplexe, insbesondere MnF_2 ³¹, kann man schließen, daß es sich stets um denselben Übergang ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4A_{1g}({}^4G)$ handelt. Dies entspricht bei Manganocen dem Übergang zwischen den Zuständen

$${}^6A_{1g}({}^6S) [|e_2 e_{-2} a_1 e_1 e_{-1}|] \rightarrow {}^4A_{1g}({}^4G) \left[\frac{1}{\sqrt{70}} (4(|e_2 e_{-2} a_1 \bar{e}_1 e_{-1}| + |e_2 e_{-2} a_1 e_1 \bar{e}_{-1}|) - (|\bar{e}_2 e_{-2} a_1 e_1 e_{-1}| + |e_2 \bar{e}_{-2} a_1 e_1 e_{-1}|) - 6|e_2 e_{-2} \bar{a}_1 e_1 e_{-1}|) \right],$$

die beide derselben Konfiguration $(e_{2g})^2(a_{1g})^1(e_{1g})^2$ angehören. Die Anregungsenergie für diesen Übergang

$$\Delta^4A_{1g}({}^4G) = 10B + 5C$$

ist unabhängig von den Eielektronenenergien ε_i , also unabhängig von der Aufspaltung durch das Ligandenfeld. Dies gilt für alle Zustände der Symmetrien A_{1g} und A_{2g} . Es findet auch keine Mischung dieser Zustände durch Konfigurationswechselwirkung statt.

Die Zuordnung der verbleibenden Übergänge ist ohne zusätzliche Information nicht möglich. Dabei sind nicht nur die in Tab. 5 angegebenen angeregten Konfigurationen in Betracht zu ziehen, sondern ebenso viele einfach angeregte Zustände der Symmetrien E_{2g} und A_{1g} .

Wir bestimmen die Racah-Parameter B und C aus diesem einzigen Übergang ${}^6A_{1g}({}^6S) \rightarrow {}^4A_{1g}({}^4G)$, indem wir $C = 4B$ setzen. Das ist möglich, da das Verhältnis C/B bei Übergangsmetallverbindungen stets in dem Bereich $3 < C/B < 5$ gefunden wurde³². Mit diesen Werten können wir die Feinstrukturparameter nach den Formeln (5) berechnen. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 angegeben.

Tab. 6. Manganocen
(in cm^{-1})

$\varepsilon_1 - \varepsilon_0$	11 380
$\varepsilon_0 - \varepsilon_2$	2 190
B	844
k	0,96
D_{LS}	-0,247
D_{SS}	0,010
$g_{ }$	2,0034
g_{\perp}	2,0033

2. Spin-Spin-Kopplung

Der Operator der dipolaren Spin-Spin-Wechselwirkung (2) liefert in erster Ordnung der Störungsrechnung folgenden Beitrag zur Nullfeldaufspaltung

$$D_{SS} = -\frac{3}{20} g_0^2 \beta^2 \langle \psi_0 | \left[\sum_{i < j} (3z_{ij}^2 - r_{ij}^2)/r_{ij}^5 \right] | \psi_0 \rangle, \quad (6)$$

mit $|\psi_0\rangle$ als Wellenfunktion des Grundzustandes. Die von PITZER et al.³³ angegebene Entwicklung des Zweielektronenoperators in (6) nach Kugelflächenfunktionen Y_l^m und zugeordneten Legendre-Kugelfunktionen $P_l^m(\cos \Theta)$ führt zu den Ausdrücken:

$$\begin{aligned} (3z_{ij}^2 - r_{ij}^2)/r_{ij}^5 &= u_{ij} + u_{ji} + \delta, \\ u_{ij} &= 4\pi [\varepsilon(r_j - r_i)/r_j^3]^{\frac{2}{5}} \sqrt{5} Y_0^0(i) Y_2^0(j) \\ &\quad + 4\pi (r_i^2/r_j^5) \varepsilon(r_j - r_i) \left[\frac{2}{3} \sqrt{3} \{Y_2^2(i) Y_4^{-2}(j) + Y_2^{-2}(i) Y_4^2(j)\} \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{3} \sqrt{6} \{Y_2^1(i) Y_4^{-1}(j) + Y_2^{-1}(i) Y_4^1(j)\} \right. \\ &\quad \left. + \frac{4}{3} \sqrt{5} Y_2^0(i) Y_4^0(j) \right], \\ \delta &= -\frac{4}{3} \pi P_2(\cos \Theta_i) \cdot \delta(r_i - r_j); \end{aligned} \quad (7)$$

$$\varepsilon(r_j - r_i) = 1 \text{ wenn } r_j > r_i, \text{ sonst } \varepsilon = 0.$$

Nach MCWEENY³⁴ liefern Integrale über den δ -Operator bei geeigneter Zusammenfassung der Terme in der LCAO-MO-Entwicklung keinen Beitrag. Wegen der r^{-3} -Abhängigkeit des Operators u_{ij} und dem Überwiegen der Koeffizienten der 3d-Metallorbitale in den Molekülorbitalen a_{1g} , e_{2g} und e_{1g} beschränken wir uns auch hier auf die Einzentrenintegrale des Metalls. Aus (6) und (7) erhalten wir folgenden Ausdruck für die Nullfeldaufspaltung:

$$D_{SS} = \frac{3}{20} g_0^2 \beta^2 \left\{ \left[\frac{4}{7} c_2^4 + \frac{4}{7} c_2^2 c_1^2 - \frac{6}{7} c_0^2 c_1^2 - \frac{2}{7} c_1^4 \right] \cdot V + \left[\frac{8}{49} c_2^4 - \frac{16}{49} c_2^2 c_1^2 + \frac{8}{49} c_0^2 c_1^2 + \frac{8}{7} c_1^4 \right] \cdot W \right\}, \quad (8)$$

mit

$$V = \langle R(1) R(2) | [\varepsilon(r_2 - r_1)/r_2^3] | R(1) R(2) \rangle$$

und

$$W = \langle R(1) R(2) | [\varepsilon(r_2 - r_1) r_1^2/r_2^5] | R(1) R(2) \rangle.$$

R ist die Radialfunktion der 3d-Orbitale. Die Integrale V und W wurden für SCF-Orbitale³⁵ von WATSON³⁶ berechnet. Das Resultat der Berechnung von D_{SS} nach der Formel (8) ist in Tab. 6 angegeben.

