

Die Schwingungsfeinstruktur der Elektronenspektren des ^{13}C - und ^{18}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}C
and ^{18}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 660–750 cm $^{-1}$, corresponding to the Os=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}O and ^{13}C . The two bands at lowest energy are assigned to the d-d-transitions $^1\text{A}_{1g} [\text{b}_{2g}^2] \rightarrow ^3\text{E}_g [\text{b}_{2g}^1 \text{e}_g^1]$ (620–460 nm) and $^1\text{A}_{1g} [\text{b}_{2g}^2] \rightarrow ^1\text{E}_g [\text{b}_{2g}^1 \text{e}_g^1]$ (490–400 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 (830–670 nm) takes place with a progression of 860 cm $^{-1}$, corresponding to the symmetric Os=O stretching vibration in the electronic ground state. The more intense bands are assigned to charge transfer transitions from oxo π -orbitals into unoccupied niveaus of Os (VI): $^1\text{A}_{1g} [\text{e}_g^4] \rightarrow ^3\text{A}_{2u} [\text{e}_g^3 \text{e}_g^1]$ (390–340); $\rightarrow ^1\text{A}_{1u} [\text{e}_u^3 \text{e}_g^1]$ (340–290) and $\rightarrow ^1\text{E}_u [\text{e}_u^3 \text{b}_{1g}^1]$ (290–230 nm). The singlet-triplet distances are 3200–3600 cm $^{-1}$. From a Franck-Condon analysis an excited state elongation of 10–13 pm for the osmyl groups is calculated.

Einleitung

Aus der Reihe der Osmyl-Komplexe ist $[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ seit 1929 bekannt [1]. Typisch für die Verbindungsklasse sind die kurzen Bindungsabstände der linearen Dioxogruppierung als Folge starker π -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 orthorhomatische Verzerrung ist zu gering, um in den Elektronen-

spektren erkannt zu werden. Vereinfachend wird daher D_{4h} -anstatt 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: $v_s(\text{OOsO})$ mit ^{16}O bei 880, mit ^{18}O bei 831 cm $^{-1}$: v_1 , $A_g(D_{2h}) \cong v_2$, $A_{1g}(D_{4h})$, $v_{as}(\text{OOsO})$ mit ^{16}O bei 832, mit ^{18}O bei 790 cm $^{-1}$: v_7 , $B_{1u}(D_{2h}) \cong v_3$, $A_{2u}(D_{4h})$. Die Diskussion der im sichtbaren Bereich registrierten, durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen elektronischen Übergänge basiert auf einer Untersuchung von Winckler und Gray am isoelektronischen $\text{K}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$ [9].

Ergebnisse und Diskussion

Elektronenstruktur und Termschema

Bei der angenommenen 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:

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

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 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.

