

Zur paramagnetischen Elektronenresonanz metallorganischer Sandwich-Verbindungen, Teil II

The Magnetic Resonance Properties of Some Sandwich Compounds, part II

ROBERT KRIEGER und JÜRGEN VOITLÄNDER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. 27 a, 1444—1455 [1972]; eingegangen am 26. Juni 1972)

In part II the magnetic resonance properties of the lowest lying excited triplet state of ferrocene has been investigated theoretically. As in the case of the ground state of chromocene (part I) we studied the splitting of the orbitally degenerate triplet state by the combined action of spin-orbit coupling and low-symmetry perturbation. The results explain the fact that no ESR spectrum has been observed in the lowest lying triplet state of ferrocene until now. There is also given an estimation of the lifetime of this state. The g-values and parameters of hyperfinestructure of the orbitally degenerate doublet ground state of cobaltocene are calculated and compared with the experimental results. The wave functions used for the calculations were obtained by a self-consistent-charge extended Hückel method.

I. Einleitung

In Teil II sollen die magnetischen Resonaneigenschaften von Cobaltocen im Grundzustand, sowie von Ferrocen im tiefsten angeregten Triplettzustand untersucht werden. Als experimentelle Daten liegen die von NUSSBAUM und VOITLÄNDER¹ durchgeföhrten ESR-Messungen an Cobaltocen vor. Ferrocen ist im Grundzustand diamagnetisch. Alle Bemühungen, einen ESR-Übergang im tiefsten angeregten Triplettzustand von Ferrocen zu beobachten, waren bisher erfolglos². Nach den Ergebnissen der von uns durchgeföhrten MO-Rechnung ist dieser angeregte Triplettzustand bahnentartet. Die Untersuchung der Aufspaltung dieses Zustandes gestaltet sich daher wie im Falle des Grundzustandes von Chromocen, das von uns im Teil I³ behandelt worden ist. Zusätzliche Schwierigkeiten für die Beobachtbarkeit eines ESR-Signals können sich aus der begrenzten Lebensdauer des angeregten Zustandes ergeben². Wir geben daher eine Abschätzung für die Lebensdauer des tiefsten angeregten Triplettzustandes von Ferrocen und vergleichen diesen Wert mit der Quantenenergie eines möglichen ESR-Überganges.

II. Erweiterte Hückel-Rechnungen

Die zur Berechnung der Nullfeldaufspaltung und g-Faktoren erforderlichen Wellenfunktionen werden aus einer erweiterten Hückel-Rechnung — mit

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

selbstkonsistenter Ladung der Atome — gewonnen. Alle Einzelheiten, die die Durchführung der erweiterten Hückelrechnung betreffen, wurden bereits in Teil I³ angegeben. Die Atomabstände in Ferrocen und Cobaltocen konnten aus den von FISCHER et al. 4–5 gemachten Angaben abgeschätzt werden (Tab. 1).

Tab. 1. Atomabstände in $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, (in Å)

	Fe(C_5H_5) ₂	Co(C_5H_5) ₂
Me-C	2,056	2,132
C-C	1,429	1,429
C-H	1,116	1,116

Die Ergebnisse der Berechnungen an Ferrocen und Cobaltocen sind in den Tabellen 2 und 3 enthalten. Dabei wird für jedes Molekülorbital angegeben: die Symmetrie des Orbitals, die Einelektronenenergie ε_i , der Koeffizient der 3d-Funktion in diesem Orbital und die Anzahl der Elektronen. Die Molekülorbitale wurden einer Löwdin-Ladungsanalyse⁶ unterworfen. Die auf diese Weise berechneten Ladungen der Atome sind in Tab. 4 angegeben. Als Grundzustand wurde für Ferrocen die Konfiguration $^1\text{A}_{1g}((\text{e}_{2g})^4(\text{a}_{1g})^2)$ und für Cobaltocen die Konfiguration $^2\text{E}_{1g}((\text{e}_{2g})^4(\text{a}_{1g})^2(\text{e}_{1g})^1)$ angenommen. Die von uns gewählten Konfigurationen entsprechen den Ergebnissen von Suszeptibilitätsmessungen⁷, wonach Ferrocen diamagnetisch ist und Cobaltocen im Grundzustand nur ein ungepaartes Elektron besitzt.

Die Berechnungen zeigen, daß die Reihenfolge der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale bei Ferrocen und Cobaltocen gleich



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 digitized 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.

Tab. 2. Ferrocen.

<i>i</i>	Symmetrie	ϵ_1 (a.E.)	c_{3d}	Orbitaltyp	Anzahl der Elektronen
1	a_{2u}	6,986		$4 p_z$	
2	e_{2g}	2,752	0,121	σ	
3	e_{2u}	2,722		σ	
4	a_{1g}	1,857	0,256	$4s$	
5	e_{1u}	1,612		$\sigma, 4p_{x,y}$	
6	e_{1g}	1,479	0,143	σ	
7	e_{2u}	0,912		σ	
8	e_{2g}	0,893	0,001	σ	
9	e_{1u}	0,690		$4p_{x,y}$	
10	a_{2u}	0,677		$\sigma, 4p_z$	
11	a_{1g}	0,622	0,162	$\sigma, 4s$	
12	a_{2g}	0,608		σ	
13	a_{1u}	0,606		σ	
14	e_{1g}	0,471	0,145	σ	
15	e_{1u}	0,306		$\sigma, 4p_{x,y}$	
16	e_{2g}	— 0,107	0,452	π	
17	e_{2u}	— 0,129		π	
18	e_{1g}	— 0,192	0,960	$3d$	
19	a_{1g}	— 0,272	1,003	$3d$	2
20	e_{2g}	— 0,297	0,904	$3d$	4
21	e_{1g}	— 0,384	0,353	$\pi, 3d$	4
22	e_{1u}	— 0,394		$\pi, 4p_{x,y}$	4
23	e_{2g}	— 0,441	0,072	σ	4
24	e_{2u}	— 0,442		σ	4
25	e_{1u}	— 0,466		σ	4
26	e_{1g}	— 0,466	0,183	$\sigma, 3d$	4
27	a_{2u}	— 0,468		π	2
28	a_{1g}	— 0,502	0,009	$\pi, 4s$	2
29	a_{2u}	— 0,576		σ	2
30	a_{1g}	— 0,586	0,042		2
31	e_{2u}	— 0,656		σ	4
32	e_{2g}	— 0,665	0,033	σ	4
33	e_{1g}	— 0,866	0,018	σ	4
34	e_{1u}	— 0,886		σ	4
35	a_{1g}	— 1,084	0,015	σ	2
36	a_{2u}	— 1,131		$\sigma, 4p_z$	2

Tab. 3. Cobaltocen

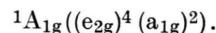
<i>i</i>	Symmetrie	ϵ_1 (a.E.)	c_{3d}	Orbitaltyp	Anzahl der Elektronen
1	a_{2u}	4,976		$4 p_z$	
2	e_{2g}	2,741	0,086	σ	
3	e_{2u}	2,724		σ	
4	e_{1u}	1,557		$\sigma, 4p_{x,y}$	
5	e_{1g}	1,462	0,105	σ	
6	a_{1g}	1,330	0,204	$4s$	
7	e_{2u}	0,910		σ	
8	e_{2g}	0,894	0,025	σ	
9	a_{2u}	0,664		$\sigma, 4p_z$	
10	a_{1g}	0,634	0,165	$\sigma, 4s$	
11	a_{2g}	0,609		σ	
12	a_{1u}	0,608		σ	
13	e_{1u}	0,576		$\sigma, 4p_{x,y}$	
14	e_{1g}	0,463	0,103	σ	
15	e_{1u}	0,253		$4p_{x,y}$	
16	e_{2g}	— 0,121	0,341	π	
17	e_{2u}	— 0,132		π	
18	e_{1g}	— 0,234	0,935	$3d$	1
19	a_{1g}	— 0,294	0,998	$3d$	2
20	e_{2g}	— 0,308	0,945	$3d$	4
21	e_{1g}	— 0,388	0,381	$\pi, 3d$	4
22	e_{1u}	— 0,395		$\pi, 4p_{x,y}$	4
23	e_{2g}	— 0,442	0,072	σ	4
24	e_{2u}	— 0,443		σ	4
25	e_{1u}	— 0,465		σ	4
26	e_{1g}	— 0,465	0,127	$\sigma, 3d$	4
27	a_{2u}	— 0,474		π	2
28	a_{1g}	— 0,506	0,004	$\pi, 4s$	2
29	a_{2u}	— 0,578		σ	2
30	a_{1g}	— 0,586	0,043	σ	2
31	e_{2u}	— 0,658		σ	4
32	e_{2g}	— 0,664	0,028	σ	4
33	e_{1g}	— 0,869	0,018	σ	4
34	e_{1u}	— 0,882		σ	4
35	a_{1g}	— 1,081	0,010	σ	2
36	a_{2u}	— 1,127		$\sigma, 4p_z$	2