3. Hyperfeinstruktur

Für die Konfiguration ${}^6A_{1g}((e_{2g})^2(a_{1g})^1(e_{1g})^2)$ des Grundzustandes können nach einer Formel von GRIFFITH³⁷ folgende Ausdrücke für die Hyperfein-

Kopplungskonstanten in (3) hergeleitet werden:

$$\begin{aligned} A_{||} &= -\kappa P + A_{4s} \varrho_{4s} - \frac{4}{35} P [2c_2^2 - c_0^2 - c_1^2] \\ &\quad + P(g_{||} - g_0), \\ A_{\perp} &= -\kappa P + A_{4s} \varrho_{4s} + \frac{2}{35} P [2c_2^2 - c_0^2 - c_1^2] \\ &\quad + P(g_{\perp} - g_0). \end{aligned} \quad (9)$$

Hier ist $P = 2\gamma_N \beta_0 \beta_N$, κ ist eine dimensionslose Konstante³⁸. A_{4s} ist die Hyperfein-Kopplungskonstante für ein Elektron in einem 4s-Orbital eines Manganatoms.

Im Falle des Manganocens hat nur das Molekülorbital a_{1g} eine Beimischung des 4s-Atomorbitals mit der Dichte ϱ_{4s} . Diese Beimischung ist nach den Ergebnissen der erweiterten Hückel-Rechnung sehr schwach, sie beträgt nur 4%. Zur Berechnung von A_{4s} verwenden wir eine 4s-SCF-Wellenfunktion, wie sie von WATSON³⁵ für die Konfiguration $3d^5 4s^2$ angegeben wurde, und erhalten $A_{4s} = 203 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (Spin $S = 5/2$). Die Polarisation der inneren 1s-, 2s- und 3s-Elektronen durch die ungepaarten 3d-Elektronen wird durch den Term $-\kappa P$ berücksichtigt. Die von ABRAGAM et al.³⁸ angegebenen experimentellen Werte für das neutrale Manganatom und das Mn^{++} -Ion weichen stark voneinander ab: $P = 153 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $\kappa = 0$ für das neutrale Atom und $P = 153 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $\kappa = 0,60$ für das Mn^{++} -Ion. Wir verwenden hier die Werte für das Mn^{++} -Ion, da die Beimischung des 4s-Atomorbitals zu unbesetzten a_{1g} -Molekülorbitalen nach den Ergebnissen der erweiterten Hückel-Rechnung wesentlich stärker ist als zu besetzten Molekülorbitalen derselben Symmetrie. Der Koeffizient des 4s-Atomorbitals in einem der unbesetzten a_{1g} -Molekülorbitale (Nr. 13 in Tabelle 2) beträgt 1,37. Die 3d-Elektronen selbst lie-

fern nur einen unerheblichen Beitrag zu den Hyperfein-Konstanten, wie aus den Formeln (8) zu ersehen ist. Wir erhalten für die Hyperfein-Konstanten die Werte

$$A_{||} = -84,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

und

$$A_{\perp} = -77,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

4. Vergleich mit dem Experiment

Ein Mn^{++} -Komplex mit Spin $S = 5/2$ in einem achsialen Ligandenfeld erzeugt normalerweise ein ESR-Spektrum mit fünf äquidistanten Feinstrukturlinien, wobei jede dieser Linien wiederum in sechs Hyperfeinlinien aufgespalten ist. Der Abstand der Feinstrukturlinien ist proportional zur Nullfeldaufspaltung D , er beträgt $2D$. Das ESR-Spektrum von Manganocen, gemessen im X-Band, zeigte jedoch nur eine einzige Linie ohne Hyperfeinstruktur⁹. Wir können diese Tatsache durch einen Vergleich der Quantenenergie $\delta = 0,3 \text{ cm}^{-1}$ des HF-Magnetfeldes mit der von uns berechneten Nullfeldaufspaltung $D = -0,24 \text{ cm}^{-1}$ erklären. Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, bewirkt eine große Nullfeldaufspaltung mit $|2D| > \delta$ das Erscheinen von nur drei Feinstrukturlinien. Da außerdem im X-Band nur bis zu einer Magnetfeldstärke von etwa 4000 Gauß gemessen wurde, konnte nur der ESR-Übergang zwischen den Zuständen $M = \pm 1/2$ bei 3000 Gauß beobachtet werden*. Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf die von VAN HEUVELEN et al.³⁹ durchgeführten ESR-Messungen an anderen metallorganischen Mn^{++} -Komplexen mit sehr großen Nullfeldaufspaltungen.