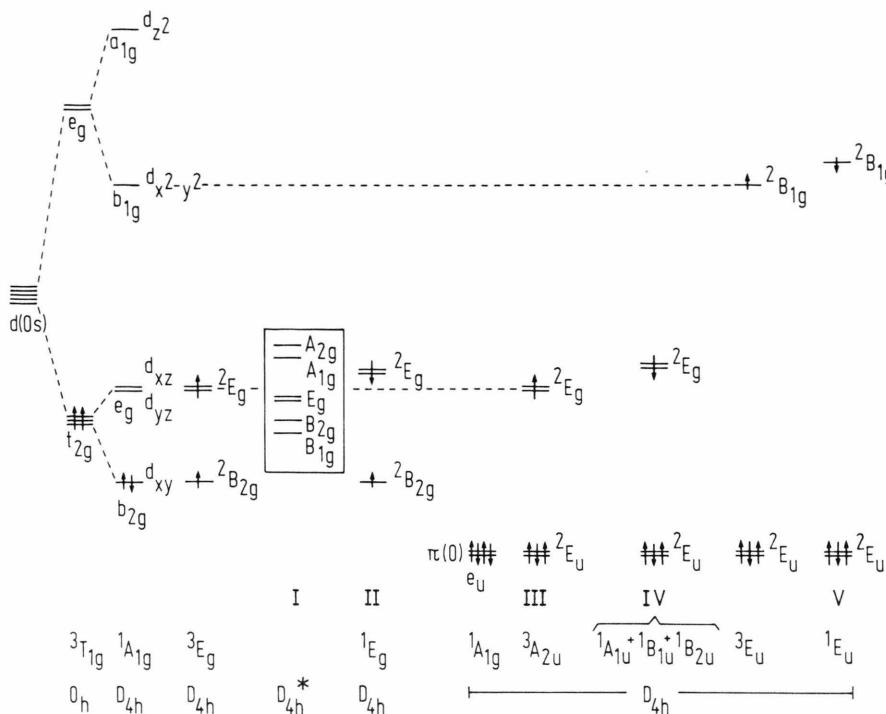


Abb. 1.
Qualitatives
Termschema für
 $[OsO_2(CN)_4]^{2-}$ bei
 D_{4h} -Symmetrie.

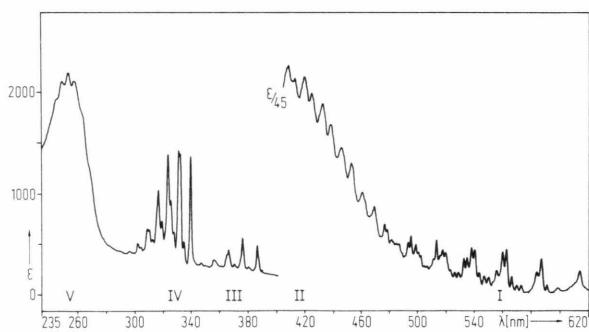


Abb. 2. Übersichtsabsorptionsspektrum von $(TMA)_2[OsO_2(CN)_4]$ bei 10 K.

Die beiden Elektronen von Os (VI) besetzen unter Spin-Paarung das niedrigste Orbital, so daß sich ein $^1A_{1g}[b_{2g}^2]$ Grundzustand ergibt [2–4, 9, 10]. Als tiefster nicht besetzter Zustand, zu dem d-d- und CT-Übergänge möglich sind, steht das $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ -Niveau mit schwach antibindendem π -Charakter zur Verfügung. Bei Anregung eines Elektrons des Zentralions oder der Oxoliganden in dieses zweifach entartete Orbital entstehen energieärmere Tripletts- und energiereichere Singulett-Terme. Der sechsfach enartete 3E_g -Zustand spaltet durch Spin-Bahn-Kopplung

(D_{4h}^*) in die nach steigender Energie geordneten fünf Folgeterme B_{1g}/B_{2g} , E_g , A_{1g}/A_{2g} auf, von denen die beiden Paare nach Rechnungen von Winkler und Gray nicht separieren [9]. Dem qualitativen MO-Schema, Abb. 1, steht das aus der Analyse der Elektronenspektren ermittelte Energieniveaudiagramm in Abb. 8 gegenüber. Ein Übersichtsabsorptionsspektrum mit den schwachen d-d-Banden I und II und den viel intensiveren CT-Übergängen III bis V zeigt Abbildung 2.

d-d-Übergänge

Wegen der geringen Extinktionskoeffizienten der Laporte-verbotenen Übergänge muß zur Messung der Absorptionsspektren eine ausreichende Schichtdicke zur Verfügung stehen. Dazu wird reines, feingemörseretes $(TMA)_2[OsO_2(CN)_4]$ zwischen zwei planen Saphirscheiben zu einer optisch isotrop erscheinenden Masse verpreßt. Die Qualität der Spektren hängt entscheidend vom angewendeten Druck ab. Durch hohe Drücke verbessert sich zwar die Durchlässigkeit, gleichzeitig nimmt jedoch die Halbwertsbreite der Maxima stark zu, und die Feinstrukturen gehen verloren. Die beste Auflösung wird erreicht an Preßlingen,

