

# Die Schwingungsfeinstruktur der Elektronenspektren des $^{13}\text{C}$ - und $^{18}\text{O}$ -markierten trans-Dioxotetracyanoosmats (VI), $[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$

C. Sartori und W. Preetz

Institut für anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel

Z. Naturforsch. **43a**, 239–247 (1988); eingegangen am 22. December, 1987

*Vibrational Fine Structure of the Electronic Spectra of  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  labelled trans-Dioxotetracyanoosmate (VI),  $[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$*

The electronic absorption spectrum of the solid tetramethyl-ammonium salt of  $[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$  is measured at 10 K. The five distinct band systems exhibit vibrational progressions in the range  $660\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to the  $\text{Os}=\text{O}$  stretching vibrations sometimes coupled with  $\nu(\text{OsC})$ . From this vibrational fine structure the electronic origin is deduced and verified by characteristic isotopic shifts by  $^{18}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}$ . The two bands at lowest energy are assigned to the d-d-transitions  $^1\text{A}_{1g}[\text{b}_{2g}^2] \rightarrow ^3\text{E}_g[\text{b}_{2g}^1\text{e}_g^1]$  ( $620\text{--}460\text{ nm}$ ) and  $^1\text{A}_{1g}[\text{b}_{2g}^2] \rightarrow ^1\text{E}_g[\text{b}_{2g}^1\text{e}_g^1]$  ( $490\text{--}400\text{ nm}$ ). The  $^3\text{E}_g$  state is split by spin-orbit coupling into 5 components, from the one at lowest energy a luminescence emission ( $830\text{--}670\text{ nm}$ ) takes place with a progression of  $860\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to the symmetric  $\text{Os}=\text{O}$  stretching vibration in the electronic ground state. The more intense bands are assigned to charge transfer transitions from oxo  $\pi$ -orbitals into unoccupied levels of Os (VI):  $^1\text{A}_{1g}[\text{e}_u^4] \rightarrow ^3\text{A}_{2u}[\text{e}_u^3\text{e}_g^1]$  ( $390\text{--}340$ );  $\rightarrow ^1\text{A}_{1u}[\text{e}_u^3\text{e}_g^1]$  ( $340\text{--}290$ ) and  $\rightarrow ^1\text{E}_u[\text{e}_u^3\text{b}_1^1]$  ( $290\text{--}230\text{ nm}$ ). The singlet-triplet distances are  $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ . From a Franck-Condon analysis an excited state elongation of  $10\text{--}13\text{ pm}$  for the osmyl groups is calculated.

## Einleitung

Aus der Reihe der Osmyl-Komplexe ist trans- $[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$  seit 1929 bekannt [1]. Typisch für die Verbindungsklasse sind die kurzen Bindungsabstände der linearen Dioxogruppierung als Folge starker  $\pi$ -Donorbindungen der O-Atome und der stets gefundene Diamagnetismus, der auf einen Singulett-Grundzustand am sechswertigen Osmium ( $d^2$ ) hinweist [2–5].

Das Elektronenspektrum von  $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$  in wässriger Lösung [6] ist wesentlich schlechter aufgelöst als die an Filmen der festen Tetrabutylammonium (TBA)-Salze von  $[\text{OsO}_2(\text{ox})_2]^{2-}$  (ox = Oxalat) und  $[\text{OsO}_2(\text{mal})_2]^{2-}$  (mal = Malonat) bei 10 K registrierten Absorptionsspektren [7]. Die Analyse der Schwingungsfeinstrukturen in den Tieftemperatur-Absorptions- und Lumineszenzspektren von  $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$  (TMA = Tetramethyl-ammonium) erfolgt auf der Grundlage der kürzlich zugeordneten IR- und Raman-Spektren dieser Substanz [8]. Die in den Schwingungsspektren nachgewiesene orthorhombische Verzerrung ist zu gering, um in den Elektronen-

spektren erkannt zu werden. Vereinfachend wird daher  $\text{D}_{4h}$ - anstatt  $\text{D}_{2h}$ -Symmetrie zugrunde gelegt. Als prägend für die Feinstrukturen haben sich die mit großer Intensität und in hoher Progression auftretenden Valenzschwingungen der Osmylgruppierung erwiesen. Für die Frequenzen von  $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$  wird folgende Numerierung festgelegt:  $\nu_s(\text{OOsO})$  mit  $^{16}\text{O}$  bei  $880$ , mit  $^{18}\text{O}$  bei  $831\text{ cm}^{-1}$ :  $\nu_1, \text{A}_g(\text{D}_{2h}) \cong \nu_2, \text{A}_{1g}(\text{D}_{4h})$ ,  $\nu_{as}(\text{OOsO})$  mit  $^{16}\text{O}$  bei  $832$ , mit  $^{18}\text{O}$  bei  $790\text{ cm}^{-1}$ :  $\nu_7, \text{B}_{1u}(\text{D}_{2h}) \cong \nu_3, \text{A}_{2u}(\text{D}_{4h})$ . Die Diskussion der im sichtbaren Bereich registrierten, durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen elektronischen Übergänge basiert auf einer Untersuchung von Winkler und Gray am isoelektronischen  $\text{K}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$  [9].

## Ergebnisse und Diskussion

### Elektronenstruktur und Termschema

Bei der angenommenen  $\text{D}_{4h}$ -Symmetrie von  $[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$  und einer starken Stauchung des Oktaeders in Richtung der  $z$ -Achse (Osmylgruppe) gilt für die fünf d-Orbitale die energetische Reihenfolge:

$$b_{2g}(\text{d}_{xy}) < e_g(\text{d}_{xz}, \text{d}_{yz}) < b_{1g}(\text{d}_{x^2-y^2}) < a_{1g}(\text{d}_{z^2}).$$

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz, Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstr. 40, D-2300 Kiel.

0932-0784 / 88 / 0300-0239 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



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.



die bei etwa 1 kbar hergestellt und zur Messung in einer evakuierten Küvette auf 10 K abgekühlt worden sind.