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

	Ferrocen	Cobaltocen
Metall	0,231	0,226
Kohlenstoff	— 0,023	— 0,021
Wasserstoff	0,000	— 0,001

III. Ferrocen

Ferrocen ist im Grundzustand diamagnetisch. Der Grundzustand bildet also einen Singulettzustand. Nach den Ergebnissen der MO-Rechnung (Tab. 2) lautet die Konfiguration dieses Zustandes



Angeregte Triplett- und Singulettzustände entstehen durch die Anregung eines Elektrons aus dem

ist: $e_{2g} \leq a_{1g} < e_{1g}^*$ ($i = 20, 19$ und 18 in den Tabellen 2 und 3). Dieselbe Reihenfolge dieser Orbitale ergab sich auch bei Manganocen und Chromocen³ (Teil I) und bei den von PRINS⁸ an Vanadocen und Nickelocen durchgeführten erweiterten Hückelrechnungen. Übereinstimmung besteht auch in dem überwiegenden 3 d-Metallcharakter dieser Orbitale. Der Energieabstand der Orbitale e_{2g} und a_{1g} ist dabei erheblich kleiner als der Energieabstand der Orbitale a_{1g} und e_{1g} . Dies führt dazu, daß bei Ferrocen und Cobaltocen zuerst die Orbitale e_{2g} und a_{1g} mit Elektronen aufgefüllt werden. Der Gewinn an Austauschenergie bei der Besetzung der Niveaus e_{2g} , a_{1g} und e_{1g} nach der Hundschen Regel kann in diesem Fall den Verlust an Orbitalenergie nicht mehr kompensieren. Diese Verbindungen sind daher low-spin-Komplexe.

Niveau e_{2g} oder a_{1g} ($i = 20$ oder $i = 19$ in Tab. 2) in das nächst höher gelegene Niveau e_{1g} ($i = 18$ in Tab. 2). Man erhält auf diese Weise drei angeregte Triplettzustände und drei angeregte Singulettzustände. Die Konfigurationen und Anregungsenergien dieser Zustände sind in Tabelle 5 angegeben. Die Anregungsenergien setzen sich zusammen aus den Einelektronenenergien ε_i und den Integralen der Elektronenwechselwirkung, ausgedrückt durch die Racah-Parameter B und C (vgl. Teil I). Berücksichtigt man außerdem die Konfigurationswechselwirkung der angeregten Zustände gleicher Symmetrie E_{1g} , so erhält man folgende Anregungsenergien:

$$\begin{aligned} \Delta^1 E_{1g}^{\pm} &= \varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_2}{2} + 6B \\ &\quad - C \pm \frac{1}{2} \sqrt{384B^2 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_0 + 6B)^2}, \\ \Delta^3 E_{1g}^{\pm} &= \varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_2}{2} - B \\ &\quad - 3C \pm \frac{1}{2} \sqrt{96B^2 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_0 + 16B)^2}. \end{aligned} \quad (1)$$

Durch Vergleich mit dem von PRINS⁹ gemessenen Absorptionsspektrum von Ferrocen ist es möglich, die Einelektronenenergien ε_i und die Racah-Parameter B und C in (1), mit der üblichen Einschränkung $C = 4B$ (vgl. Teil I), zu bestimmen. Die im Absorptionsspektrum auftretenden Banden bei 22000 cm^{-1} , 23700 cm^{-1} und 31000 cm^{-1} wurden von PRINS⁹ den Übergängen $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1g}$, $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{2g}$ und $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_{1g}$ zugeordnet. Mit der oben genannten Einschränkung für die Racah-Parameter kann man aus den bekannten Anregungsenergien dieser drei Übergänge die Einelektronenenergien $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$, $\varepsilon_0 - \varepsilon_2$ und den Racah-Parameter

B berechnen. Die Werte für diese Parameter sind zusammen mit den Einelektronenenergien, die die MO-Rechnung liefert, in Tabelle 6 angegeben.

Tab. 6. Gemessene und berechnete Werte für die Orbitalenergien von Ferrocen (in cm^{-1}).

	Theorie	Experiment
$\varepsilon_1 - \varepsilon_0$	17 600	22 300
$\varepsilon_0 - \varepsilon_2$	5 400	6 700
B		410

Mit den experimentellen Werten in Tab. 6, die wir aus den Anregungsenergien der angeregten Singulettzustände gewonnen haben, lassen sich nun auch die Anregungsenergien der angeregten Triplettzustände nach den Formeln in (1) und Tab. 5 bestimmen. Wir erhalten für die Übergänge $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_{1g}^-$, $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_{2g}$ und $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_{1g}^+$ die Anregungsenergien 18300 cm^{-1} , 20400 cm^{-1} und 22210 cm^{-1} (Abb. 1).

Wir verwenden für den tiefsten angeregten Triplettzustand, der zweifach bahnentartet und dreifach spinentartet ist, folgende Basisfunktionen:

$$|i\rangle = {}^3c^-(1) |i'\rangle + {}^3c^-(2) |i''\rangle, \quad i = 1, 2, 3, 4, 5, 6. \quad (2)$$

Hier sind $|i'\rangle$ bzw. $|i''\rangle$ ($i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) die Basisfunktionen der Triplettzustände $|{}^3E_{1g}(1)\rangle$ bzw. $|{}^3E_{1g}(2)\rangle$ in Tab. 5.

$$\text{Basis von } {}^3E_{1g}(1): \quad (3)$$

Tab. 5. Konfigurationen und Anregungsenergien der angeregten Singulett- und Triplettzustände von Ferrocen, ohne Konfigurationswechselwirkung der Zustände gleicher Symmetrie

Symmetrie	Konfiguration	Anregungsenergie
$^1A_{1g}$		0
${}^3E_{1g}(1)$	$ e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1 $	$7B - 3C + (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)$
${}^3E_{2g}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [- e_1 \bar{e}_2 e_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1 + e_{-1} \bar{e}_{-2} e_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1]$	$-9B - 3C + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$
${}^3E_{1g}(2)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [- e_1 \bar{e}_{-2} e_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1 + e_{-1} \bar{e}_2 e_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1]$	$-9B - 3C + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$
${}^1E_{1g}(1)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [- e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1 - e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1]$	$9B - C + (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)$
${}^1E_{2g}$	$\frac{1}{2} [- e_1 e_2 \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1 + e_{-1} e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1]$	$-9B - C + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$
${}^1E_{1g}(2)$	$\frac{1}{2} [+ e_1 e_2 \bar{e}_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1 - e_{-1} e_{-2} \bar{e}_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1]$ $+ e_1 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1 + e_{-1} e_2 \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1]$	$3B - C + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$

$$\begin{aligned}
 |1'\rangle &= |e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 e_1|, |2'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} \bar{a}_1 e_1| + |e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{e}_1|], |3'\rangle = |e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} \bar{a}_1 \bar{e}_1|, \\
 |4'\rangle &= |e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 e_{-1}|, |5'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} \bar{a}_1 e_{-1}| + |e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{e}_{-1}|], |6'\rangle = |e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} \bar{a}_1 \bar{e}_{-1}|.
 \end{aligned}$$

Basis von ${}^3E_{1g}(2)$:

$$\begin{aligned}
 |1''\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [-|e_1 \bar{e}_{-2} e_2 e_{-2} a_1 \bar{e}_1| + |e_{-1} \bar{e}_2 e_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1|], \\
 |2''\rangle &= \frac{1}{2} [-|\bar{e}_1 \bar{e}_{-2} e_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1| - |e_1 \bar{e}_{-2} \bar{e}_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1| + |\bar{e}_{-1} \bar{e}_2 e_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1| + |e_{-1} \bar{e}_2 e_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1|], \\
 |3''\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [-|\bar{e}_1 \bar{e}_{-2} \bar{e}_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1| + |\bar{e}_{-1} \bar{e}_2 e_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1|], \\
 |4''\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|e_1 \bar{e}_2 e_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1| + |e_{-1} \bar{e}_{-2} e_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1|], \\
 |5''\rangle &= \frac{1}{2} [|\bar{e}_1 \bar{e}_2 e_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1| + |e_1 \bar{e}_2 e_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1| + |\bar{e}_{-1} \bar{e}_{-2} e_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1| + |e_{-1} \bar{e}_{-2} \bar{e}_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1|], \\
 |6''\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\bar{e}_1 \bar{e}_2 e_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1| + |\bar{e}_{-1} \bar{e}_{-2} \bar{e}_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1|].
 \end{aligned} \tag{4}$$