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 schwächeren spin-verbotene Übergang $^1A_{1g}[b_{2g}^2] \rightarrow ^3E_g[b_{2g}^1e_g^1]$ (Bande I, 470–620 nm) und der etwas intensivere spin-erlaubte Übergang $^1A_{1g}[b_{2g}^2] \rightarrow ^1E_g[b_{2g}^1e_g^1]$ (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 Os=O-Valenzschwingungen. Die Hauptserien der Schwingungsfeinstruktur der Bandensysteme I und II sind geprägt durch Obertöne der antisymmetrischen OO₂O-Valenzschwingung im elektronisch angeregten Zustand v_3^* , A_{2u} . In einigen Fällen ist eine zusätzliche Kopplung mit OsC-Valenzschwingungen erkennbar. Diese Zuordnung wird durch die Analyse der an den Komplexen $(TMA)_2[Os^{18}O_2(CN)_4]$ bzw. $(TMA)_2[OsO_2(^{13}CN)_4]$ beobachteten Isotopeneffekte abgesichert. Bezüglich experimenteller Einzelheiten siehe [15].

Bande I: Wie Abb. 3 zeigt, weist der $^1A_{1g}[b_{2g}^2] \rightarrow ^3E_g[b_{2g}^1e_g^1]$ -Übergang eine komplizierte Feinstruktur auf. Die Analyse, insbesondere unter Berücksichtigung der bei ^{13}C - und ^{18}O -Markierung eintretenden Verschiebungen ergibt, daß es sich um die Überlagerung der v_3^* -Obertonserien der fünf 3E_g -Spaltterme handelt. Für $(TMA)_2[OsO_2(CN)_4]$ 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}O -Komplexes erscheinen die 0-0-Banden der fünf Terme jeweils um etwa 10 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 cm^{-1} aufgespalten.

Im ^{16}O -Komplex sind die mittleren Progressionen von v_3^* für die B_{1g} -, B_{2g} - und E_g -Terme mit etwa 750 cm^{-1} gleich. Verglichen mit der Grundschwingung $v_3 = 832\text{ cm}^{-1}$ beträgt die Frequenzerniedrigung 10%. Sie ist Ausdruck der Bindungslockerung durch Besetzung dieser antibindenden Zustände. Der antibindende π -Charakter ist noch stärker ausgeprägt bei den höherliegenden Termen A_{1g} bzw. A_{2g} , für die die v_3^* -Progressionen um 35 bzw. 25 cm^{-1} niedrigere Werte aufweisen. Für den ^{18}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}^* ($COsC$), die im Grundzustand für ^{12}C bei 461 und für ^{13}C bei 444 cm^{-1} beobachtet wird. Das läßt sich durch die $^{12}C/^{13}C$ -Isotopenverschiebung eindeutig nachweisen. Die Abnahme von v_{as}^* ($COsC$) in den Obertonserien $n v_3^*$ (im B_{1g} -Term von 425 auf etwa 417, im B_{2g} -Term von 436 auf 428 cm^{-1}) zeigt die mit der stärkeren Anregung der Os=O-Valenzschwingung einhergehende Schwächung der Os—C-Bindungen an [15]. Einige wenige mit Fragezeichen versehenen Banden können nicht zugeordnet werden. Der Abstand untereinander liegt in der Größenordnung der OsO-Valenzschwingung.

Lumineszenzspektren. Bei der Messung des Raman-spektrums von $(TMA)_2[OsO_2(CN)_4]$ bei 80 K und Anregung mit $\lambda_0 = 456–568,2\text{ nm}$ wird ein Fotolumineszenzspektrum registriert, Abbildung 4. Die gleiche Lumineszenz ist von anderer Seite auch bei Anregung im Bereich von $350–400\text{ nm}$ 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.