Die Messungen am Einkristall ergaben einen nahezu isotropen g -Faktor mit den extremalen Wer-

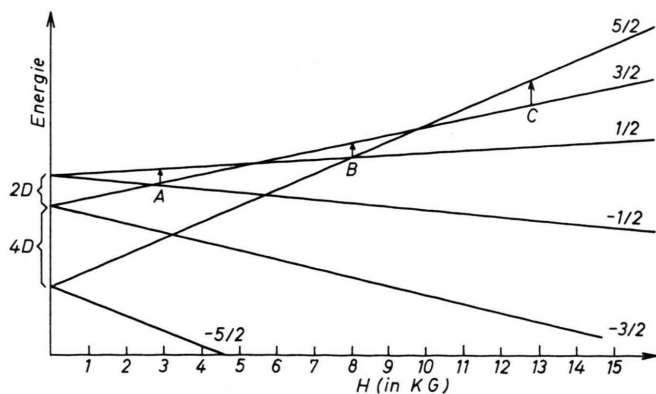


Abb. 1. Schematisches Energieniveau-Diagramm für ESR-Übergänge von Manganocen. Das Magnetfeld H weist in die Richtung der Symmetrieachse des Moleküls.

* Im Q-Band sollten sämtliche Feinstrukturlinien beobachtbar sein. Entsprechende Untersuchungen am Einkristall sind zur Zeit im Gange.

ten 1,99 und 2,01. Der g -Faktor einer Pulverprobe lag bei $2,004 \pm 0,003$, was gut mit den von uns berechneten Werten $g_{||} = 2,0034$ und $g_{\perp} = 2,0033$ übereinstimmt⁹.

Da die Messungen an magnetisch unverdünnten Substanzen durchgeführt wurden, ist das ESR-Signal ziemlich breit und ohne Hyperfeinstruktur. Als Ursache für diese große Linienbreite können dipolare Spin-Spin-Wechselwirkungen benachbarter Moleküle angesehen werden⁹. Quantitative Aussagen über den Abstand der nächsten Nachbarn nach der VAN VLECKschen Formel⁴⁰ für Dipol-Dipol-Wechselwirkungen konnten allerdings nicht gemacht werden, da ein mögliches „exchange narrowing“ die Linienbreite verändert. Wir sehen das auch aus den von uns berechneten Werten der Hyperfein-Konstanten und der gemessenen Linienbreite. Aus der Rechnung folgt ein Abstand der Hyperfeinlinien von etwa 80 Gauß. Die beiden äußersten Linien sind also etwa 400 Gauß voneinander entfernt. Beobachtet wurde aber nur eine Linienbreite von 150 bis 200 Gauß. Starke Austauschwechselwirkungen sind zu erwarten, da Manganocen antiferromagnetisch ist. Der Antiferromagnetismus von Manganocen wurde von WILKINSON⁴¹ festgestellt und später durch Messung der Absorptionsintensität des ESR-Signals in Abhängigkeit von der Temperatur von VOITLÄNDER und SCHIMTSCHEK⁹ bestätigt.

In Lösung wird die Wirkung der Nullfeldaufspaltung durch die thermische Bewegung der Moleküle herausgemittelt. Alle fünf HFS-Gruppen fallen in eine zusammen, wodurch sie sich stark unterstützen⁴². Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn die Linienbreite der Hyperfeinlinien nicht größer ist als ihr Abstand. Nach MCGARVEY⁴³ führt bereits eine Nullfeldaufspaltung von $D = 0,02 \text{ cm}^{-1}$ zu einer Linienbreite der Hyperfeinlinien von etwa 230 Gauß. Ein Vergleich mit den von uns berechneten Werten der Nullfeldaufspaltung $D = 0,24 \text{ cm}^{-1}$ und der Hyperfein-Konstanten macht es daher verständlich, weshalb Untersuchungen bezüglich der Hyperfeinstruktur an gesättigten Lösungen der Verbindung in Pyridin und Tetrahydrofuran an der Grenze des Auflösungsvermögens lagen⁹.

IV. Chromocen

Das effektive magnetische Moment von Chromocen beträgt $3,02 \pm 0,16 \beta$ ⁴⁴ und weicht damit deutlich vom Nur-Spinwert $\mu = 2,83 \beta$ für zwei ungepaarte

Elektronen ab. Man kann daraus auf einen bahntarteten Grundzustand schließen. Die Ergebnisse der erweiterten Hückel-Rechnung zeigen, daß die Konfiguration ${}^3E_{2g}((e_{2g})^3(a_{1g})^1)$ oder die Konfiguration ${}^3A_{2g}((e_{2g})^2(a_{1g})^2)$ als Grundzustand in Frage kommt. Von diesen ist jedoch nur die Konfiguration ${}^3E_{2g}((e_{2g})^3(a_{1g})^1)$ bahntartiert. Wir nehmen daher an, daß dies die Konfiguration des Grundzustandes ist. Diese Annahme wird von RETTIG und DRAGO⁴⁵ bestätigt. Durch Messung der Kontaktverschiebung an den Ringprotonen und durch Berechnung der Hyperfein-Konstanten konnten sie eindeutig auf den Grundzustand ${}^3E_{2g}$ schließen. Theoretisch wurde dieser Grundzustand bereits von SHUSTOROVICH und DYATKINA² durch SCF-MO-Rechnungen an Chromocen vorausgesagt.