Durch Anregung eines Elektrons ergeben sich im sichtbaren Teil des Absorptionsspektrums der schwächere spin-verbotene Übergang  $^1A_{1g}[b_{2g}^2] \rightarrow ^3E_g[b_{2g}^1 e_g^1]$  (Bande I, 470–620 nm) und der etwas intensivere spin-erlaubte Übergang  $^1A_{1g}[b_{2g}^2] \rightarrow ^1E_g[b_{2g}^1 e_g^1]$  (Bande II, 390–470 nm). Im direkten Produkt von Grund- und angeregtem Zustand mit dem Dipolmomentoperator, der bei  $D_{4h}$ -Symmetrie mit den Komponenten  $a_{2u}$  und  $e_u$  transformiert,

$$E_g \begin{pmatrix} a_{2u} \\ e_u \end{pmatrix} A_{1g} = \begin{pmatrix} e_u \\ a_{1u} + a_{2u} + b_{1u} + b_{2u} \end{pmatrix},$$

tritt die totalsymmetrische Darstellung  $a_{1g}$  nicht auf. Beide Übergänge sind demnach orbital-verboden und erlangen erst durch Kopplung mit antisymmetrischen Schwingungen Intensität. Darauf beruhen die in den bei 10 K gemessenen Spektren gut beobachtbaren Schwingungsfeinstrukturen.

Wie bei den Rhenyl- und Ruthenylverbindungen [11–14] mit  $d^2$ -Konfiguration ist auch bei dem isoelektronischen Osmylkomplex [7] das beherrschende Element die Kopplung der elektronischen Übergänge mit den  $\text{Os}=\text{O}$ -Valenzschwingungen. Die Hauptserien der Schwingungsfeinstruktur der Bandensysteme I und II sind geprägt durch Obertöne der antisymmetrischen  $\text{OOsO}$ -Valenzschwingung im elektronisch angeregten Zustand  $v_3^*$ ,  $A_{2u}$ . In einigen Fällen ist eine zusätzliche Kopplung mit  $\text{OsC}$ -Valenzschwingungen erkennbar. Diese Zuordnung wird durch die Analyse der an den Komplexen  $(\text{TMA})_2[\text{Os}^{18}\text{O}_2(\text{CN})_4]$  bzw.  $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(^{13}\text{CN})_4]$  beobachteten Isotopeneffekte abgesichert. Bezüglich experimenteller Einzelheiten siehe [15].

**Bande I:** Wie Abb. 3 zeigt, weist der  $^1A_{1g}[b_{2g}^2] \rightarrow ^3E_g[b_{2g}^1 e_g^1]$ -Übergang eine komplizierte Feinstruktur auf. Die Analyse, insbesondere unter Berücksichtigung der bei  $^{13}\text{C}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Markierung eintretenden Verschiebungen ergibt, daß es sich um die Überlagerung der  $v_3^*$ -Obertonserien der fünf  $^3E_g$ -Spaltterme handelt. Für  $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$  werden folgende 0-0-Übergänge ermittelt:  $B_{1g}$ : 613,7;  $B_{2g}$ : 610,1;  $E_g$ : 590,3;  $A_{1g}$ : 554,4;  $A_{2g}$ : 552,0 nm. Der Ursprung des  $B_{1g}$ -Niveaus wird durch das Lumineszenzspektrum bestätigt, Abb. 4 und 5. Im Spektrum des  $^{18}\text{O}$ -Komplexes erscheinen die 0-0-Banden der fünf Terme jeweils um etwa  $10 \text{ cm}^{-1}$  blau verschoben,

was auf eine geringe Bindungsaufweitung im angeregten Zustand hindeutet. Die Paare  $B_{1g}/B_{2g}$  und  $A_{1g}/A_{2g}$ , die nach Rechnungen von Winkler und Gray [9] nicht separieren, sind um 90 bzw.  $80 \text{ cm}^{-1}$  aufgespalten.

Im  $^{16}\text{O}$ -Komplex sind die mittleren Progressionen von  $v_3^*$  für die  $B_{1g}$ -,  $B_{2g}$ - und  $E_g$ -Terme mit etwa  $750 \text{ cm}^{-1}$  gleich. Verglichen mit der Grundschiwingung  $v_3 = 832 \text{ cm}^{-1}$  beträgt die Frequenzerniedrigung 10%. Sie ist Ausdruck der Bindungslockerung durch Besetzung dieser antibindenden Zustände. Der antibindende  $\pi$ -Charakter ist noch stärker ausgeprägt bei den höherliegenden Termen  $A_{1g}$  bzw.  $A_{2g}$ , für die die  $v_3^*$ -Progressionen um 35 bzw.  $25 \text{ cm}^{-1}$  niedrigere Werte aufweisen. Für den  $^{18}\text{O}$ -markierten Komplex ergeben sich analoge Obertonserien, allerdings mit geringeren mittleren Progressionen entsprechend der niedrigeren Frequenz im Grundzustand  $v_3 = 790 \text{ cm}^{-1}$ .

Viele Obertöne der  $v_3^*$ -Progressionen der  $B_{1g}$ - und  $B_{2g}$ -, vereinzelt auch der anderen drei  $^3E_g$ -Folgeterme, koppeln mit der antisymmetrischen Valenzschwingung  $v_{as}^*$  ( $\text{COsC}$ ), die im Grundzustand für  $^{12}\text{C}$  bei 461 und für  $^{13}\text{C}$  bei  $444 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird. Das läßt sich durch die  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenverschiebung eindeutig nachweisen. Die Abnahme von  $v_{as}^*$  ( $\text{COsC}$ ) in den Obertonserien  $n v_3^*$  (im  $B_{1g}$ -Term von 425 auf etwa 417, im  $B_{2g}$ -Term von 436 auf  $428 \text{ cm}^{-1}$ ) zeigt die mit der stärkeren Anregung der  $\text{Os}=\text{O}$ -Valenzschwingung einhergehende Schwächung der  $\text{Os}-\text{C}$ -Bindungen an [15]. Einige wenige mit Fragezeichen versehenen Banden können nicht zugeordnet werden. Der Abstand untereinander liegt in der Größenordnung der  $\text{OsO}$ -Valenzschwingung.