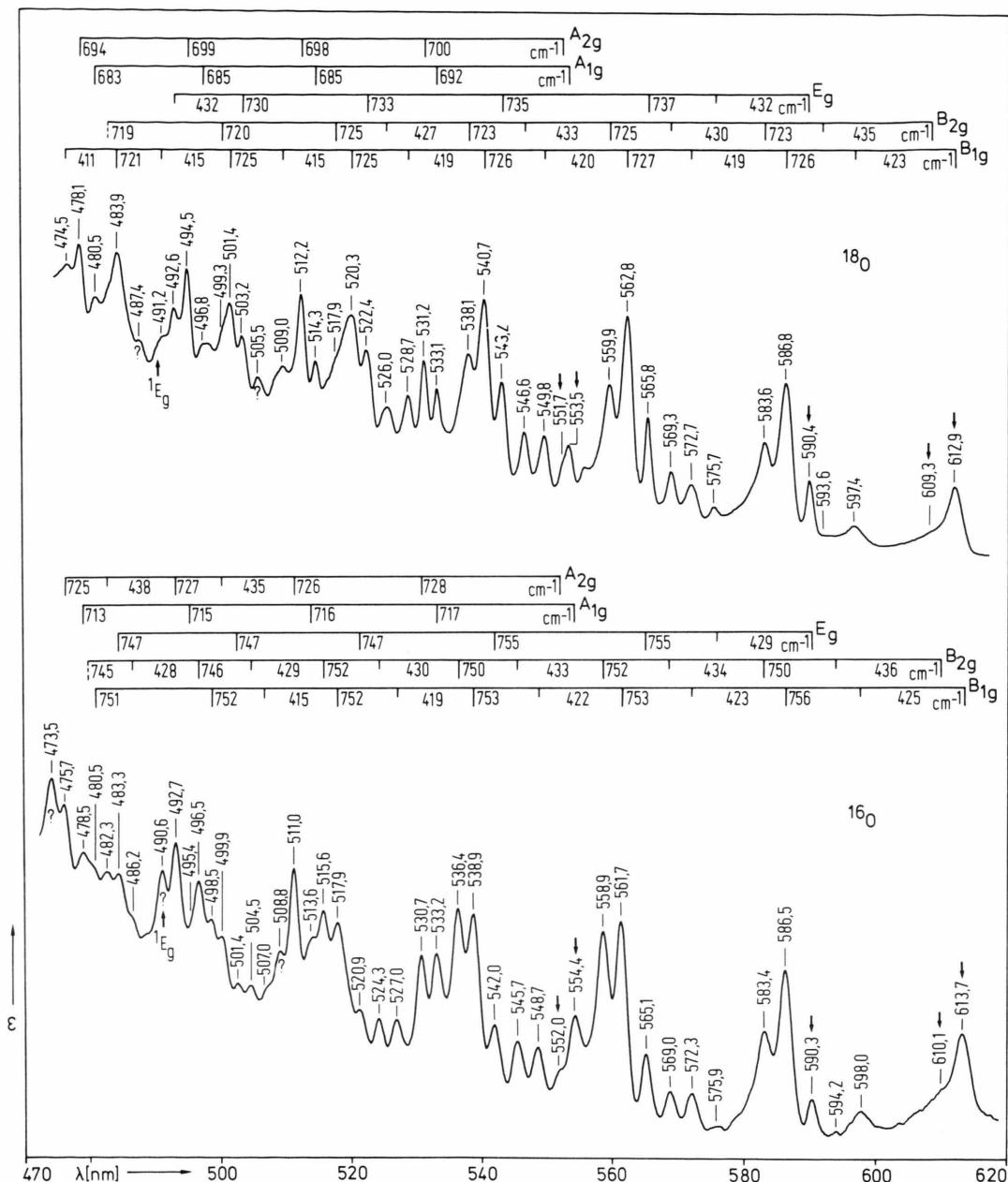


Abb. 3. Absorptionsspektren von $(TMA)_2[OsO_2(CN)_4]$, (^{16}O) und $(TMA)_2[Os^{18}O_2(CN)_4]$, (^{18}O) im Bereich 3E_g , Bande I, bei 10 K.