Beschränkt man sich in erster Ordnung auf die Konfiguration des Grundzustandes, dann kann man die vier Elektronen in den Orbitalen e_{2g} und a_{1g} im Lochbild durch die Konfiguration ${}^3E_{2g}((e_{2g})^1(a_{1g})^1)$ ersetzen. Für diese Konfiguration, die zweifach bahntartiert und dreifach spinentartiert ist, verwenden wir folgende Basisfunktionen:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |e_2 a_1\rangle, & |2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [| \bar{e}_2 a_1 \rangle + | e_2 \bar{a}_1 \rangle], & |3\rangle &= | \bar{e}_2 \bar{a}_1 \rangle, \\ |4\rangle &= | e_{-2} a_1 \rangle, & |5\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot [| \bar{e}_{-2} a_1 \rangle + | e_{-2} \bar{a}_1 \rangle], & |6\rangle &= | \bar{e}_{-2} \bar{a}_1 \rangle. \end{aligned} \quad (10)$$

Die Entartung des Grundzustandes kann aufgehoben werden durch das Zusammenwirken von Spin-Bahn-Kopplung und, da die Orbitale e_{2g} bahntartiert sind, durch eine rhombische Verzerrung der axialen Symmetrie des Moleküls gemäß dem Jahn-Teller-Effekt. Das Ergebnis der Berechnungen ist davon unabhängig, in welcher Art die e_{2g} -Orbitale in zwei zueinander orthogonale Orbitale aufgespalten werden⁴⁶. Wir dürfen daher ohne Beschränkung der Allgemeinheit annehmen, daß die e_{2g} -Orbitale aufgespalten werden in ein Niveau e_2 mit der Energie $-\delta$ und ein Niveau e_{-2} mit der Energie $+\delta$. Der gesamte Hamilton-Operator lautet

$$H = H_0 + H' + H'',$$

wobei H_0 den ungestörten Hamilton-Operator, H' den Operator der rhombischen Verzerrung und H'' den Operator der Spin-Bahn-Kopplung [vgl. Kap. III, Gl. (2)] darstellen soll. Wir nehmen an, daß H' und H'' etwa von derselben Größenordnung sind

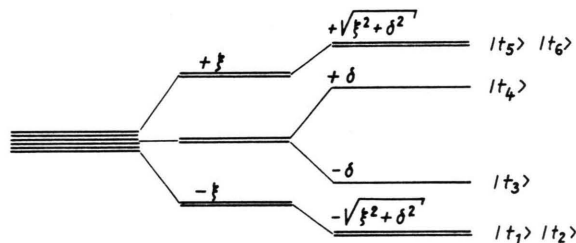
und berechnen deshalb die Matrixelemente von $H' + H''$ innerhalb der Basisfunktionen (10) des Grundzustandes. Die Eigenvektoren und Eigenwerte dieser Matrix liefern die Aufspaltung der Energieniveaus und die zugehörigen Wellenfunktionen $|t_i\rangle$ (vgl. Abb. 2):

$$\begin{aligned} E = -\sqrt{\xi^2 + \delta^2} : & \begin{cases} |t_1\rangle = \cos \varphi |1\rangle + i \sin \varphi |4\rangle, \\ |t_2\rangle = \cos \varphi |3\rangle - i \sin \varphi |6\rangle, \end{cases} \\ E = -\delta : & |t_3\rangle = |2\rangle, \\ E = +\delta : & |t_4\rangle = |5\rangle, \\ E = +\sqrt{\xi^2 + \delta^2} : & \begin{cases} |t_5\rangle = i \sin \varphi |1\rangle + \cos \varphi |4\rangle, \\ |t_6\rangle = -i \sin \varphi |3\rangle + \cos \varphi |6\rangle. \end{cases} \end{aligned} \quad (11)$$

Hier ist φ definiert durch

$$\operatorname{tg} \varphi = \left(1 + \frac{1}{x^2}\right)^{1/2} - \frac{1}{x}, \quad x = \frac{(-\xi)}{\delta}.$$

φ kann Werte zwischen 0° und 45° annehmen.



achiales + Spin-Bahn- + rhombische
Feld Kopplung Verzerrung
Abb. 2. Aufspaltung des ${}^3E_{2g}$ -Grundzustandes
von Chromocen.

Wir wollen untersuchen, ob es sich bei den Energieniveaus in Abb. 2 tatsächlich um Kramers-Dubletts bzw. Kramers-Singulett handelt. Dazu betrachten wir die Funktionen, die durch Zeitumkehr aus den Wellenfunktionen in (11) hervorgehen:

$$\begin{aligned} |\tilde{t}_1\rangle &= |t_2\rangle, & |\tilde{t}_3\rangle &= |t_3\rangle, & |\tilde{t}_5\rangle &= |t_6\rangle, \\ |\tilde{t}_2\rangle &= |t_1\rangle, & |\tilde{t}_4\rangle &= |t_4\rangle, & |\tilde{t}_6\rangle &= |t_5\rangle. \end{aligned}$$

Eine Wellenfunktion, die zu sich selbst Kramers-konjugiert ist, stellt ein Kramers-Singulett dar. Ein Kramers-Dublett wird nur dann von zwei Zuständen gebildet, wenn sie wechselseitig Kramers-konjugiert sind. In diesem Fall verschwindet das Skalarprodukt der Wellenfunktion mit der zu ihr Kramers-konjugierten Funktion⁴⁷. Wir erhalten für die Wellenfunktionen in (11) folgende Skalarprodukte:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{t}_1 | t_1 \rangle &= 0, & \langle \tilde{t}_3 | t_3 \rangle &= 1, & \langle \tilde{t}_5 | t_5 \rangle &= 0, \\ \langle \tilde{t}_2 | t_2 \rangle &= 0, & \langle \tilde{t}_4 | t_4 \rangle &= 1, & \langle \tilde{t}_6 | t_6 \rangle &= 0. \end{aligned}$$

Aus dem Verschwinden der Skalarprodukte für die Zustände $|t_1\rangle, |t_2\rangle$ und $|t_5\rangle, |t_6\rangle$ sehen wir, daß die beiden Energieniveaus mit den Energien $-\sqrt{\xi^2 + \delta^2}$ und $+\sqrt{\xi^2 + \delta^2}$ Kramers-Dubletts sind, und somit durch keine weitere Verzerrung des Kristallfeldes aufgespalten werden können.