Die Koeffizienten ${}^3c^\pm(1)$, ${}^3c^\pm(2)$ erhält man aus der Konfigurationswechselwirkung der angeregten Triplettzustände in Tab. 5:

$$\begin{aligned}
 |{}^3E_{1g}^\pm\rangle &= {}^3c^\pm(1) |{}^3E_{1g}(1)\rangle + {}^3c^\pm(2) |{}^3E_{1g}(2)\rangle \\
 ({}^3c^\pm(1), {}^3c^\pm(2)) &= {}^3N^\pm (-2\sqrt{6} B, \Delta {}^3E_{1g}(1) - \Delta {}^3E_{1g}^\pm) \\
 {}^3N^\pm &= (24 B^2 + (\Delta {}^3E_{1g}(1) - \Delta {}^3E_{1g}^\pm)^2)^{-1/2}.
 \end{aligned}$$

Alle Bemühungen, ein ESR-Signal im tiefsten angeregten Triplettzustand von Ferrocen zu beobachten, blieben bisher erfolglos. Wir untersuchen daher, wie im Falle des Grundzustandes von Chromocen (Teil I), die Aufspaltung dieses bahnentarteten Triplettzustandes durch das Zusammenwirken von Spin-Bahn-Kopplung und Jahn-Teller-Effekt. An Hand des Aufspaltungsbildes diskutieren wir, unter welchen Bedingungen ein ESR-Übergang in diesem Zustand möglich ist.

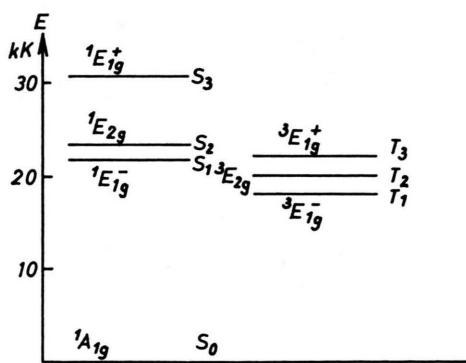


Abb. 1. Angeregte Singulett- und Triplettzustände von Ferrocen (in kK).

Der gesamte Hamilton-Operator lautet

$$\mathcal{H} = H_0 + H' + H'',$$

mit H_0 als ungestörten Hamilton-Operator und H' als Operator der rhombischen Verzerrung. H'' ist der Operator der Spin-Bahn-Kopplung (vgl. Teil I, Gl. (1)). Wir nehmen wieder, wie bei Chromocen, die Störung H' und H'' von derselben Größenordnung an und berechnen daher die Matrixelemente von $H' + H''$ innerhalb der Basisfunktionen (2) des tiefsten angeregten Triplettzustandes.

Da H' mit dem Spinoperator S_z vertauschbar ist, verschwinden alle Matrixelemente zwischen Basisfunktionen, die zu verschiedenen Eigenwerten von S_z gehören. Aus den Eigenwerten der Basisfunktionen

$$\begin{aligned}
 S_z |1\rangle &= |1\rangle, \quad S_z |2\rangle = 0, \quad S_z |3\rangle = -|3\rangle, \\
 S_z |4\rangle &= |4\rangle, \quad S_z |5\rangle = 0, \quad S_z |6\rangle = -|6\rangle.
 \end{aligned}$$

kann man ableiten, daß die Matrix von H' in der Darstellung der Basisfunktionen in drei zweidimensionale Untermatrizen zerfällt. Wegen der Vertauschbarkeit von H' mit dem Spinoperator S haben diese Untermatrizen außerdem die gleichen Matrixelemente und damit dieselben Eigenwerte. Die rhombische Verzerrung H' führt also zu einer Aufspaltung des tiefsten Triplettzustandes in zwei Energieniveaus, von denen jedes dreifach entartet ist. Es liegt jedoch keine Bahnentartung mehr vor, wie man aus den folgenden Eigenfunktionen von H' ablesen kann:

$$\begin{aligned} E = -\delta: \quad & |\hat{1}\rangle = \cos \gamma |1\rangle + \sin \gamma |4\rangle \\ & |\hat{2}\rangle = \cos \gamma |2\rangle + \sin \gamma |5\rangle \\ & |\hat{3}\rangle = \cos \gamma |3\rangle + \sin \gamma |6\rangle, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} E = +\delta: \quad & |\hat{4}\rangle = -\sin \gamma |1\rangle + \cos \gamma |4\rangle \\ & |\hat{5}\rangle = -\sin \gamma |2\rangle + \cos \gamma |5\rangle \\ & |\hat{6}\rangle = -\sin \gamma |3\rangle + \cos \gamma |6\rangle. \end{aligned}$$

In der Darstellung der neuen Basisfunktionen (5) ist die Matrix von H' eine Diagonalmatrix. Der Winkel γ bleibt dabei undefiniert, da auch der Operator H' nicht explizit angegeben wurde (in den später folgenden Ausdrücken für die Nullfeldaufspaltung und die g -Faktoren taucht dieser Winkel γ nicht mehr auf). Bildet man mit den neuen Basisfunktionen in (5) die Matrixelemente des Operators der Spin-Bahn-Kopplung H'' , so liefern die Eigenvektoren und Eigenwerte der gesamten Matrix $H' + H''$ die Aufspaltung der Energieniveaus und die dazugehörigen Wellenfunktionen:

$$\begin{aligned} E = -\sqrt{\delta^2 + F^2}: \quad & |t_1\rangle = \cos \varphi |\hat{1}\rangle + i \sin \varphi |\hat{4}\rangle \\ & |t_2\rangle = \cos \varphi |\hat{3}\rangle - i \sin \varphi |\hat{6}\rangle, \end{aligned} \quad (6)$$

$$E = -\delta: \quad |t_3\rangle = |\hat{2}\rangle$$

$$E = +\delta: \quad |t_4\rangle = |\hat{5}\rangle,$$

$$\begin{aligned} E = +\sqrt{\delta^2 + F^2}: \quad & |t_5\rangle = i \sin \varphi |1\rangle + \cos \varphi |\hat{4}\rangle \\ & |t_6\rangle = -i \sin \varphi |3\rangle + \cos \varphi |\hat{6}\rangle. \end{aligned}$$

Hier sind φ und F definiert durch

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \varphi &= \frac{1}{x} - \sqrt{\frac{1}{x^2} + 1}, \quad x = \frac{F}{\delta}, \\ F &= \frac{1}{2} \xi_0 [({}^3c^-(1))^2 \cdot c_1^2 - ({}^3c^-(2))^2 (2c_2^2 + c_1^2)], \\ \xi &> 0. \end{aligned}$$

φ kann Werte zwischen 0° und -45° annehmen.

Die Aufspaltung des tiefsten angeregten Triplettzustandes von Ferrocen entspricht damit der Aufspaltung des Grundzustandes von Chromocen (vgl. Teil I, Abb. 2 u. Gl. (11)]. Es läßt sich auch jetzt wieder zeigen, daß die Zustände $|t_1\rangle$ und $|t_2\rangle$ bzw. $|t_5\rangle$ und $|t_6\rangle$ in (6) je ein Kramers-Dublett bilden. Die Zustände $|t_3\rangle$ und $|t_4\rangle$ in (6) stellen je ein Kramers-Singulett dar.

An Hand des Aufspaltungsbildes in (6) soll nun diskutiert werden, unter welchen Bedingungen ein ESR-Übergang zu erwarten ist. Wir betrachten zunächst wieder nur das tiefstegelegene Kramers-

Dublett mit der Energie $-\sqrt{\delta^2 + F^2}$. Da die Anregungsenergie zum nächst höheren Niveau $\sqrt{\delta^2 + F^2} - \delta$ beträgt, die Spin-Bahn-Kopplungskonstante von Fe^+ bei 368 cm^{-1} liegt¹⁰ und wir δ

Wir verwenden für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante den Wert für die d^n -Konfiguration des monopositiven Metall-Kations.

von derselben Größenordnung angenommen haben, ist die Anregungsenergie für einen ESR-Übergang zum Niveau $|t_3\rangle$ unter normalen Bedingungen zu groß. Beschränkt man sich auf das Kramers-Dublett mit den Wellenfunktionen $|t_1\rangle$, $|t_2\rangle$ und beschreibt die Aufspaltung dieses Dubletts in einem äußeren Magnetfeld durch einen Spin-Hamilton-Operator mit dem effektiven Spin $S' = 1/2$, so erhält man für die g -Faktoren folgende Ausdrücke:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2 \cdot \langle t_1 | \sum_i (l_z(i) + g_0 s_z(i)) | t_1 \rangle \\ &= 2g_0 - 2 \frac{G \cdot x}{(1 + x^2)^{1/2}}, \end{aligned} \quad (7)$$

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

$$G = [({}^3c^-(1))^2 c_1^2 + ({}^3c^-(2))^2 (2c_2^2 - c_1^2)].$$

Die Koeffizienten c_1 , c_0 und c_2 sind die Koeffizienten der 3d-Orbitale in den Molekülorbitalen e_{1g} , a_{1g} und e_{2g} ($i = 18, 19, 20$ in Tab. 2). Das Auftreten dieser Koeffizienten in den Ausdrücken in (7) entspricht der Tatsache, daß wir auch hier bei der Berechnung der Matrixelemente der Operatoren der Spin-Bahn-Kopplung und des Operators der Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld nur die Einzentrenintegrale des Zentralatoms berücksichtigt haben. Die Gründe dafür wurden bereits in Teil I angegeben. ${}^3c^{\pm}(i)$ ($i = 1, 2$) sind die Koeffizienten, die sich aus der Konfigurationswechselwirkung ergeben [Gl. (2)].