**Lumineszenzspektren.** Bei der Messung des Raman-spektrums von  $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$  bei 80 K und Anregung mit  $\lambda_0 = 456\text{--}568,2 \text{ nm}$  wird ein Fotolumineszenzspektrum registriert, Abbildung 4. Die gleiche Lumineszenz ist von anderer Seite auch bei Anregung im Bereich von 350–400 nm beobachtet worden [16]. Sie tritt aber mit der Linie  $\lambda_0 = 647,1 \text{ nm}$  nicht mehr auf. Die Auflösung hängt sehr stark von dem verwendeten Gegenion im Komplexsalz und der Temperatur ab. Wie der Vergleich mit Abb. 3 zeigt, handelt es sich um den Übergang aus dem niedrigsten, durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen  $^3E_g$ -Niveau, nämlich um  $^1A_{1g} \leftarrow B_{1g}$ . Die übrigen, im Bandensystem I des Absorptionsspektrums erkennbaren  $^3E_g$ -Folgeterme werden hier nicht aufgelöst.

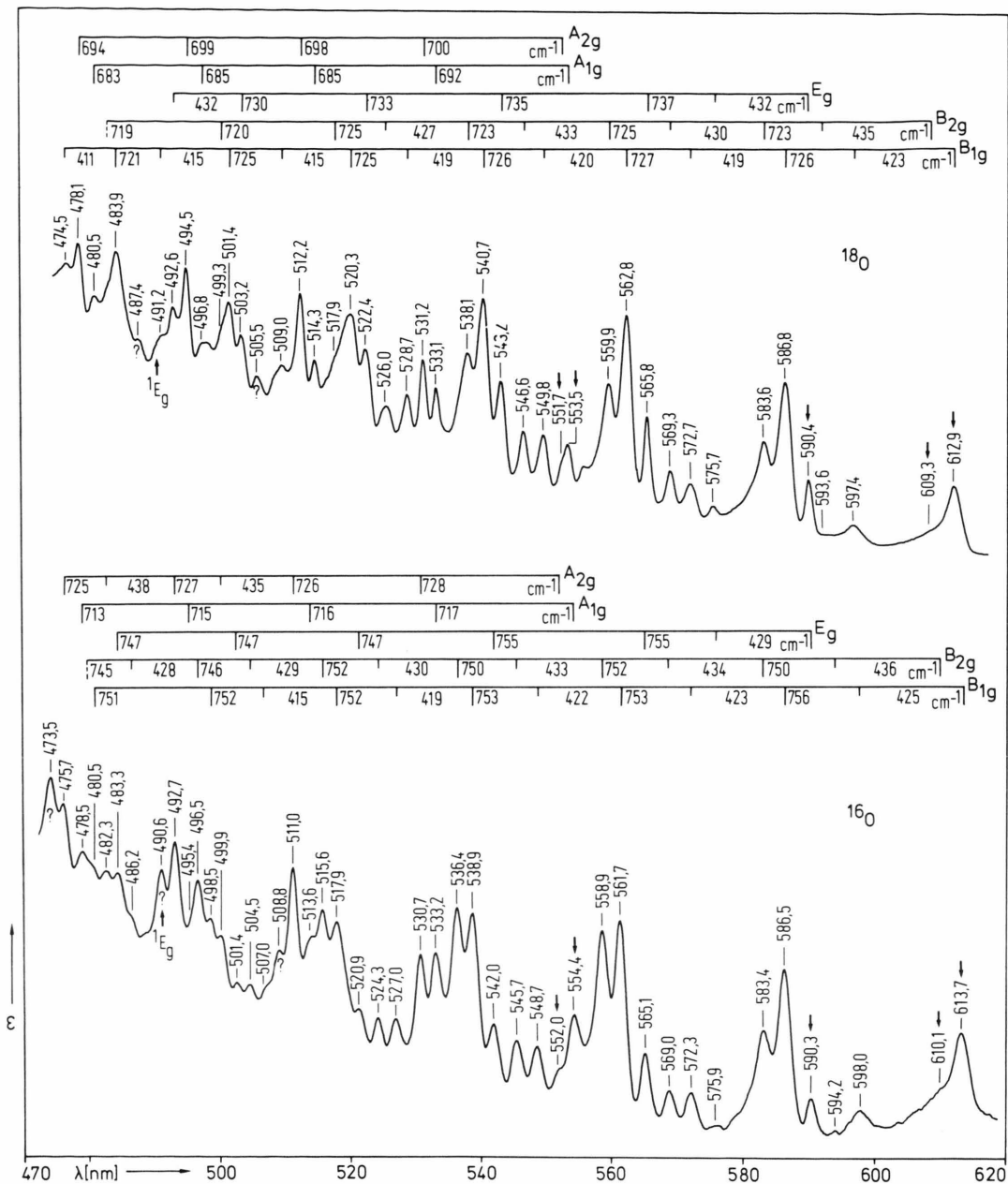


Abb. 3. Absorptionsspektren von  $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$ , ( $^{16}\text{O}$ ) und  $(\text{TMA})_2[\text{Os}^{18}\text{O}_2(\text{CN})_4]$ , ( $^{18}\text{O}$ ) im Bereich  ${}^3\text{E}_g$ , Bande I, bei 10 K.