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 $^1A_{1g}$ deutlich höher als in der Absorptionsbande I. Sie entspricht mit etwa 860 cm^{-1} der symmetrischen $OOSO$ -

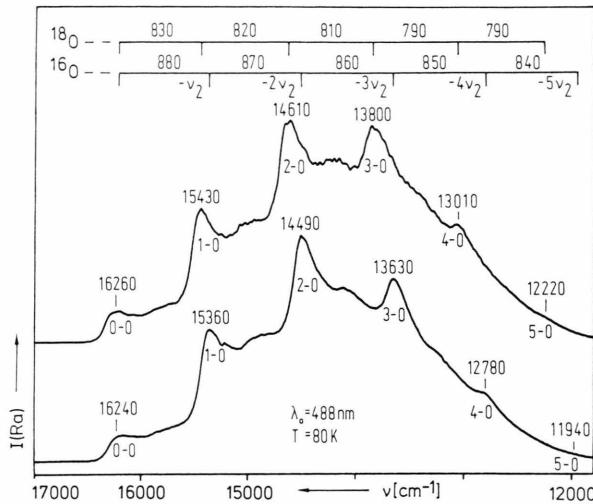


Abb. 4. Lumineszenzspektren von $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$, (^{16}O) und $(\text{TMA})_2[\text{Os}^{18}\text{O}_2(\text{CN})_4]$, (^{18}O).

Valenzschwingung v_2 (A_{1g}). Die im Lumineszenzspektrum zusätzlich auftretenden Nebenmaxima und Schultern sind auf die Kopplung mit der symmetrischen COsC-Valenzschwingung (für ^{12}C v_s (COsC): 424 cm^{-1}) zurückzuführen. Allerdings reicht die Auflösung nicht aus, um das an der ^{13}C -markierten Verbindung zu bestätigen.

Bande II: Die v_3^* -Obertonserien von Bande I, Abb. 3, sind mit schwachen Schultern noch bis etwa 460 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 nm berechnen. Die mittlere Progression von v_3^* liegt bei 734 und im Falle des ^{18}O -markierten Komplexes mit 701 cm^{-1} um 4,5% niedriger. Dieser Isotopeneffekt akkumuliert sich, so daß der siebente Oberton von v_3^* der ^{16}O - und ^{18}O -Verbindung einen Frequenzunterschied von 219 cm $^{-1}$ aufweist. Auch in diesem Fall tritt Kopplung mit v_{as}^* (COsC) auf. Die gemittelten Abstände zwischen v_3^* und $n v_3^* + v_{as}^*$ (COsC) liegen für ^{12}C bei 432 und bei dem ^{13}C -markierten Komplex bei 421 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 nm sollte wegen seiner Kontur nicht Bande II, sondern dem CT-Übergang III, Abb. 7, zuzurechnen sein.

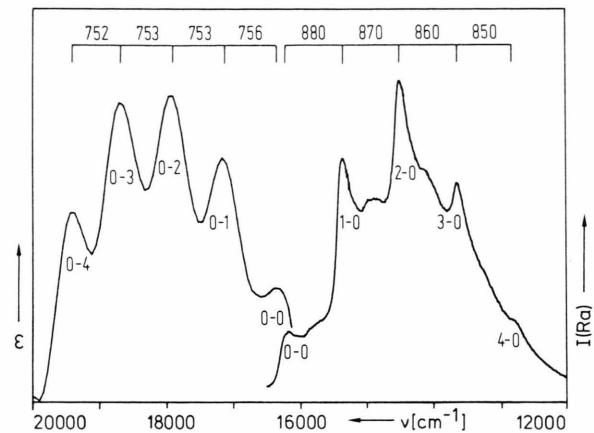


Abb. 5. Absorptions- (links) und Emissionsspektrum (rechts) von $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$ des Übergangs $^1A_{1g}-B_{1g}(^3E_g)$, Bande I, bei 80 K.