Aus $g_{\perp} = 0$ in (7) folgt wie bei Chromocen, daß das Kramers-Dublett $|t_1\rangle$, $|t_2\rangle$ in erster Näherung nicht aufgespaltet werden kann, wenn die Richtung des äußeren Magnetfeldes in die x - oder y -Achse des Moleküls weist. Liegt das Magnetfeld parallel zur z -Achse, so findet eine Aufspaltung statt, aber die Übergangswahrscheinlichkeit für einen ESR-Übergang verschwindet. Dies folgt aus dem Verschwinden der folgender Matrixelemente [vgl. Gl. (13) in Teil I]:

$$\langle t_1 | \sum_i (\mathbf{l}_i + g_0 \mathbf{s}_i) | t_2 \rangle = 0. \quad (8)$$

Berücksichtigt man auch das nächst höher gelegene Niveau $|t_3\rangle$ mit der Energie $-\delta$ in der Be-

schreibung durch den Spin-Hamilton-Operator und ordnet 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 , so erhält man für die g -Faktoren und die Nullfeldaufspaltung:

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

$$g_{\parallel} = \langle t_1 | \sum_i (l_z(i) + g_0 s_z(i)) | t_1 \rangle = g_0 - \frac{G \cdot x}{(1 + x^2)^{1/2}},$$

$$g_{\perp} = \sqrt{2} \langle t_1 | \sum_i (l_x(i) + g_0 s_x(i)) | t_3 \rangle \quad (9)$$

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

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

Auch hier bringt die Beschreibung durch den effektiven Spin $S' = 1$ keine Veränderung für den Fall, daß das Magnetfeld in die z -Richtung weist. Aus dem Verschwinden der Matrixelemente des Operators der Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld in (8) folgt, daß kein Quantenübergang zwischen den Zuständen $|t_1\rangle$, $|t_2\rangle$ des Kramers-Dubletts möglich ist. Wegen $g_{\perp} \neq 0$ findet jedoch jetzt eine Aufspaltung des Dubletts statt, wenn das Magnetfeld in die x - oder y -Achse des Moleküls weist. Liegt das Magnetfeld parallel zur x -Richtung, so erhält man für den effektiven Tripletzustand dieselben Ausdrücke für die Energieniveaus und Wellenfunktionen, die wir für Chromocen in Teil I angegeben haben. Auch die Übergangswahrscheinlichkeit läßt sich auf dieselbe Weise berechnen. In diesen Ausdrücken sind nur die Werte für g_{\parallel} und g_{\perp} sowie für D , $|t_1\rangle$, $|t_2\rangle$ und $|t_3\rangle$ einzusetzen, die für Ferrocen berechnet wurden und in (6) und (9) angegeben sind (vgl. Abb. 2 und 3 in Teil I).

Im Gegensatz zu Chromocen ist es jedoch bei Ferrocen nicht möglich, die durch den Jahn-Teller-Effekt bewirkte Aufspaltung δ abzuschätzen, da das effektive magnetische Moment des angeregten Tripletzustandes nicht bekannt ist. Der Wert für δ dürfte in dem Bereich $100 \text{ cm}^{-1} < \delta < 1000 \text{ cm}^{-1}$ liegen. Der für Chromocen berechnete Wert von δ lag nach den Ergebnissen in Teil I bei 582 cm^{-1} . Als Wertebereich von δ für das Ferricenium-Kation $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ in verschiedenen Lösungen wurde von PRINS¹¹ $270 \text{ cm}^{-1} < \delta < 610 \text{ cm}^{-1}$ angegeben.

Die g -Faktoren und die Nullfeldaufspaltung D in (9) wurden für verschiedene Werte von δ berechnet und in Tabelle 7 angegeben. Die Größen F und G

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

δ	100	500	1000
x	-0,128	-0,0256	-0,0128
g_{\parallel}	3,29	2,0256	2,0128
g_{\perp}	1,99	2,00	2,00
D	-62	-16	-5
Δ	0,014	0,054	0,16

in (9) setzen sich aus den Einelektronenenergien ε_i , dem Racah-Parameter B , der Spin-Bahn-Kopplungskonstante von $\text{Fe}^+ \xi_0 = 368 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁰ und den 3d-Koeffizienten c_1 und c_2 der Molekülorbitale e_{1g} und e_{2g} zusammen. Für die Parameter $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$, $\varepsilon_0 - \varepsilon_2$ und B verwenden wir die experimentellen Werte aus Tabelle 6. Die Koeffizienten c_1 und c_2 werden den Ergebnissen der MO-Rechnung in Tabelle 2 entnommen. In Tab. 7 ist auch die Aufspaltung Δ des tiefsten Kramers-Dubletts $|r_1\rangle$, $|r_0\rangle$ für den Fall $H \perp z$ bei 10000 Gauß Feldstärke in cm^{-1} angegeben. Die angegebenen Aufspaltungen entsprechen einer Frequenz von $\nu = 420 \text{ MHz}$ für $\delta = 100 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1,6 \text{ GHz}$ für $\delta = 500 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 4,8 \text{ GHz}$ für $\delta = 1000 \text{ cm}^{-1}$. Der wahrscheinlichste Wert dürfte bei $\nu = 1,6 \text{ GHz}$ für $\delta = 500 \text{ cm}^{-1}$ liegen. Wir schließen dies aus den Werten δ , die für Chromocen (Teil I) und das Ferricenium-Kation $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ ¹¹ gefunden wurden.

MÜLLER-GOLDEGG und VOITLÄNDER² versuchten, ein ESR-Spektrum im tiefsten angeregten Tripletzustand von Ferrocen zu erhalten. Sie konnten aber keinerlei Anzeichen eines Absorptionsüberganges finden. Diese Tatsache steht im Einklang mit den von uns gefundenen Ergebnissen (Tab. 7), nach denen ein ESR-Übergang weder im X- ($\nu \sim 9 \text{ GHz}$) noch im Q-Band ($\nu \sim 37 \text{ GHz}$) möglich ist. Zudem werden Messungen im X-Band nur bis zu einer Feldstärke von etwa 4000 Gauß durchgeführt.

Das Ausbleiben eines ESR-Signals im tiefsten angeregten Tripletzustand von Ferrocen wurde von MÜLLER-GOLDEGG und VOITLÄNDER² zum Anlaß genommen, das „Phosphoreszenzverhalten“ von Ferrocen selbst eingehender zu untersuchen. Denn aus der begrenzten Lebensdauer des angeregten Tripletzustandes können sich zusätzliche Schwierigkeiten für die Beobachtbarkeit eines ESR-Überganges ergeben. Nach BLOCHINZEW¹² ist die Lebensdauer für elektrische Dipolstrahlung (spontane Emission) gegeben durch:

$$\tau = 3 c^3 \hbar / [32 \pi^3 \nu^3 \sum |D_{mn}|^2], \quad (10)$$

wobei D_{mn} das Matrixelement für den Vektor des elektrischen Moments zwischen den Zuständen $|m\rangle$ und $|n\rangle$ ist:

$$D_{mn} = -\langle m | e \mathbf{r} | n \rangle.$$

Die Summe in (10) wird über alle Polarisationsrichtungen ausgeführt. Da die Anregungsenergie des tiefsten Triplettzustandes bei 20000 cm^{-1} liegt (vgl. Abb. 1), erhalten wir für $\nu \approx 5,7 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-1}$. D_{mn} ist der Größenordnung nach gleich $-ea$, wo a den Atomradius bedeutet, so daß $|D_{mn}| \approx 2 \cdot 10^{-18}$ (cgs-Einheiten). Damit finden wir $\tau \approx 10^{-8} \text{ sec}$. Besitzt das Molekül ein Inversionszentrum, wie im Falle des Ferrocens, so sind elektrische Dipolstrahlungsübergänge aus Symmetriegründen verboten. Die Übergangswahrscheinlichkeit für magnetische Dipolstrahlung oder elektrische Quadrupolstrahlung ist etwa um den Faktor $(2\pi a/\lambda)^2$ kleiner als für elektrische Dipolstrahlung, was bei einer Quantenenergie von 20000 cm^{-1} etwa dem Faktor 10^{-6} entspricht¹². Die Lebensdauer für diese Übergänge liegt demnach bei 10^{-2} sec . Schwingungen des Moleküls führen zu einer zeitabhängigen Verzerrung der D_{5a} -Symmetrie des Moleküls. Dadurch wird das Verbot für elektrische Dipolstrahlung zum Teil wieder aufgehoben. Die Lebensdauer für angeregte Zustände ist daher kürzer als 10^{-2} sec und länger als 10^{-8} sec . Bisher haben wir jedoch noch nicht berücksichtigt, daß Übergänge aus dem angeregten Triplettzustand in den Singulett-Grundzustand Spin-verboten sind. Durch Spin-Bahn-Kopplung können dem angeregten Triplettzustand Singulettzustände beigemischt werden. Die gestörte Wellenfunktion des Triplettzustandes lautet:

$$\begin{aligned} |^3E_{1g}'\rangle &= |^3E_{1g}\rangle + \sum_{+,-} |^1E_{1g}^\pm\rangle \frac{\langle ^1E_{1g}^\pm | H_1 | ^3E_{1g}\rangle}{(\Delta^3E_{1g} - \Delta^1E_{1g}^\pm)} \\ &\quad + |^1E_{2g}\rangle \frac{\langle ^1E_{2g} | H_1 | ^3E_{1g}\rangle}{(\Delta^3E_{1g} - \Delta^1E_{2g})}, \end{aligned}$$

mit H_1 als Operator der Spin-Bahn-Kopplung [Gl. (1) in Teil I]. Beschränkt man sich in (11) auf den nächstgelegenen Singulettzustand $|^1E_{1g}\rangle$ (vgl. Abb. 1), so erhält man für die Lebensdauer des tiefsten angeregten Triplettzustandes:

$$\tau = \frac{3c^3\hbar}{3\omega^3 \sum |\langle ^1A_{1g} | e \mathbf{r} | ^3E_{1g}'\rangle|^2},$$

wobei

$$\begin{aligned} \langle ^1A_{1g} | e \mathbf{r} | ^3E_{1g}'\rangle &= \langle ^1A_{1g} | e \mathbf{r} | ^1E_{1g}\rangle \frac{\langle ^1E_{1g} | H_1 | ^3E_{1g}\rangle}{(\Delta^3E_{1g} - \Delta^1E_{1g})}. \end{aligned}$$

Die Lebensdauer für den Übergang $|^3E^{-}\rangle \rightarrow |^1A_{1g}\rangle$ ist also etwa um den Faktor

$$|\xi_0/(\Delta^3E_{1g} - \Delta^1E_{1g})|^{-2} \approx 10^2$$

größer als für den Übergang zwischen den Singulettzuständen $|^1E_{1g}\rangle \rightarrow |^1A_{1g}\rangle$ ($\xi_0 = 368 \text{ cm}^{-1}$ für Fe und $(\Delta^1E_{1g} - \Delta^3E_{1g}) = 3700 \text{ cm}^{-1}$). Wir schließen daraus, daß die Lebensdauer des tiefsten angeregten Triplettzustandes nicht kürzer als 10^{-6} sec sein kann, selbst wenn elektrische Dipolstrahlungsübergänge als erlaubt angesehen werden. Ein Vergleich mit der von uns gefundenen Übergangsfrequenz von $\nu = 1,6 \text{ GHz}$ bei 10000 Gauß Feldstärke (Tab. 7: $\delta = 500 \text{ cm}^{-1}$) zeigt, daß die Lebensdauer für einen ESR-Übergang noch groß genug ist: $\tau \gg 1/\nu$.

Die von SCOTT und BECKER¹³ beobachtete Abklingzeit der Phosphoreszenz von 2 sec wäre nach unserem Ergebnis nur möglich, wenn Übergänge auf Grund elektrischer Dipolstrahlung streng verboten sind. Die Lebensdauer für magnetische Dipolstrahlungsübergänge beträgt etwa 10^{-2} sec . Wie oben gezeigt wurde, entspricht das Spin-Verbot einer Verlängerung der Lebensdauer um den Faktor 10^2 . Damit würde man tatsächlich eine Abklingzeit in der Größenordnung von 1 sec erhalten. Ein strenges Verbot für Übergänge durch elektrische Dipolstrahlung ist jedoch wegen der Schwingungen des Moleküls sicher ausgeschlossen. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß die bei Übergangsmetall-Komplexen gemessenen Abklingzeiten von phosphoreszierenden Zuständen meistens in der Größenordnung von 10^{-3} sec bis höchstens 10^{-1} sec liegen. Keine Übereinstimmung besteht auch zwischen der von SCOTT und BECKER¹⁴ angegebenen Lage der angeregten Triplettzustände T_1 , T_2 und T_3 bei 14100 cm^{-1} , 16100 cm^{-1} und 18500 cm^{-1} und den von uns berechneten Anregungsenergien von 18300 cm^{-1} , 20400 cm^{-1} und 22200 cm^{-1} . Die von SMITH und MEYER¹⁵ beobachtete Phosphoreszenz, deren Maximum bei 20000 cm^{-1} bzw. 21500 cm^{-1} (bei Einlagerung des Ferrocens in Methan bzw. Argon) auftrat, entspricht schon weitaus besser der von uns berechneten Anregungsenergie des tiefsten Triplettzustandes. Dies trifft auch für die von MÜLLER-GOLDEGG und VOITLÄNDER² durchgeführten Phosphoreszenzmessungen an Ferrocen zu: sie fanden ein schwaches Phosphoresenzspektrum mit einem Maximum bei 21000 cm^{-1} . Die von SCHANDRY und VOITLÄNDER¹⁶ unternommenen Versuche, den tiefsten Triplettzustand mit einem Neodym-Laser

direkt anzuregen, führten leider zu keinem Erfolg, obwohl die eingestrahlte Wellenlänge von 5320 Å (= 18800 cm⁻¹) ziemlich gut mit der von uns berechneten Anregungsenergie von 18300 cm⁻¹ übereinstimmt. Möglicherweise erklärt sich das aus der Tatsache, daß der Grundzustand und die angeregten Zustände zu verschiedenen Elektronenkonfigurationen gehören. Über das Franck-Condon-Prinzip führt das bekanntlich zu einer Stokesverschiebung der Phosphoreszenzemission zu größeren Wellenlängen¹⁷. Zugleich findet die Absorption (direkte Anregung) bei kürzeren Wellenlängen statt. Daraus könnten wir schließen, daß die direkte Anregung des tiefsten Tripletzustandes von SCHANDRY und VÖTT-LÄNDER¹⁶ mit einer zu großen Wellenlänge durchgeführt wurde.

Zum Abschluß sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, die Lebensdauer des tiefsten angeregten Tripletzustandes aus dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten des Absorptionsspektrums von Ferrocen⁹ für d-d Übergänge und den von McGLYNN et al.¹⁸ angegebenen Formeln abzuschätzen. Wir erhalten damit eine Abklingzeit von etwa $\tau \approx 10^{-3}$ sec.

IV. Cobaltocen

Das bei Cobaltocen gemessene effektive magnetische Moment $\mu = 1,76 \beta$ ¹⁹ weicht nur wenig von dem Wert $\mu = 1,73 \beta$ für ein ungepaartes Elektron ab. Da das Molekülorbital e_{1g} ($i = 18$ in Tab. 3) nach dem Ergebnis der MO-Rechnung das höchste besetzte Orbital ist, nehmen wir die Konfiguration $^2E_{1g}[(e_{2g})^4 (a_{1g})^2 (e_{1g})^1]$ als Konfiguration des Grundzustandes an. Dieser Grundzustand ist zweifach bahnentartet und zweifach spinentartet. Zur Darstellung verwenden wir folgende Basisfunktionen:

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1 e_1|, & (12) \\ |2\rangle &= |e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1 \bar{e}_1|, \\ |3\rangle &= |e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1 e_{-1}|, \\ |4\rangle &= |e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1 \bar{e}_{-1}|. \end{aligned}$$