Wie Abb. 5 zeigt, findet man für die Absorptionsbande I (nach Basislinienkorrektur, Umrechnung in Wellenzahlen und mit geringerer Auflösung bei 80 K) und das Emissionsspektrum ein spiegelsymmetrisches Bild. Die kleine Differenz in 0-0-Übergang (Absorption:  $613,7 \text{ nm} = 16\,295 \text{ cm}^{-1}$ , Emission:  $16\,240 \text{ cm}^{-1}$ )

ist auf das Franck-Condon-Prinzip zurückzuführen. Die Progression der Feinstruktur der Emissionsbande ist entsprechend den Übergängen in höhere Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands  ${}^1\text{A}_{1g}$  deutlich höher als in der Absorptionsbande I. Sie entspricht mit etwa  $860 \text{ cm}^{-1}$  der symmetrischen  $\text{OOsO-}$

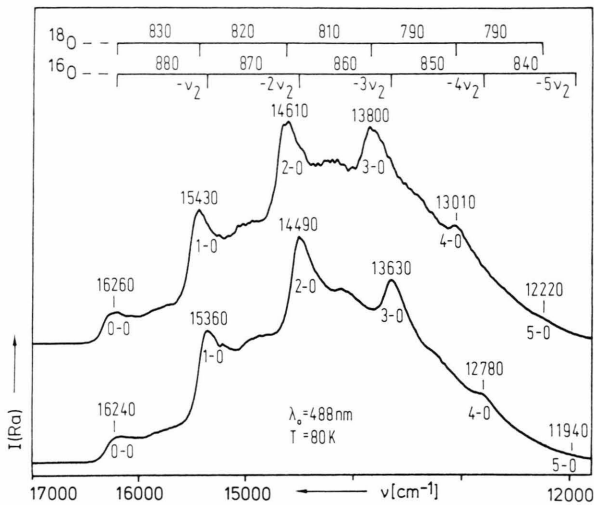


Abb. 4. Lumineszenzspektren von  $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$ , ( $^{16}\text{O}$ ) und  $(\text{TMA})_2[\text{Os}^{18}\text{O}_2(\text{CN})_4]$ , ( $^{18}\text{O}$ ).

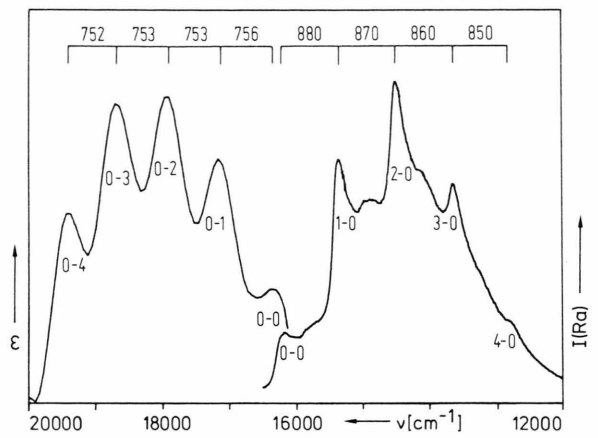


Abb. 5. Absorptions- (links) und Emissionsspektrum (rechts) von  $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$  des Übergangs  $^1A_{1g}-B_{1g}(^3E_g)$ , Bande I, bei 80 K.

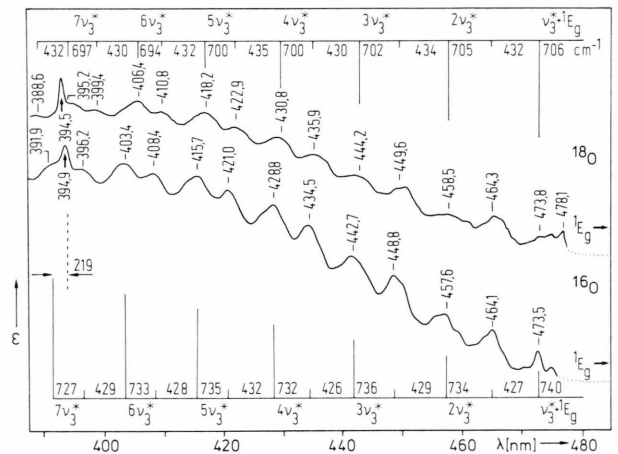


Abb. 6. Absorptionsspektren von  $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$ , ( $^{16}\text{O}$ ) und  $(\text{TMA})_2[\text{Os}^{18}\text{O}_2(\text{CN})_4]$ , ( $^{18}\text{O}$ ) im Bereich  $^1E_g$ , Bande II, bei 10 K.

Valenzschwingung  $\nu_2(A_{1g})$ . Die im Lumineszenzspektrum zusätzlich auftretenden Nebenmaxima und Schultern sind auf die Kopplung mit der symmetrischen  $\text{COsC}$ -Valenzschwingung (für  $^{12}\text{C}$   $\nu_s(\text{COsC})$ :  $424 \text{ cm}^{-1}$ ) zurückzuführen. Allerdings reicht die Auflösung nicht aus, um das an der  $^{13}\text{C}$ -markierten Verbindung zu bestätigen.

Bande II: Die  $\nu_3^*$ -Obertonserien von Bande I, Abb. 3, sind mit schwachen Schultern noch bis etwa  $460 \text{ nm}$  weiterzuverfolgen und verdecken den  $0-0$ -Übergang von Bande II, Abbildung 6. Aus den Isotopenverschiebungen zwischen  $(\text{TMA})_2[\text{Os}^{18}\text{O}_2(\text{CN})_4]$  und  $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$  läßt sich der Ursprung der spin-erlaubten Anregung  $^1A_{1g}[b_{2g}^2] \rightarrow ^1E_g[b_{2g}^1 e_g^1]$  mit  $490,5 \text{ nm}$  berechnen. Die mittlere Progression von  $\nu_3^*$  liegt bei  $734$  und im Falle des  $^{18}\text{O}$ -markierten Komplexes mit  $701 \text{ cm}^{-1}$  um  $4,5\%$  niedriger. Dieser Isotopeneffekt akkumuliert sich, so daß der siebente Oberton von  $\nu_3^*$  der  $^{16}\text{O}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Verbindung einen Frequenzunterschied von  $219 \text{ cm}^{-1}$  aufweist. Auch in diesem Fall tritt Kopplung mit  $\nu_{as}^*$  ( $\text{COsC}$ ) auf. Die gemittelten Abstände zwischen  $\nu_3^*$  und  $n\nu_3^* + \nu_{as}^*$  ( $\text{COsC}$ ) liegen für  $^{12}\text{C}$  bei  $432$  und bei dem  $^{13}\text{C}$ -markierten Komplex bei  $421 \text{ cm}^{-1}$  ( $-2,5\%$ ). Die an einigen Obertönen erkennbare Aufspaltung bzw. die breite Form wird als Aufspaltung des  $^1E_g$ -Terms durch den dynamischen Jahn-Teller-Effekt gedeutet. Das scharfe Maximum bei  $394,9 \text{ nm}$  sollte wegen seiner Kontur nicht Bande II, sondern dem  $\text{CT}$ -Übergang III, Abb. 7, zuzurechnen sein.