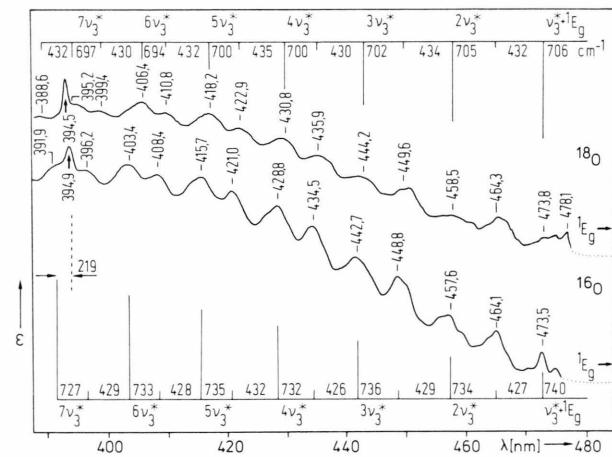


Abb. 6. Absorptionsspektren von $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$, (^{16}O) und $(\text{TMA})_2[\text{Os}^{18}\text{O}_2(\text{CN})_4]$, (^{18}O) im Bereich 1E_g , Bande II, bei 10 K.

Moleküldaten Da die Frequenzen der Obertonserie von v_3 , $v_s(\text{OOsO})$ in den Lumineszenzspektren der Abb. 4 genau genug bestimmbar sind, werden für den $^1A_{1g}$ -Grundzustand die harmonische Frequenz ω_3 [cm $^{-1}$], die mittlere Progression $\bar{\omega}_3$ [cm $^{-1}$], die Anharmonizitätskonstante x_3 und der Franck-Condon-Faktor a berechnet [15–22]:

	ω_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 cm⁻¹), Bande II, lässt sich die Differenz von Singulett- zu Triplett-Zustand zu 3440 cm⁻¹ berechnen. Unter Berücksichtigung aller 3E_g -Folgeterme in Bande I nach dem Schwerpunktsatz ergibt sich der Abstand zu 3231 cm⁻¹. Damit folgt nach dem Termschema von Winkler und Gray [9] die Spin-Bahn-Kopplungskonstante zu etwa 800 cm⁻¹. Im Vergleich mit dem Wert des freien Ions von mehr als 3000 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 $[ReO_2(CN)_4]^{3-}$ 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 ω_3^* [cm⁻¹]:

	B_{1g}	B_{2g}	E_g	A_{1g}	A_{2g}	1E_g
$\omega_3^*(^{16}O)$	753	750	750	715	726	734
$\omega_3^*(^{18}O)$	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 Bindungsaufweitung 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_π -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 π -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 Absorptionspektren bei 10 K in Abb. 7 aufgelistet sind. Die Zuordnung erfolgt durch Analyse der $^{18}O/^{16}O$ -Isotopenverschiebungen. Charakteristisch ist die Kopplung der elektronischen Übergänge mit der Os=O-Valenzschwingung ν_2 , A_{1g} . Verglichen mit dem Grundzustand ergibt sich für ν_2^* aus der mittleren Progression von etwa 700 cm⁻¹ eine beträchtliche