Die Entartung des Grundzustandes kann, wie bei Chromocen, durch Spin-Bahn-Kopplung und Jahn-Teller-Effekt aufgehoben werden. Dazu berechnen wir wieder die Matrixelemente von $H' + H''$ innerhalb der Basisfunktionen (12), wobei H' der Operator der rhombischen Verzerrung und H'' der Operator der Spin-Bahn-Kopplung [vgl. Gl. (1) in Teil I]

ist. Da H' mit dem Spinoperator S_z vertauschbar ist, zerfällt die Matrix von H' in der Darstellung der Basis (12) in zwei gleiche Untermatrizen. Die rhombische Verzerrung H' des Moleküls führt also zu einer Aufspaltung des Grundzustandes in zwei Kramers-Dubletts mit den Energien $-\delta$ und $+\delta$:

$$\begin{aligned} E = -\delta: \quad & |\hat{1}\rangle = \cos \gamma |1\rangle + \sin \gamma |3\rangle \\ & |\hat{2}\rangle = \cos \gamma |2\rangle + \sin \gamma |4\rangle, \quad (13) \\ E = +\delta: \quad & |\hat{3}\rangle = -\sin \gamma |1\rangle + \cos \gamma |3\rangle \\ & |\hat{4}\rangle = -\sin \gamma |2\rangle + \cos \gamma |4\rangle. \end{aligned}$$

In der Darstellung der neuen Basisfunktionen (13) ist die Matrix von H' eine Diagonalmatrix. Der Winkel γ bleibt undefiniert (vgl. Kap. III). Wir bilden mit den neuen Basisfunktionen in (13) die Matrixelemente des Operators der Spin-Bahn-Kopplung H'' und erhalten aus den Eigenvektoren und Eigenwerten der gesamten Matrix $H' + H''$ die Aufspaltung der Energieniveaus und die entsprechenden Wellenfunktionen:

$$\begin{aligned} E = -\sqrt{\delta^2 + F^2}: \quad & |t_1\rangle = \cos \varphi |\hat{1}\rangle + i \sin \varphi |\hat{3}\rangle, \\ & |t_2\rangle = \cos \varphi |\hat{2}\rangle - i \sin \varphi |\hat{4}\rangle, \quad (14) \\ E = +\sqrt{\delta^2 + F^2}: \quad & |t_3\rangle = \sin \varphi i |\hat{1}\rangle + \cos \varphi |\hat{3}\rangle, \\ & |t_4\rangle = -i \sin \varphi |\hat{2}\rangle + \cos \varphi |\hat{4}\rangle. \end{aligned}$$

Dabei sind φ und F definiert durch

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \varphi &= \frac{1}{x} - \sqrt{1 + \frac{1}{x^2}}, \quad x = F/\delta, \\ F &= \frac{1}{2} \xi_0 c_1^2. \end{aligned}$$

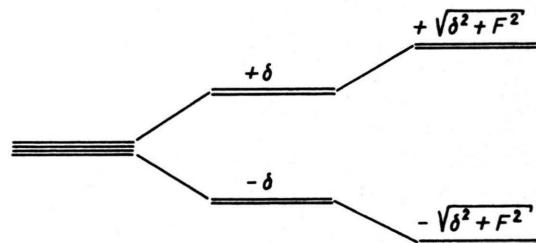


Abb. 2. Aufspaltung des $^2E_{1g}$ -Grundzustandes von Cobaltocen.

φ kann Werte zwischen 0° und -45° annehmen. Durch Anwendung des Operators der Zeitumkehr kann man leicht nachweisen, daß die Zustände $|t_1\rangle$ und $|t_2\rangle$ bzw. $|t_3\rangle$ und $|t_4\rangle$ je ein Kramers-Dublett bilden (Abb. 2).

Wir betrachten das tiefstgelegene Kramers-Dublett $|t_1\rangle, |t_2\rangle$ mit der Energie $-\sqrt{\delta^2 + F^2}$. Da

die Anregungsenergie zum nächst höheren Niveau $|t_3\rangle, |t_4\rangle 2\sqrt{\delta^2 + F^2}$ beträgt und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante von Co^+ bei 456 cm^{-1} liegt, ist ein ESR-Übergang zum nächst höheren Kramers-Dublett $|t_3\rangle, |t_4\rangle$ ausgeschlossen. Wir beschreiben die Aufspaltung des Dubletts in einem äußeren Magnetfeld durch einen Spin-Hamilton-Operator mit dem effektiven Spin $S' = 1/2$ und erhalten für die g -Faktoren folgende Ausdrücke:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2 \langle t_1 | \sum_i (l_z(i) + g_0 s_z(i)) | t_1 \rangle = g_0 - 2 \cdot \frac{k_1 \cdot x}{\sqrt{1+x^2}} \\ g_{\perp} &= 2 \langle t_1 | \sum_i (l_x(i) + g_0 s_x(i)) | t_2 \rangle = g_0 \frac{1}{\sqrt{1+x^2}} \\ x &= F/\delta, \quad F = \frac{1}{2} c_1^2 \xi_0, \quad k_1 = c_1^2. \end{aligned} \quad (15)$$

Der Koeffizient c_1 in (15) ist der Koeffizient der 3d-Orbitale in den Molekülorbitalen e_{1g} ($i = 18$ in Tab. 3). Das Auftreten dieses Koeffizienten in (15) entspricht wiederum der Tatsache, daß wir auch hier bei der Berechnung der Matrixelemente des Operators der Spin-Bahn-Kopplung und des Operators der Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld nur die Einzentrenintegrale des Zentralatoms berücksichtigt haben (vgl. Teil I).

Weist das Magnetfeld in die Richtung der z -Achse des Moleküls, so erhalten wir für die relative Übergangswahrscheinlichkeit B_{\parallel} für einen Quantenübergang zwischen den Zuständen $|t_1\rangle$ und $|t_2\rangle$ in σ -Polarisation des HF-Magnetfeldes h_1 :

$$B_{\parallel} = |\langle t_1 | \sum_i (l_i + g_0 s_i) h_1 | t_2 \rangle|^2 = \frac{1}{4} g_{\perp}^2.$$

h_1 ist der Einheitsvektor in die Richtung des HF-Magnetfeldes und hat die Komponenten:

$$h_1 = (\cos \theta, \sin \theta, 0).$$

Steht die Richtung des Magnetfeldes senkrecht zur z -Achse, z. B. parallel zur x -Achse, dann findet eine Aufspaltung des tiefsten Kramers-Dubletts in die Wellenfunktionen

$$\begin{aligned} |s_{1/2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|t_1\rangle + |t_2\rangle), \\ |s_{-1/2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|t_1\rangle - |t_2\rangle) \end{aligned}$$

statt. Diese Wellenfunktionen sind Eigenfunktionen des effektiven Spinoperators S'_x . Die Übergangswahrscheinlichkeit B_{\perp} für σ -Polarisation ist dann gegeben durch

$$\begin{aligned} B_{\perp} &= |\langle s_{1/2} | \sum_i (l_i + g_0 s_i) h_1 | s_{-1/2} \rangle|^2 \\ &= \frac{1}{4} g_{\perp}^2 \cos^2 \theta + \frac{1}{4} g_{\parallel}^2 \sin^2 \theta. \end{aligned}$$

mit h_1 als Einheitsvektor in die Richtung des HF-Magnetfeldes:

$$h_1 = (0, \cos \theta, \sin \theta).$$

Wegen des Verschwindens der Matrixelemente

$$\begin{aligned} \langle t_1 | \sum_i (l_z(i) + g_0 s_z(i)) | t_2 \rangle &= 0, \\ \langle s_{1/2} | \sum_i (l_x(i) + g_0 s_x(i)) | s_{-1/2} \rangle &= 0 \end{aligned}$$

ist für die Fälle $H \parallel z$ und $H \perp z$ kein ESR-Übergang in π -Polarisation des HF-Magnetfeldes möglich.

Berechnet man die g -Faktoren nach den Formeln in (15) für verschiedene Werte von x , so erhält man die in Tab. 8 angegebenen Resultate. Dabei wurde für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante der Wert $\xi_0 = 456 \text{ cm}^{-1}$ für Co^+ verwendet und der Wert für $c_1 = 0,935$ der Tab. 3 ($i = 18$) entnommen. Angegeben sind in Tab. 8 auch die Werte für die durch den Jahn-Teller-Effekt bewirkte Aufspaltung δ und das effektive magnetische Moment.