**Moleküldaten** Da die Frequenzen der Obertonserie von  $\nu_3$ ,  $\nu_s(\text{OOsO})$  in den Lumineszenzspektren der Abb. 4 genau genug bestimmbar sind, werden für den  $^1A_{1g}$ -Grundzustand die harmonische Frequenz  $\omega_3 [\text{cm}^{-1}]$ , die mittlere Progression  $\bar{\omega}_3 [\text{cm}^{-1}]$ , die Anharmonizitätskonstante  $x_3$  und der Franck-Condon-Faktor  $a$  berechnet [15–22]:

	$\omega_3$	$\bar{\omega}_3$	$x_3$	$a$
$(\text{TMA})_2[\text{Os}^{18}\text{O}_2(\text{CN})_4]$	845	815	0,0077	0,12
$(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$	890	854	0,0056	0,16



Nach der Birge-Sponer-Näherung [17] ergibt sich daraus für die Os=O-Bindungsenergie ein Wert von etwa 450 kJ/Mol.

Die Daten für die elektronisch angeregten Zustände folgen aus den Abb. 3 und 6. Aus den 0-0-Übergängen von  $E_g(^3E_g)$  bei 590,3 (16 940), Bande I und von  $^1E_g$  bei 490,5 nm ( $20\,387\text{ cm}^{-1}$ ), Bande II, läßt sich die Differenz von Singulett- zu Triplett-Zustand zu  $3440\text{ cm}^{-1}$  berechnen. Unter Berücksichtigung aller  $^3E_g$ -Folge-terme in Bande I nach dem Schwerpunktsatz ergibt sich der Abstand zu  $3231\text{ cm}^{-1}$ . Damit folgt nach dem Termschema von Winkler und Gray [9] die Spin-Bahn-Kopplungskonstante zu etwa  $800\text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich mit dem Wert des freien Ions von mehr als  $3000\text{ cm}^{-1}$  [23] ist die Spin-Bahn-Aufspaltung sehr gering. Dieses „Quenchen“ der Spin-Bahn-Kopplung ist auf eine Reduktion des Bahndrehimpulses durch die starke Schwingungskopplung zurückzuführen (HAM-Effekt) [24, 25]. Die berechneten Daten liegen in der gleichen Größenordnung, wie sie für  $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$  gefunden worden sind [9].

Aus den in den Absorptionsbanden I und II gut aufgelösten längeren Progressionen  $n\nu_3^*$  ergeben sich für die elektronisch angeregten Zustände folgende harmonische Frequenzen  $\omega_3^*$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$E_g$	$A_{1g}$	$A_{2g}$	$^1E_g$
$\omega_3^*(^{16}\text{O})$	753	750	750	715	726	734
$\omega_3^*(^{18}\text{O})$	725	723	733	685	697	701

Die Anharmonizitätskonstanten liegen bei  $0,5 \cdot 10^{-3}$ . Da diese nur ungenau zu ermitteln sind, lassen sich auch die Os=O-Bindungsenergien in den elektronisch angeregten Zuständen nicht zuverlässig berechnen. Die Abschätzung ergibt für  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  und  $A_{2g}$  höhere, für  $E_g$ ,  $A_{1g}$  und  $^1E_g$  geringere Werte, d.h. die letztgenannten Terme haben stärker antibindenden Charakter. Die Bindungsaufweitungen liegen bei 10–13 pm [15].

### Charge-Transfer-Übergänge

Bei den intensiveren Absorptionen im UV-Bereich handelt es sich um CT-Übergänge von den Oxo-Liganden zum Osmium. Durch die Anregung eines Elektrons aus den  $p_\pi$ -Orbitalen  $^1A_{1g}[e_u^4]$  des Sauerstoffs in das nicht besetzte entartete  $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ -Niveau am Os (VI) entsteht die Konfiguration  $^2E_u[e_u^3]$ ,  $^2E_g[e_g^1]$ . Das direkte Produkt erzeugt vier

Terme:

$$E_u \times E_g = A_{1u} + [A_{2u}] + B_{1u} + B_{2u}.$$

Aus dem  $^1A_{1g}[e_u^4]$ -Grundzustand sind also 4 Übergänge möglich, für die sich aus Grund- und angeregtem Zustand mit den Komponenten  $a_{2u}$  und  $e_u$  des Dipolmomentoperators unter  $D_{4h}$ -Symmetrie die folgenden Produkte ergeben:

$$A_{1u} \begin{pmatrix} a_{2u} \\ e_u \end{pmatrix} A_{1g} = \begin{pmatrix} a_{2g} \\ e_g \end{pmatrix}, \quad A_{2u} \begin{pmatrix} a_{2u} \\ e_u \end{pmatrix} A_{1g} = \begin{pmatrix} a_{1g} \\ e_u \end{pmatrix},$$

$$B_{1u} \begin{pmatrix} a_{2u} \\ e_u \end{pmatrix} A_{1g} = \begin{pmatrix} b_{2g} \\ e_g \end{pmatrix}, \quad B_{2u} \begin{pmatrix} a_{2u} \\ e_u \end{pmatrix} A_{1g} = \begin{pmatrix} b_{1g} \\ e_u \end{pmatrix}.$$

Die totalsymmetrische Darstellung  $a_{1g}$  tritt nur bei dem antisymmetrischen  $A_{2u}$ -Term auf, woraus als einziger orbital-erlaubter aber spin-verbotener Übergang  $^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{2u}$  folgt. Die übrigen Übergänge zwischen Singulett-Termen sind spin-erlaubt, aber bahn-verboten.