An Hand der Aufspaltung des Grundzustandes soll nun diskutiert werden, unter welchen Bedingungen ein ESR-Signal zu erwarten ist. Wir betrachten zunächst das tiefstgelegene Kramers-Dublett mit der Energie $-\sqrt{\xi^2 + \delta^2}$ und den Wellenfunktionen $|t_1\rangle, |t_2\rangle$. Die Anregungsenergie zum nächst höheren Niveau $|t_3\rangle$ beträgt $\sqrt{\xi^2 + \delta^2} - \delta$. Da die Spin-Bahn-Kopplungskonstante von Cr^{+} bei 222 cm^{-1} liegt und wir δ von derselben Größenordnung angenommen haben, ist diese Anregungsenergie für einen ESR-Übergang unter normalen Bedingungen zu groß. Wir beschränken uns daher auf das Kramers-Dublett mit den Wellenfunktionen $|t_1\rangle, |t_2\rangle$ und beschreiben die Aufspaltung dieses Dubletts in einem äußeren Magnetfeld durch einen Spin-Hamilton-Operator mit dem effektiven Spin $S' = 1/2$. Die g -Faktoren lauten dann:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2 \langle t_1 | \sum_i (l_z(i) + g_0 s_z(i)) | t_1 \rangle \\ &= 2 g_0 + 4 \frac{k_2 x}{(1 + x^2)^{1/2}}, \end{aligned}$$

$$g_{\perp} = 2 \langle t_1 | \sum_i (l_x(i) + g_0 s_x(i)) | t_2 \rangle = 0,$$

wobei

$$k_2 = -\frac{1}{2i} \langle e_2 | l_z | e_{-2} \rangle. \quad (12)$$

Aus $g_{\perp} = 0$ folgt, daß das Dublett in erster Näherung nicht aufgespalten wird, wenn die Richtung des äußeren Magnetfeldes in die x - oder y -Achse des Moleküls weist. Ist das Magnetfeld aber parallel zur z -Achse, dann findet zwar eine Aufspaltung des Dubletts statt, aber die Übergangswahrscheinlichkeit verschwindet, wie aus folgenden Matrixelementen zu ersehen ist:

$$\langle t_1 | \sum_i (l_i + g_0 s_i) | t_2 \rangle = 0. \quad (13)$$

Es ist daher weder in σ - noch in π -Polarisation des HF-Magnetfeldes ein Übergang möglich.

Wie sich zeigen wird, ist es notwendig, das nächst höhere Niveau mit der Wellenfunktion $|t_3\rangle$ und der Energie $-\delta$ mit in die Beschreibung durch den Spin-Hamilton-Operator einzubeziehen. Wir ordnen den Wellenfunktionen $|t_1\rangle, |t_2\rangle$ und $|t_3\rangle$ einen effektiven

Spin $S' = 1$ zu, mit den Eigenwerten $M = 1, -1$ und 0 des Spinoperators S'_z . Für die g -Faktoren und die Nullfeldaufspaltung D erhalten wir dann:

$$H(S') = g_{\parallel} \beta S'_z H_z + g_{\perp} \beta (S'_x H_x + S'_y H_y) + \frac{1}{2} D (3 S_z'^2 - S'(S'+1)),$$

$$g_{\parallel} = \langle t_1 | \sum (l_z(i) + g_0 s_z(i)) | t_1 \rangle$$

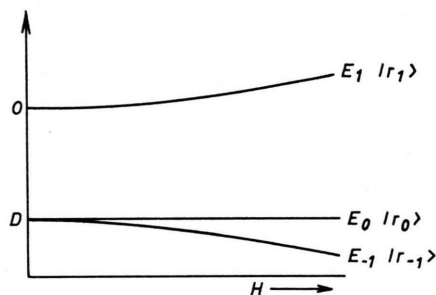
$$= g_0 + 2 \frac{k_2 x}{(1+x^2)^{1/2}}, \quad (14)$$

$$g_{\perp} = \sqrt{2} \langle t_1 | \sum (l_x(i) + g_0 s_x(i)) | t_3 \rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} g_0 \left[1 + \frac{1}{(1+x^2)^{1/2}} \right]^{1/2},$$

$$D = -\xi \left[\left(1 + \frac{1}{x^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{x} \right], \quad x = (-\xi)/\delta.$$

Die Beschreibung durch den effektiven Spin $S' = 1$ bringt keine Veränderung für den Fall, daß das Magnetfeld in die z -Richtung weist. Wegen des Verschwindens der Matrixelemente in Gl. (13) ist auch jetzt kein Übergang zwischen den Zuständen $|t_1\rangle$, $|t_2\rangle$ des Dubletts möglich. Eine Änderung tritt jedoch für den Fall ein, daß das Magnetfeld senkrecht zur z -Achse steht. Das Resultat $g \neq 0$ hat nun eine Aufspaltung des Dubletts zur Folge. Weist das Ma-



$$E_1 = \frac{1}{2} D + \sqrt{\frac{1}{4} D^2 + g_{\perp}^2 \beta^2 H^2},$$

$$E_0 = D,$$

$$E_{-1} = \frac{1}{2} D - \sqrt{\frac{1}{4} D^2 + g_{\perp}^2 \beta^2 H^2}.$$

Abb. 3. Aufspaltung des Tripletzustands durch ein Magnetfeld H_{\perp} mit $D < 0$.