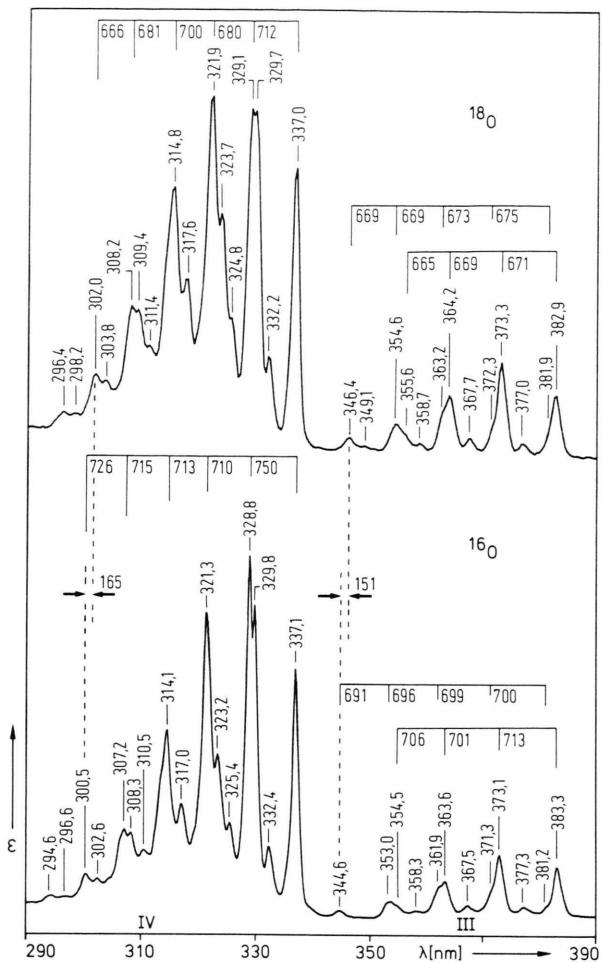


Abb. 7. Absorptionsspektren von $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{(16\text{O})}$ und $(\text{TMA})_2[\text{Os}^{18\text{O}}_2(\text{CN})_4]^{(18\text{O})}$ im Bereich der Charge-Transfer-Banden III und IV bei 10 K.

Frequenzerniedrigung von 20%. Diese Bindungsschwächung ist, wie bei den d-d-Banden, auf den anti-bindenden π -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 $^1\text{A}_{1g}[e_u^4] \rightarrow ^3\text{A}_{2u}[e_u^3 e_g^1]$ 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 Bindungsauflösung 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 $^3\text{A}_{2u}$ -Terms nicht in Betracht, weil es sich mit einem Abstand von etwa 770 cm^{-1} in die Progression der v_2^* -Obertöne von nur 700 cm^{-1} nicht eingefügt. Die Möglichkeit einer „hot band“ scheidet aus, da sie einen Abstand in der Größenordnung der Os=O-Valenzschwingungen im Grundzustand, d.h. $830-880 \text{ cm}^{-1}$, 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 $^3\text{A}_{2u}$ -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 $4 v_2^*$ 151 und pro Oberton etwa 37 cm^{-1} . Wie bei den d-d-Banden ist eine zusätzliche Kopplung mit v_s^* (COsC) zu beobachten. Diese schwachen Absorptionen weisen Abstände von etwa 410 cm^{-1} zu den v_2^* -Maxima auf.

Bande IV: Die drei spin-erlaubten, aber orbital-verbotenen Übergänge aus dem Grundzustand in die Terme $^1\text{A}_u$, $^1\text{B}_{1u}$ und $^1\text{B}_{2u}$ werden nicht vollständig aufgelöst und lassen sich nicht eindeutig zuordnen, Abbildung 7. Die Kopplung mit der symmetrischen Os=O-Valenzschwingung ist aber für den intensivsten Term durch die $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Isotopenverschiebung, die für $5 v_2^*$ 165 cm^{-1} und somit pro Oberton etwa 33 cm^{-1} beträgt, gesichert. Eine zusätzliche Schwingungskopplung mit v_s^* (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 $410-425 \text{ cm}^{-1}$.