Tab. 8. Cobaltocen (δ in cm^{-1}).

x	δ	g_{\parallel}	g_{\perp}	$\mu_{\text{eff}}(\beta)$
0,1	1990	1,83	2,00	1,68
0,2	995	1,66	1,96	1,62
0,3	663	1,50	1,83	1,50

Für das tiefste Kramers-Dublett können wir nach einer Formel von GRIFFITH¹⁰ folgende Ausdrücke für die Hyperfein-Kopplungskonstanten herleiten:

$$\begin{aligned} A_{\parallel} &= 2 \cdot \langle t_1 | P \left(\sum_i l_z(i) - \varkappa \sum_i s_z(i) + \frac{1}{7} \sum_i a_z(i) \right) | t_1 \rangle \\ &= -\varkappa \cdot P + A_{4s} \varrho_{4s} + \frac{2}{7} P c^2 1 + P(g_{\parallel} - g_0), \quad (16) \\ A_{\perp} &= \langle t_1 | P \left(\sum_i l_{\perp}(i) - \varkappa \sum_i s_{\perp}(i) + \frac{1}{7} \sum_i a_{\perp}(i) \right) | t_2 \rangle \\ &= -\varkappa \cdot P + A_{4s} \varrho_{4s} - \frac{1}{7} P c^2 1 \frac{1}{\sqrt{1+x^2}} + P(g_{\perp} - g_0). \end{aligned}$$

Wie bei Manganocen (vgl. Teil I) ist $P = 2\gamma_N \beta_0 \beta_N$ und \varkappa eine dimensionslose Konstante. $A_{4s} \cdot \varrho_{4s}$ ist der Beitrag, der von einem ungepaarten Elektron im 4s-Orbital des Zentralatoms mit der Dichte ϱ_{4s} herrührt. Dieser Beitrag verschwindet, da das Molekülorbital a_{1g} ($i = 19$ in Tab. 3), das als einziges Molekülorbital aus Symmetriegründen eine Beimischung des 4s-Orbitals haben kann, mit zwei gepaarten Elektronen besetzt ist. Dies folgt aus der von uns angenommenen Konfiguration ${}^2E_{1g}[(e_{2g})^4 (a_{1g})^2 (e_{1g})^1]$ des Grundzustandes. Durch den Term

$-\varkappa P$ wird die Polarisation der inneren 1s-, 2s- und 3s-Elektronen (bei neutralen Atomen auch der 4s-Elektronen) durch ungepaarte 3d-Elektronen berücksichtigt. Wir verwenden zur Berechnung von $-\varkappa P$ die von ABRAGAM et al.²⁰ angegebenen experimentellen Werte $\varkappa = 0,32$, $P = 220 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ für das Co^{++} -Ion, $\varkappa = 0,23$, $P = 220 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ für das neutrale Cobaltatom und die Werte $\varkappa = 0,23$, $P = 350 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, die für das Cobalt-Phthalocyanin gefunden wurden²¹. Die Parameter der Hyperfeinstruktur sind für verschiedene Werte von x berechnet worden. Die Ergebnisse sind in Tab. 9 angegeben.

Tab. 9. Hyperfein-Konstanten von Cobaltocen (in MHz).

x	\varkappa, P^*	A_{\parallel}	A_{\perp}
0,1	Ion	-157	-289
0,1	Atom	-97	-229
0,1	Phthal.	-154	-364
0,2	Ion	-272	-317
0,2	Atom	-212	-257
0,2	Phthal.	-338	-411
0,3	Ion	-387	-394
0,3	Atom	-318	-334
0,3	Phthal.	-506	-531

* Ion: $\varkappa = 0,32$, $P = 220 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$,
Atom: $\varkappa = 0,23$, $P = 220 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$,
Co-Phthalocyanin: $\varkappa = 0,23$, $P = 350 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Interessant ist ein Vergleich der in den Tab. 8 und 9 angegebenen Resultate mit den experimentellen Werten, die aus den von NUSSBAUM und VÖRTLÄNDER¹ durchgeföhrten ESR-Messungen an Cobaltocen gewonnen wurden. Ein durch Cosublimation mit Ferrocen hergestellter Einkristall ergab in σ -Polarisation bei 4°K im X-Band ein Spektrum. Der Kristall war so in den Resonanzraum eingelegt, daß der Winkel θ zwischen der Symmetrieachse der einen Moleküllart in der Elementarzelle und dem statischen Feld H durch Drehen des Resonanzraumes von 0° auf 90° variiert werden konnte. Vermutlich ist der Kristall bei der Abkühlung jedoch teilweise zerbrochen und hat dadurch seine Lage verändert¹. Infolge der Unsicherheit in der Kristallorientierung wurde unter den gegensätzlichen Annahmen $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 90^\circ$ analysiert. Die beiden möglichen Resultate der ESR-Messung lauten dann:

$$\begin{array}{lll} \text{für } \theta = 0^\circ: & g_{\parallel} = 1,67 & g_{\perp} = 1,74 \\ & |A_{\parallel}| = 274 \text{ MHz} & |A_{\perp}| = 384 \text{ MHz} \\ \text{für } \theta = 90^\circ: & g_{\parallel} = 1,74 & g_{\perp} = 1,67 \quad (17) \\ & |A_{\parallel}| = 469 \text{ MHz} & |A_{\perp}| = 274 \text{ MHz} \end{array}$$

Wie aus den Ergebnissen in den Tab. 8 und 9 zu ersehen ist, gilt für die berechneten Werte der g -Faktoren und der Hyperfein-Konstanten stets die Beziehung:

$$g_{\parallel} < g_{\perp}, \quad |A_{\parallel}| < |A_{\perp}|.$$

Diese Beziehung ist in (17) nur für den Fall $\theta = 0^\circ$ gültig. Der Fall $\theta = 90^\circ$ scheidet damit aus. Die beste Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten der g -Faktoren finden wir für $x = 0,2$:

$$\text{Theorie: } g_{\parallel} = 1,66, \quad g_{\perp} = 1,96,$$

$$\text{Experiment: } g_{\parallel} = 1,67, \quad g_{\perp} = 1,74.$$

Dies gilt auch für die berechneten und gemessenen Werte der Hyperfein-Konstanten. Auch hier ist die Übereinstimmung für $x = 0,2$ noch am besten. Mit den Werten $\varkappa = 0,32$, $P = 220 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ des Co-Ions²⁰ erhalten wir:

$$\text{Theorie: } A_{\parallel} = -272 \text{ MHz}, \quad A_{\perp} = -317 \text{ MHz},$$

$$\text{Experiment: } |A_{\parallel}| = 274 \text{ MHz}, \quad |A_{\perp}| = 384 \text{ MHz}.$$

Der Wert $x = 0,2$ entspricht einer sehr großen Aufspaltung δ durch den Jahn-Teller-Effekt: $\delta = 995 \text{ cm}^{-1}$. Damit wird auch verständlich, weshalb das effektive magnetische Moment von Cobaltocen trotz der Bahnentartung des Grundzustandes $^2\text{E}_{1g}[(\text{e}_{2g})^4 (\text{a}_{1g})^2 (\text{e}_{1g})^1]$ nur wenig vom Nur-Spinwert für ein ungepaartes Elektron abweicht. Das für $x = 0,2$ nach der Formel

$$\mu_{\text{eff}} = \langle \frac{1}{3} (g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2) s(s+1) \rangle^{1/2} \quad (18)$$

berechnete effektive magnetische Moment $\mu = 1,62\beta$ liegt bereits außerhalb der Meßgenauigkeit des experimentellen Wertes: $\mu_{\text{eff}} = 1,76 \pm 0,07 \beta^{17}$. Setzt man in (18) die experimentellen Werte der g -Faktoren [Gl. (17): $\theta = 0^\circ$] ein, dann wird die Abweichung allerdings noch größer: $\mu_{\text{exp}} = 1,46 \beta$. Man sieht daraus, daß man umgekehrt aus dem bekannten Wert des effektiven magnetischen Moments und den Formeln für die g -Faktoren [Gl. (15) für Cobaltocen] die durch den Jahn-Teller-Effekt bewirkte Aufspaltung δ nur sehr ungenau abschätzen kann.

Die von SHUSTOROVICH und DYATKINA²² auf Grund von MO-Rechnungen vorausgesagte Konfiguration des Grundzustandes

$$^2\text{A}_{1g}[(\text{a}_{1g})^2 (\text{e}_{2g})^4 (\text{a}_{1g}^*)^1],$$

in der a_{1g}^* ein Molekülorbital mit überwiegendem 4s-Metallcharakter ist, kann wegen der Größen-

ordnung der gemessenen Hyperfein-Konstanten ausgeschlossen werden. Denn ein ungepaartes Elektron in einem 4s-Metallorbital von Cobalt würde einer Hyperfein-Konstanten von 4800 MHz entsprechen. Beobachtet wurde aber nur ein Wert in der Größenordnung von etwa 300 MHz. DAHL und BALLHAUSEN²³ nahmen als Grundzustand die Konfiguration $^2E_{2u}[(a_{1g})^2 (e_{2g})^4 (e_{2u})^1]$ an. Das Molekülorbital e_{2u} ist ein Ligandenorbital, dem aus Symmetriegründen keine Metallorbitale beigemischt werden können. Ein ungepaartes Elektron in diesem Ligandenorbital würde aber nur zu einer sehr kleinen Hyperfein-Konstanten am Cobaltocen führen. Die von uns angenommene Konfiguration des Grundzustandes

$$^2E_{1g}[(e_{2g})^4 (a_{1g})^2 (e_{1g})^1]$$

entspricht den Resultaten der ESR-Messungen und konnte durch die erweiterte Hückelrechnung vorausgesagt werden.