Nach Anregung eines  $\pi$ -Elektrons der Oxo-Gruppen in das  $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ -Orbital liegt die Konfiguration  $^2E_u[e_u^3]$ ,  $^2B_{1g}[b_{1g}^1]$  vor, deren direktes Produkt die Terme  $^1E_u$  und  $^3E_u$  liefert. Aus dem  $^1A_{1g}[e_u^4]$ -Grundzustand sind also ein spin-erlaubter und ein spin-verbotener Übergang zu erwarten. Das Produkt mit dem Dipolmomentoperator

$$E_u \begin{pmatrix} a_{2u} \\ e_u \end{pmatrix} A_{1g} = \begin{pmatrix} e_g \\ a_{1g} + a_{2g} + b_{1g} + b_{2g} \end{pmatrix}$$

enthält die totalsymmetrische Darstellung  $a_{1g}$ , so daß beide Übergänge orbital-erlaubt sind. Dementsprechend zeigt das Übersichtsspektrum im UV-Bereich zwei intensive (IV, 340 – 290 und V, 270 – 230 nm) und zwei schwächere CT-Banden (III, 390 – 340 und Schulter von V bei 290 – 250 nm), Abbildung 2. Die Banden III und IV sind von anderer Seite den zuvor besprochenen d-d-Übergängen zugeordnet worden [16]. Aufgrund der Intensitäten sollte es sich aber um CT-Übergänge handeln.

Die Kopplung der elektronisch angeregten Zustände mit Molekülschwingungen führt zu den beobachteten Feinstrukturen, die für die Absorptionsspektren bei 10 K in Abb. 7 aufgelistet sind. Die Zuordnung erfolgt durch Analyse der  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverschiebungen. Charakteristisch ist die Kopplung der elektronischen Übergänge mit der Os=O-Valenzschwingung  $\nu_2$ ,  $A_{1g}$ . Verglichen mit dem Grundzustand ergibt sich für  $\nu_2^*$  aus der mittleren Progression von etwa  $700\text{ cm}^{-1}$  eine beträchtliche

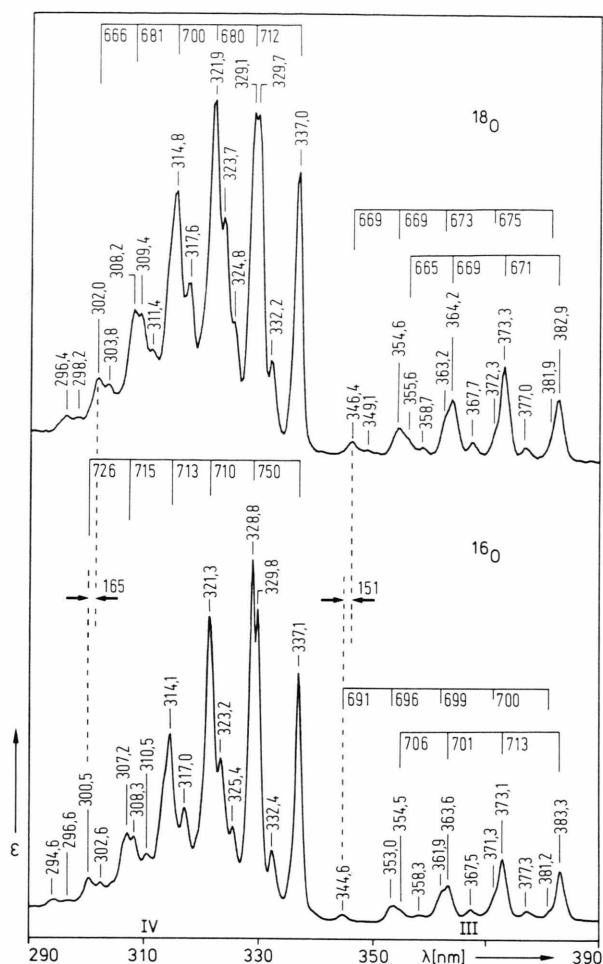


Abb. 7. Absorptionsspektren von  $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$  ( $^{16}\text{O}$ ) und  $(\text{TMA})_2[\text{Os}^{18}\text{O}_2(\text{CN})_4]$  ( $^{18}\text{O}$ ) im Bereich der Charge-Transfer-Banden III und IV bei 10 K.

Frequenzerniedrigung von 20%. Diese Bindungsschwächung ist, wie bei den d-d-Banden, auf den anti-bindenden  $\pi$ -Charakter des  $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ -Niveaus und die Reduktion des Zentralatoms durch den Charge-Transfer zurückzuführen [15].

**Bande III:** Wie Abb. 7 zeigt, weist der orbital-erlaubte, aber spin-verbotene Übergang  $^1A_{1g}[e_u^4] \rightarrow ^3A_{2u}[e_u^3 e_g^1]$  eine komplizierte Feinstruktur auf. Aus der Analyse der Intensitätsverteilung läßt sich der elektronische Ursprung bei 383,3 nm ermitteln. Im  $(\text{TMA})_2[\text{Os}^{18}\text{O}_2(\text{CN})_4]$  ist er aufgrund der Bindungsaufweitung wiederum leicht blauverschoben bei 382,9 nm zu finden.

Das noch im Bereich der Bande II bei 394,9 nm liegende schwache aber scharfe Maximum kommt als Ursprung des  $^3A_{2u}$ -Terms nicht in Betracht, weil es sich mit einem Abstand von etwa  $770\text{ cm}^{-1}$  in die Progression der  $v_2^*$ -Obertöne von nur  $700\text{ cm}^{-1}$  nicht eingefügt. Die Möglichkeit einer „hot band“ scheidet aus, da sie einen Abstand in der Größenordnung der  $\text{Os}=\text{O}$ -Valenzschwingungen im Grundzustand, d.h.  $830\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ , aufweisen sollte. Es wird daher angenommen, daß die Bande bei 394,9 nm den Ursprung einer Komponente des durch Spin-Bahn-Kopplung oder durch Symmetrierniedrigung nach  $D_{2h}$  aufgespaltenen  $^3A_{2u}$ -Niveaus darstellt. Die Kopplung und die Obertöne mit  $v_2^*$  sind der Hauptprogression überlagert und verursachen die unsymmetrische Form der Absorptionsmaxima. Die  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Isotopenverschiebung beträgt für  $4v_2^*$  151 und pro Oberton etwa  $37\text{ cm}^{-1}$ . Wie bei den d-d-Banden ist eine zusätzliche Kopplung mit  $v_s^*$  ( $\text{COsC}$ ) zu beobachten. Diese schwachen Absorptionen weisen Abstände von etwa  $410\text{ cm}^{-1}$  zu den  $v_2^*$ -Maxima auf.