gnetfeld in die x -Richtung, so erhält man für den effektiven Tripletzustand folgende Energieniveaus und Wellenfunktionen (vgl. Abb. 3):

$$E_1 = \frac{D}{2} + \sqrt{\frac{D^2}{4} + g_{\perp}^2 \beta^2 H^2} : |r_1\rangle$$

$$= \cos \gamma |s_1\rangle + \sin \gamma |s_{-1}\rangle,$$

$$E_0 = D : |r_0\rangle = |s_0\rangle, \quad (15)$$

$$E_{-1} = \frac{D}{2} - \sqrt{\frac{D^2}{4} + g_{\perp}^2 \beta^2 H^2} : |r_{-1}\rangle$$

$$= -\sin \gamma |s_1\rangle + \cos \gamma |s_{-1}\rangle,$$

wobei nach (14) $D < 0$ ist. Die Wellenfunktionen $|s_i\rangle$ ($i = \pm 1, 0$) und γ sind definiert durch

$$|s_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (|t_1\rangle + |t_2\rangle) + |t_3\rangle \right],$$

$$|s_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|t_1\rangle - |t_2\rangle],$$

$$|s_{-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (|t_1\rangle + |t_2\rangle) - |t_3\rangle \right],$$

$$\tan \gamma = \left(1 + \frac{1}{y^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{y}, \quad y = \frac{(-D)}{2 g_{\perp} \beta H}.$$

Die Wellenfunktionen $|s_i\rangle$ ($i = \pm 1, 0$) sind Eigenfunktionen des effektiven Spinoperators S'_x .

Die Übergangswahrscheinlichkeit B für einen Quantenübergang zwischen den Zuständen $|r_0\rangle$, $|r_{-1}\rangle$ des tiefsten Dubletts verschwindet in π -Polarisation des HF-Magnetfeldes, jedoch nicht in σ -Polarisation. In diesem Fall beträgt die relative Übergangswahrscheinlichkeit:

$$B = |\langle r_{-1} | \sum (l_i + g_0 s_i) \mathbf{h} | r_0 \rangle|^2$$

$$= \frac{1}{4} [g_{\parallel}^2 (1 + \sin 2\gamma) (1 - \cos 2\Theta) + g_{\perp}^2 (1 - \sin 2\gamma) (1 + \cos 2\Theta)].$$

Der Winkel Θ gibt dabei die Richtung des HF-Magnetfeldes an. Der Einheitsvektor \mathbf{h} in dieser Richtung hat die Komponenten:

$$\mathbf{h} = (0, \cos \Theta, \sin \Theta).$$

Aus dem bekannten Wert für das effektive magnetische Moment $\mu = 3,02 \pm 0,16 \beta$, der Formel

$$\mu_{\text{eff}} = \left\{ \frac{1}{3} (g_{\parallel}^2 + 2 g_{\perp}^2) S(S+1) \right\}^{1/2} \quad (16)$$

und den Formeln (14) für die g -Faktoren kann man die durch den Jahn-Teller-Effekt bewirkte Aufspaltung δ abschätzen. Da die Orbitale e_{2g} nach den Ergebnissen in Tab. 3 ($i = 20$) überwiegend 3d-Metallcharakter besitzen, vernachlässigen wir die Ligandenbeiträge des Matrixelementes in (12) und setzen $k_2 = (c_2)^2$, wobei c_2 der Koeffizient der 3d-Orbitale in dem Molekülorbital e_{2g} ist. Mit diesem Wert für k_2 kann man mit Hilfe der Formel (16) die g -Faktoren und die Nullfeldaufspaltung D berechnen. Die Resultate sind in Tab. 7 angegeben.

Tab. 7. Chromocen
(in cm^{-1})

x	0,32
k_2	0,81
g_{\parallel}	2,49
g_{\perp}	1,97
D	-37,2
δ	582

Der Wert für δ kann aus

$$\delta = \xi/x \quad \text{und} \quad \xi = \langle e_2 | \xi(r) | e_2 \rangle = k_2 \xi_0 \\ (\xi_0 = 222 \text{ cm}^{-1} \text{ für } \text{Cr}^+)$$

bestimmt werden. δ liegt noch innerhalb des Bereiches $270 \text{ cm}^{-1} < \delta < 610 \text{ cm}^{-1}$, der für das Ferricenium-Kation $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ von PRINS⁴⁶ in verschiedenen Lösungen gefunden wurde.

Ein Magnetfeld mit einer Feldstärke von 10 000 Gauß, dessen Richtung in die x - oder y -Achse weist, führt zu einer Aufspaltung des Dubletts von etwa $0,02 \text{ cm}^{-1}$ bis $0,03 \text{ cm}^{-1}$. Bei dieser Feldstärke muß also ein HF-Magnetfeld von $\nu = 600$ bis 900 MHz eingestrahlt werden, um ein ESR-Signal zu beobachten. Frühere Messungen, die im X-Band ($\nu \sim 10 \text{ GHz}$) und im Q-Band ($\nu \sim 37 \text{ GHz}$) durchgeführt wurden, konnten daher wegen der schwachen Aufspaltung des Dubletts im Falle $H \perp z$ zu keinem ESR-Übergang führen. Außerdem sind im X-Band nur Messungen bis zu einer Feldstärke von etwa 4000 Gauß möglich.

Wegen des geringen Energieabstandes des tiefsten Dubletts $|t_1\rangle, |t_2\rangle$ zu den angeregten Zuständen $|t_i\rangle$ ($i = 3, 4, 5, 6$) ist mit einer schnellen Relaxation auf Grund der Spin-Gitter-Relaxation und damit mit einer starken Linienverbreiterung des ESR-Signals zu rechnen⁴⁸.