Wir haben uns bei der Berechnung der g -Faktoren auf die Konfiguration des Grundzustandes

$$^2E_{1g}[(e_{2g})^4 (a_{1g})^2 (e_{1g})^1]$$

beschränkt. Durch die Operatoren H' und H'' können dem Grundzustand angeregte Zustände beigemischt werden. Angeregte Zustände entstehen durch die Anregung eines Elektrons aus den Orbitalen e_{2g} und a_{1g} in das Orbital e_{1g} . Aus den Ergebnissen der MO-Rechnung (Tab. 3) ist zu sehen, daß die Anregungsenergien bei $\varepsilon(e_{1g}) - \varepsilon(e_{2g}) = 16000$ cm^{-1} liegen. Wegen der hohen Anregungsenergie dürfen wir diese Zustände im Rahmen der hier möglichen Genauigkeit bei der Berechnung der g -Faktoren vernachlässigen.

Bei den ESR-Messungen an Cobaltocen wurden Magnetfelder mit einer Feldstärke von etwa 4000 Gauß verwendet¹. Diese Feldstärke reicht noch nicht für eine vollständige Entkopplung von Kern- und Elektronenspin aus²⁴. Man beobachtet daher auch keine exakte Äquidistanz der Hyperfeinstrukturlinien²⁴. Bei vollständiger Entkopplung von Kern- und Elektronenspin wäre es möglich gewesen, aus der Abweichung von der Äquidistanz auf die Größenordnung der Quadrupolwechselwirkung zu schließen²⁴. (Würde man dennoch vollständige Entkopplung annehmen, so entspräche die beobachtete Abweichung einer Quadrupol-Kopplungskonstante von etwa 90 MHz. Eine Quadrupolwechselwirkung in dieser Größenordnung könnte gegen-

über einer Hyperfein-Wechselwirkung von etwa 300 MHz gerade noch als Störung betrachtet werden. Bei einem Quadrupolmoment von $Q_{C0} = 0,433b$ für Cobalt²⁵ entspricht die Quadrupol-Konstante von 90 MHz einem Feldgradienten von 0,88 a.E. Der Feldgradient des Cobaltocenium-Kations $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ lag bei 1,67 a.E.²⁵. Daß die Quadrupol-Wechselwirkung vernachlässigt werden kann, schließen wir aus dem Fehlen von zusätzlichen Übergängen im ESR-Spektrum von Cobaltocen für $\pm 0^\circ$ und $\pm 90^\circ$. Diese speziellen Übergänge sind nur möglich, wenn die Quadrupol-Konstante nicht mehr klein gegen die Hyperfein-Konstante ist²⁴.)

V. Zusammenfassung

Der tiefste angeregte Tripletzustand von Ferrocen ist bahnentartet. Die Untersuchung dieses Zustandes gestaltet sich daher wie im Falle des Grundzustandes von Chromocen (Teil I³): durch Spin-Bahn-Kopplung und durch eine rhombische Verzerrung der achsialen Symmetrie des Moleküls wird der bahnentartete Tripletzustand in zwei Kramers-Dubletts und zwei Kramers-Singulette aufgespalten. Die berechneten g -Faktoren sind stark anisotrop. Die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit und der Aufspaltung des tiefsten Kramers-Dubletts zeigt, unter welchen Bedingungen ein ESR-Übergang zu erwarten ist. Es wurde außerdem nachgewiesen, daß sich aus der begrenzten Lebensdauer des tiefsten angeregten Tripletzustandes von Ferrocen keine zusätzlichen Schwierigkeiten für die Beobachtbarkeit eines ESR-Signals ergeben.

Cobaltocen hat einen bahnentarteten Dublettzustand als Grundzustand. Spin-Bahn-Kopplung und Jahn-Teller-Effekt bewirken eine Aufspaltung des Grundzustandes in zwei Kramers-Dubletts. Eine Berechnung der g -Faktoren und der Hyperfein-Konstanten gab Aufschluß über die Kristallorientierung, bei der die ESR-Messungen an Cobaltocen durchgeführt wurden*.

Wir danken Herrn Dr. R. PRINS für mehrfache Hinweise.

Der eine von uns (R. K.) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

* Anm. b. d. Korr.:

Die bei Cobaltocen festgestellte Abweichung der berechneten g -Faktoren von den gemessenen Werten läßt sich, wie inzwischen von AMMETER und SWALEN²⁶ gezeigt wurde, auf die bei unserer Berechnung gemachte Vernachlässigung der Schwingungszustände des Moleküls zurückführen. Bei Berücksichtigung des dynamischen Jahn-Teller-Effekts

(„Ham-Effekt“) erhält man einen weiteren Parameter V_{45} , der ein Überlappungsintegral von Kern-Schwingungszuständen darstellt und wie ein Reduktionsfaktor ($V_{45} \leq 1$) auf den Kovalenzfaktor k_1 wirkt. Mit Hilfe dieses neuen Parameters ist eine völlige Anpassung der berechneten g -Faktoren an die gemessenen Daten möglich.

- ¹ M. NUSSBAUM u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforsch. **20a**, 1411 [1965]; **20a**, 1417 [1965].
² A. MÜLLER-GOLDEGG u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforsch. **23a**, 1236 [1968].
³ R. KRIEGER u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforsch. **27a**, 1082 [1972]; im folgenden als Teil I bezeichnet.
⁴ E. O. FISCHER u. W. PFAB, Z. Naturforsch. **7b**, 377 [1952].
⁵ W. PFAB u. E. O. FISCHER, Z. Anorg. Allg. Chem. **274**, 316 [1953].
⁶ P. O. LÖWDIN, J. Chem. Phys. **19**, 1570 [1951].
⁷ R. E. ROBERTSON u. H. M. McCONNELL, J. Phys. Chem. **64**, 70 [1960].
⁸ J. H. SCHACHTSCHNEIDER, R. PRINS u. P. ROS, Inorg. Chim. Acta **1**, 462 [1967].
⁹ R. PRINS, Thesis, Amsterdam 1967.
¹⁰ J. S. GRIFFITH, The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge University Press, London 1961.
¹¹ R. PRINS, Mol. Phys. **19**, 603 [1970].
¹² D. I. BLOCHINZEW, Grundlagen der Quantenmechanik, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main 1963.
¹³ D. R. SCOTT u. R. S. BECKER, J. Chem. Phys. **35**, 516 [1961].
¹⁴ D. R. SCOTT u. R. S. BECKER, J. Organometal. Chem. **4**, 409 [1965].
¹⁵ J. J. SMITH u. B. MEYER, J. Chem. Phys. **48**, 5436 [1968].
¹⁶ R. SCHANDRY u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforsch. **26a**, 1772 [1971].
¹⁷ G. B. PORTER u. H. L. SCHLÄFER, Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem. **68**, 316 [1964].
¹⁸ S. P. McGLYNN, T. AZUMI u. M. KINOSHITA, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice-Hall, New Jersey 1969.
¹⁹ F. ENGELMANN, Z. Naturforsch. **8b**, 775 [1953].
²⁰ A. ABRAGAM, J. HOROWITZ u. M. H. L. PRYCE, Proc. Ryo. Soc. (London) **A 230**, 169 [1955].
²¹ J. S. GRIFFITH, Disc. Faraday Soc. **26**, 81 [1958].
²² E. M. SHUSTOROVICH u. M. E. DYATKINA, Russ. J. Inorg. Chem. **6**, 249 [1962].
²³ J. P. DAHL u. C. J. BALLHAUSEN, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd. **33**, No. 5 [1961].
²⁴ H. KOFFERMANN, Kernmomente, 2. Auflage, Frankfurt am Main 1956.
²⁵ B. HÖFFLINGER u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforsch. **18a**, 1065, 1074, 1185 [1963].
²⁶ J. H. AMMETER u. J. D. SWALEN, J. Chem. Phys. **57**, 678 [1972].
²⁷ J. W. RABALAIS, L. O. WERME, T. BERGMARK, L. KARLSSON, M. HUSSAIN u. K. SIEGBAHN, J. Chem. Phys. **57**, 1185 [1972].

Das von SIEGBAHN et al.²⁷ beobachtete Auftreten von Manganocen als low-spin-Komplex ($S = 1/2$) im gasförmigen Zustand kann als weiterer Hinweis für eine sehr große Ligandenaufspaltung und damit auch eine relativ große Nullfeldaufspaltung für den high-spin-Komplex ($S = 5/2$) in Kristallform angesehen werden.