**Bande IV:** Die drei spin-erlaubten, aber orbital-verbotenen Übergänge aus dem Grundzustand in die Terme  $^1A_u$ ,  $^1B_{1u}$  und  $^1B_{2u}$  werden nicht vollständig aufgelöst und lassen sich nicht eindeutig zuordnen, Abbildung 7. Die Kopplung mit der symmetrischen  $\text{Os}=\text{O}$ -Valenzschwingung ist aber für den intensivsten Term durch die  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Isotopenverschiebung, die für  $5v_2^*$   $165\text{ cm}^{-1}$  und somit pro Oberton etwa  $33\text{ cm}^{-1}$  beträgt, gesichert. Eine zusätzliche Schwingungskopplung mit  $v_s^*$  ( $\text{COsC}$ ) ist in den schwächeren Absorptionen bei 332,4; 325,4; 317,0 und 310,5 nm erkennbar. Die Abstände zu den Obertönen von  $v_2^*$  betragen etwa  $410\text{--}425\text{ cm}^{-1}$ .

**Bande V:** Der orbital- und spin-erlaubte Übergang  $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u$ , Bande V, verdeckt in Abb. 2 den zugehörigen spin-verbotenen Übergang  $^1A_{1g} \rightarrow ^3E_u$  bei  $290\text{--}250\text{ nm}$ . Die Progressionen von  $v_2^*$  lassen sich nur ungenau mit etwa  $660\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  abschätzen. Die Auflösung der Schwingungsfeinstrukturen ist in diesem kürzerwelligen Teil des Absorptionsspektrums nur gering. Zudem kann die Aufspaltung des verdeckten  $^3E_u$ -Terms durch Spin-Bahn-Kopplung oder durch Symmetrierniedrigung nach  $D_{2h}$  nicht ausgeschlossen werden.

**Moleküldaten:** Der Abstand zwischen den Ursprüngen von Bande III und IV und damit vom Triplett-

und Singulett-Term beträgt  $3565 \text{ cm}^{-1}$ . Er liegt also in der Größenordnung wie die Energiedifferenz zwischen den Triplett- und Singulett- $E_g$ -Termen der d-d-Banden I und II. Aus den Schwingungseinstrukturen der CT-Banden III und IV ergeben sich im elektronisch angeregten Zustand für die symmetrische OsO-Valenzschwingung harmonische Frequenzen  $\omega_2^*$  zwischen  $674$  und  $712 \text{ cm}^{-1}$ , die Anharmonizitätskonstanten mit etwa  $2 \cdot 10^{-3}$  und die Franck-Condon-Faktoren zu  $0,3$ , was nach Ballhausen [22] einer starken Kopplung entspricht. Die Bindungsaufweitungen betragen etwa  $9 \text{ pm}$  [15–22].

### Energieniveauschema

Auf der Grundlage des Termschemas, Abb. 1, läßt sich unter Heranziehung der experimentell aus den Schwingungseinstrukturen für die Banden I bis V bestimmten 0-0-Übergänge das in Abb. 8 gezeigte Energieniveaudiagramm für  $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$  aufstellen.

Die Energie von  ${}^3E_g$  in bezug auf den  ${}^1A_{1g}[b_{2g}^2]$ -Grundzustand wird aus den beobachteten 5 Folgetermen, Bande I, Abb. 3, nach dem Schwerpunktsatz zu  $17156 \text{ cm}^{-1}$  berechnet. Die Stabilisierung des niedrigsten Zustands  $B_{1g}$  bei  $613,7 \text{ nm}$  ( $16295 \text{ cm}^{-1}$ ) beträgt

demnach  $861 \text{ cm}^{-1}$ . Aus dem Abstand zu  ${}^1E_g$ , bestimmt an der Bande II, Abb. 6, zu  $490,5 \text{ nm}$  ( $20387 \text{ cm}^{-1}$ ), folgt die Energiedifferenz Singulett- zu Triplett-Term bei ausgeschalteter Spin-Bahn-Kopplung mit  $3231 \text{ cm}^{-1}$ .

Durch die Energien für  ${}^1E_g$  und  ${}^3E_g$  ist die Lage des entarteten  $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ -Orbitals, Abb. 1, ermittelt, und mit dem Schwerpunktsatz kann die Energie des  ${}^3T_{1g}[t_{2g}^2]$ -Grundterms unter Annahme von  $O_h$ -Symmetrie berechnet werden. Sie ergibt sich zu  $12514 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb von  ${}^1A_{1g}[b_{2g}^2]$ . Aus der Stauchung des Oktaeders entlang der z-Achse und der damit verbundenen Aufspaltung des  $t_{2g}$ -Niveaus ergibt sich also für die  $d^2$ -Konfiguration von Os(VI) eine Stabilisierungsenergie von  $25028 \text{ cm}^{-1}$ . Sie ist im wesentlichen auf den Doppelbindungsanteil der Os=O-Bindungen zurückzuführen.