Bande V: Der orbital- und spin-erlaubte Übergang $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{E}_u$, Bande V, verdeckt in Abb. 2 den zugehörigen spin-verbotenen Übergang $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\text{E}_u$ bei $290-250 \text{ nm}$. Die Progressionen von v_2^* lassen sich nur ungenau mit etwa $660-700 \text{ cm}^{-1}$ abschätzen. Die Auflösung der Schwingungsfeinstrukturen ist in diesem kürzerwelligen Teil des Absorptionsspektrums nur gering. Zudem kann die Aufspaltung des verdeckten $^3\text{E}_u$ -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 Triplet-

und Singulett-Term beträgt 3565 cm^{-1} . Er liegt also in der Größenordnung wie die Energiedifferenz zwischen den Triplet- und Singulett- E_g -Termen der d-d-Banden I und II. Aus den Schwingungsfeinstrukturen der CT-Banden III und IV ergeben sich im elektronisch angeregten Zustand für die symmetrische OsO_4 -Valenzschwingung harmonische Frequenzen ω_2^* zwischen 674 und 712 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 Bindungsaufweiterungen betragen etwa 9 pm [15–22].

Energieniveauschema

Auf der Grundlage des Termschemas, Abb. 1, lässt sich unter Heranziehung der experimentell aus den Schwingungsfeinstrukturen für die Banden I bis V bestimmten 0-0-Übergänge das in Abb. 8 gezeigte Energieniveaudiagramm für $(TMA)_2[OsO_2(CN)_4]$ aufstellen.

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

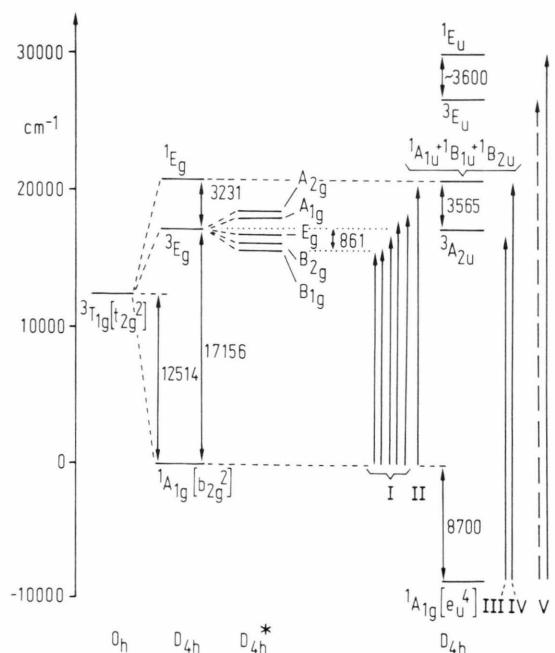


Abb. 8. Energieniveaudiagramm für $(TMA)_2[OsO_2(CN)_4]$.

demnach 861 cm^{-1} . Aus dem Abstand zu ${}^1\text{E}_g$, bestimmt an der Bande II, Abb. 6, zu $490,5 \text{ nm}$ (20387 cm^{-1}), folgt die Energiedifferenz Singulett- zu Tripplett-Term bei ausgeschalteter Spin-Bahn-Kopplung mit 3231 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 $12\,514\text{ cm}^{-1}$ oberhalb von $^1A_{1g}[b_{2g}^2]$. Aus der Stauung 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 $25\,028\text{ cm}^{-1}$. Sie ist im wesentlichen auf den Doppelbindungsanteil der $\text{Os}=\text{O}$ -Bindungen zurückzuführen.

Für die beiden langwelligsten CT-Übergänge, Bande III und IV, Abb. 7, ergibt sich der Singulett-Triplett-Abstand zu 3565 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 π -Orbitale [e_u^4] der Oxoliganden etwa 8700 cm^{-1} unterhalb des ${}^1\text{A}_{1g}$ -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 ($> 35\,000\text{ cm}^{-1}$) 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 cm^{-1} abschätzen.

Experimentelles

Für die Messung der d-d-Übergänge wird reines, fein gemörseretes $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$ 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.

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).