Wir beschränkten uns bisher auf die Konfiguration ${}^3\text{E}_{2g}((e_{2g})^3(a_{1g})^1)$ des Grundzustandes. Durch die Operatoren H' und H'' können dem Grundzustand angeregte Zustände beigemischt werden. Solche angeregte Konfigurationen sind ${}^3\text{A}_{2g}((e_{2g})^2(a_{1g})^2)$ und ${}^1\text{A}_{1g}((e_{2g})^4)$. Die Anregungsenergien dürften bei einigen tausend cm^{-1} liegen. Eine entsprechende Bande für den Übergang ${}^3\text{E}_{2g} \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}$ ist im Absorptionsspektrum von Chromocen nicht zu finden²⁸. In erster Ordnung haben diese angeregten Zustände keine Wirkung auf die g -Faktoren, da die Matrixelemente des Bahndrehimpulsoperators innerhalb der Zustände ${}^3\text{E}_{2g}$ und ${}^3\text{A}_{2g}$ bzw. ${}^1\text{A}_{1g}$ verschwinden. Weitere angeregte Zustände entstehen durch die Anregung eines Elektrons aus den Orbitalen e_{2g} und a_{1g} in das Orbital e_{1g} . Nach den Ergebnissen in Tab. 3 liegen die Anregungsenergien bei

$$\varepsilon(e_{1g}) - \varepsilon(e_{2g}) = 24\,000 \text{ cm}^{-1}.$$

Im Absorptionsspektrum von Chromocen beobachtet man eine schwache und breite Bande bei $22\,000 \text{ cm}^{-1}$, die diesen Übergängen zugeordnet werden kann²⁸. Wegen der hohen Anregungsenergie dürfen

wir diese Zustände im Rahmen der hier möglichen Genauigkeit bei der Berechnung der g -Faktoren vernachlässigen.

Die starke Anisotropie der g -Faktoren steht im Einklang mit einer großen Pseudokontaktverschiebung an den Methylprotonen von 1,1'-Dimethylchromocen, wie sie von RETTIG und DRAGO⁴⁵ beobachtet wurde. Pseudokontaktverschiebungen werden verursacht durch dipolare Elektron-Proton-Wechselwirkungen. Die gemessene Verschiebung liegt bei etwa 4000 Hz und entspricht einer Anisotropie von $(g_{||} - g_{\perp}) \cong 2$. Die von uns berechneten g -Faktoren ergeben einen kleineren Wert $(g_{||} - g_{\perp}) \cong 0,5$. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Berechnung des geometrischen Faktors der Methylprotonen meist sehr ungenau ist⁴⁶.

V. Zusammenfassung

Die berechneten g -Faktoren von Manganocen sind nahezu isotrop und stimmen gut mit den experimentellen Werten überein⁹. Die Spinartung des Grundzustandes ${}^6\text{A}_{1g}$ kann weder durch Spin-Bahn-Kopplung noch durch das Ligandenfeld allein aufgehoben werden. Erst das Zusammenwirken beider Störungen führt in höherer Ordnung einer Störungsrechnung zu einer Nullfeldaufspaltung⁴⁹. Die Spin-Spin-Kopplung liefert nur einen geringen Beitrag zur Nullfeldaufspaltung. Durch den von uns berechneten Wert $D = -0,24 \text{ cm}^{-1}$ kann erklärt werden, weshalb im X-Band nur ein ESR-Übergang von Manganocen beobachtet wurde, obwohl der Grundzustand dieser Verbindung ein Sextettzustand ist. Abschätzungen der Nullfeldaufspaltung von ROBERTSON und MCCONNELL¹¹ sowie von PRYCE⁵⁰ ergaben Werte in derselben Größenordnung.

Durch Spin-Bahn-Kopplung und durch die rhombische Verzerrung des Moleküls wird der bahntartete Grundzustand von Chromocen in zwei Kramers-Dubletts und zwei Kramers-Singuletts aufgespalten. Die g -Faktoren sind stark anisotrop. Die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit und der Aufspaltung des tiefsten Dubletts zeigt, unter welchen Bedingungen ein ESR-Übergang zu erwarten ist. Untersuchungen in dieser Richtung werden zur Zeit in diesem Institut durchgeführt.

Die durch MO-Rechnungen vorausgesagte Reihenfolge der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Niveaus ist bei Manganocen und Chromocen gleich: $e_{2g} \lesssim a_{1g} < e_{1g}^*$. Dieselbe Reihenfolge und

der überwiegende 3d-Metallcharakter dieser Orbitale wurde auch für Vanadocen, Ferrocen und Nickelocen gefunden⁶. Manganocen unterscheidet sich jedoch deutlich von diesen Verbindungen durch den Wert des Kovalenzfaktors: $k=0,9$. Durch Vergleich mit den von PRINS et al.⁷ angegebenen Werten $k=0,7$

für Vanadocen, $k=0,5$ für Ferrocen und $k=0,6$ für Nickelocen kann man schließen, daß Manganocen weniger kovalent gebunden ist. Dafür sprechen auch chemische Befunde und physikalische Messungen (Ultrarotspektrum, Massenspektrometrie, Suszeptibilitäts- sowie Leitfähigkeitsmessungen)⁴¹.