Für die beiden langwelligsten CT-Übergänge, Bande III und IV, Abb. 7, ergibt sich der Singulett-Triplett-Abstand zu  $3565 \text{ cm}^{-1}$ , also in der gleichen Größenordnung wie für die d-d-Übergänge. Unter der Annahme, daß der Ladungsübergang in das  $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ -Orbital erfolgt, liegen die  $\pi$ -Orbitale  $[e_u^4]$  der Oxoliganden etwa  $8700 \text{ cm}^{-1}$  unterhalb des  ${}^1A_{1g}$ -Grundzustands des Zentralions. Wegen des starken Ligandenfeldes sowohl der Cyano- als auch der Oxo-gruppen in Verbindung mit der hohen Oxidationsstufe von Os(VI) ist mit einer großen Ligandenfeldaufspaltung ( $> 35000 \text{ cm}^{-1}$ ) der d-Niveaus in  $t_{2g}$  und  $e_g$  unter  $O_h$ -Symmetrie zu rechnen. Da die Aufspaltung der  $e_g$ -Orbitale beim Übergang von  $O_h$ - nach  $D_{4h}$ -Symmetrie größer als die der  $t_{2g}$ -Bahnen ist, wird das  $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ -Orbital beträchtlich abgesenkt. Die intensivste und kurzwelligste CT-Bande V mit Schulter wird daher dem Übergang in das  $(d_{x^2-y^2})$ -Orbital zugeordnet. Der Singulett-Triplett-Abstand läßt sich wiederum zu etwa  $3600 \text{ cm}^{-1}$  abschätzen.

### Experimentelles

Für die Messung der d-d-Übergänge wird reines, fein gemörsertes  $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$  zwischen zwei planaren Saphirscheiben zu einer optisch isotrop erscheinenden Masse verpreßt. Zur Messung der CT-Übergänge werden einige Kristalle mit Dichlormethan auf einer Saphirscheibe gelöst. Nach Verdunstung des Lösungsmittels wird die verbleibende Schicht zwischen zwei Saphirscheiben gepreßt.

Die Registrierung der Absorptionsspektren erfolgte mit dem Spektralphotometer Acta M VII der Fa.

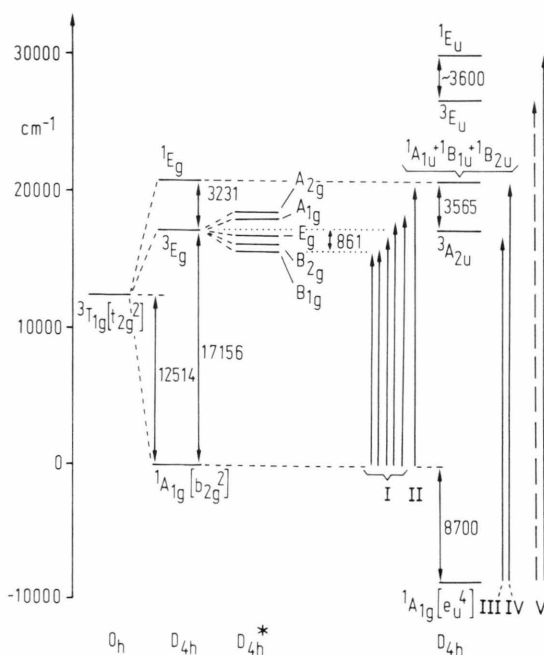


Abb. 8. Energieniveaudiagramm für  $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$ .



Beckman, München. Die Lumineszenzspektren wurden mit einem Cary 82 der Fa. Varian, Darmstadt, an rotierenden Proben bei 80 K gemessen [26, 27]. Dazu

werden ca. 20 mg der reinen (TMA)-Komplexsalze in der ringförmigen Vertiefung ( $\varnothing$  8 mm, 1,75 mm breit) einer Stahlscheibe verpreßt.

- [1] F. Krauss u. G. Schrader, J. prakt. Chem. **120**, 36 (1929).
- [2] W. P. Griffith, J. Chem. Soc. **1964**, 245.
- [3] W. P. Griffith, J. Chem. Soc. (A) **1969**, 211.
- [4] W. P. Griffith, Coord. Chem. Rev. **5**, 459 (1970).
- [5] B. Jezowska-Trzebiatowska, J. Hanuza u. M. Baluka, Acta Phys. Polon. **A 38**, 563 (1970).
- [6] K. A. K. Lott u. M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. **1960**, 973.
- [7] W. Preetz u. H. Schulz, Z. Naturforsch. **38b**, 183 (1983).
- [8] W. Preetz u. C. Sartori, Z. Naturforsch. **43b**, 94 (1988).
- [9] J. R. Winkler u. H. B. Gray, Inorg. Chem. **24**, 346 (1985).
- [10] J. R. Winkler u. H. B. Gray, Comments Inorg. Chem. **1**, 257, (1981).
- [11] J. R. Winkler u. H. B. Gray, J. Amer. Chem. Soc. **105**, 1373 (1983).
- [12] C.-M. Che, K.-Y. Wong u. C.-K. Poon, Inorg. Chem. **24**, 1797 (1985).
- [13] C.-M. Che, K.-Y. Wong, W.-H. Leung u. C.-K. Poon, Inorg. Chem. **25**, 345 (1986).
- [14] C.-M. Che u. W.-K. Cheng, J. Amer. Chem. Soc. **108** (1986).
- [15] C. Sartori, Dissertation, Kiel 1987.
- [16] C.-M. Che, V. W.-W. Yam, K.-C. Cho u. H. B. Gray, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1987**, 948.
- [17] R. T. Birge u. H. Sponer, Physic. Rev. **28**, 260 (1926).
- [18] C. J. Ballhausen, Theor. Chim. Acta (Berlin) **1**, 285 (1963).
- [19] S. Koide, Z. Naturforsch. **15a**, 123 (1960).
- [20] B. Ruscic, J. Chem. Phys. **85**, 3776 (1986).
- [21] R. N. Dixon, Spectroscopy and Structure, Methuen, London 1969.
- [22] W. C. Trogler, C. D. Cowman, H. B. Gray u. F. A. Cotton, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 2993 (1977).
- [23] B. N. Figgis, Introductions to Ligand-Fields, Interscience: New York 1966.
- [24] C. J. Ballhausen, Molecular Electronic Structures of Transition Metal-Complexes, McGraw-Hill, New York 1979.
- [25] S. B. Piepho u. P. N. Schatz, Group Theory in Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York 1983.
- [26] H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **460**, 17 (1980).
- [27] H. Homborg u. W. Preetz, Spectrochim. Acta A **32**, 709 (1976).