- ¹ R. E. ROBERTSON u. H. M. MCCONNELL, J. Phys. Chem. **64**, 70 [1960].
- ² E. M. SHUSTOROVICH u. M. E. DYATKINA, Dokl. Akad. Nauk SSSR **128**, 1234 [1959]; **131**, 113 [1960]; **133**, 141 [1960]; J. Struct. Chem. SSSR **1**, 98 [1960]; **2**, 40 [1961]; **3**, 328 [1962].
- ³ J. P. DAHL u. C. J. BALLHAUSEN, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd. **33**, No. 5 [1961].
- ⁴ R. D. FISCHER, Theor. Chim. Acta **1**, 418 [1963].
- ⁵ A. T. ARMSTRONG, D. G. CARROLL u. S. P. MCGLYNN, J. Chem. Phys. **47**, 1104 [1967].
- ⁶ J. H. SCHACHTSCHNEIDER, R. PRINS u. P. ROS, Inorg. Chim. Acta **1**, 462 [1967].
- ⁷ R. PRINS u. J. D. W. VAN VOORST, J. Chem. Phys. **49**, 4665 [1968].
- ⁸ R. PRINS, J. Chem. Phys. **50**, 4808 [1969].
- ⁹ J. VOITLÄNDER u. E. SCHIMITSCHEK, Z. Elektrochem. **61**, 941 [1957].
- ¹⁰ M. NUSSBAUM u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforsch. **20 a**, 1411 [1965]; **20 a**, 1417 [1965].
- ¹¹ E. LUTZE, Z. Phys. Chemie **8**, 32 [1956].
- ¹² R. HOFFMANN, J. Chem. Phys. **39**, 1397 [1963].
- ¹³ M. WOLFSBERG u. L. HELMHOLZ, J. Chem. Phys. **20**, 837 [1952].
- ¹⁴ J. W. RICHARDSON, W. C. NIEUWPOORT, R. R. POWEL u. W. F. EDGELL, J. Chem. Phys. **36**, 1057 [1962]. — J. W. RICHARDSON, R. R. POWEL u. W. C. NIEUWPOORT, J. Chem. Phys. **38**, 796 [1963].
- ¹⁵ E. CLEMENTI u. D. L. RAIMONDI, J. Chem. Phys. **38**, 2686 [1963].
- ¹⁶ H. BASCH, A. VISTE u. H. B. GRAY, J. Chem. Phys. **44**, 10 [1966].
- ¹⁷ J. HINZE u. H. W. JAFFÉ, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 540 [1962].
- ¹⁸ A. ALMENNINGEN, A. HAALAND u. T. MOTZFELDT, Selected Topics in Structure Chemistry, Universitetsforlaget, Oslo 1967, S. 105.
- ¹⁹ E. WEISS u. E. O. FISCHER, Z. Anorg. u. Allg. Chem. **284**, 69 [1956].
- ²⁰ P. O. LÖWDIN, J. Chem. Phys. **19**, 1570 [1951].
- ²¹ E. O. FISCHER u. H. LEIPFINGER, Z. Naturforsch. **10 b**, 353 [1955].
- ²² J. S. GRIFFITH, Mol. Phys. **3**, 79 [1960].
- ²³ J. H. VAN VLECK, Rev. Mod. Phys. **23**, 213 [1951].
- ²⁴ G. F. KOSTER u. H. STATZ, Phys. Rev. **113**, 445 [1959].
- ²⁵ F. A. COTTON, Chemical Applications of Group Theory, John Wiley, New York 1963.
- ²⁶ C. K. JÖRGENSEN, Orbitals in Atoms and Molecules, Academic Press, London 1962.
- ²⁷ B. N. FIGGIS, Introduction to Ligand Fields, John Wiley, New York 1966.
- ²⁸ L. P. DAVE, Thesis, Imperial College, London 1959.
- ²⁹ D. A. LEVY, Thesis, Cambridge 1960.
- ³⁰ J. BJERRUM, C. J. BALLHAUSEN u. C. K. JÖRGENSEN, Acta Chem. Scand. **8**, 1275 [1954].
- ³¹ J. W. STOUT, J. Chem. Phys. **31**, 709 [1959].
- ³² H. L. SCHLÄFER u. G. GLIEMANN, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Akad. Verlagsges. Frankfurt (Main) 1967.
- ³³ R. M. PITZER, C. W. KERN u. W. N. LIPSCOMB, J. Chem. Phys. **37**, 267 [1962].
- ³⁴ R. MCWEENY, J. Chem. Phys. **34**, 1065 [1961].
- ³⁵ R. E. WATSON, Phys. Rev. **118**, 1036, 1934 [1960].
- ³⁶ M. BLUME u. R. E. WATSON, Proc. Roy. Soc. London A **271**, 565 [1963].
- ³⁷ J. S. GRIFFITH, The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge University Press, London 1961.
- ³⁸ A. ABRAGAM, J. HOROWITZ u. M. H. L. PRYCE, Proc. Roy. Soc. London A **230**, 169 [1955].
- ³⁹ A. VAN HEUVELEN, M. D. LUNDEEN, H. G. HAMILTON u. M. D. ALEXANDER, J. Chem. Phys. **50**, 489 [1969].
- ⁴⁰ J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. **74**, 1168 [1948].
- ⁴¹ G. WILKINSON, Inorg. and Nuclear. Chem. **2**, 95 [1956].
- ⁴² G. E. PAKE, Paramagnetic Resonance, W. A. Benjamin Inc., New York 1962.
- ⁴³ B. R. MCGARVEY, J. Phys. Chem. **61**, 1232 [1957].
- ⁴⁴ F. ENGELMANN, Z. Naturforsch. **8 b**, 775 [1953].
- ⁴⁵ M. F. RETTIG u. R. S. DRAGO, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1361, 3432 [1969].
- ⁴⁶ R. PRINS, Mol. Phys. **19**, 603 [1970].
- ⁴⁷ K. H. HELLWEGE, Einführung in die Festkörperphysik II, Springer-Verlag, Berlin 1970.
- ⁴⁸ A. ABRAGAM u. B. BLEANY, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press, Oxford 1970.
- ⁴⁹ J. H. VAN VLECK u. W. G. PENNEY, Phil. Mag. **17**, 961 [1934].
- ⁵⁰ M. H. L. PRYCE, Suppl. Nuovo Cim. **6**, 817 [1957].