



Doctoral Thesis

Messung und Interpretation der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von paramagnetischen Sandwichverbindungen

Author(s):

Oswald, Niklaus

Publication Date:

1977

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000113869> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 5922

MESSUNG UND INTERPRETATION DER TEMPERATURABHAENGIGKEIT
DER MAGNETISCHEN SUSZEPTIBILITAET VON PARAMAGNETISCHEN
SANDWICHVERBINDUNGEN

A B H A N D L U N G

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften

der

E I D G E N O E S S I S C H E N T E C H N I S C H E N

H O C H S C H U L E Z U E R I C H

vorgelegt von

Niklaus Oswald

Dipl. Chemiker ETH

geboren am 6. Dezember 1945

von Zürich

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. W. Schneider, Referent

Dr. J.H. Ammeter, Korreferent

1977

4. Zusammenfassung

Zur Ermittlung der magnetischen Suszeptibilität χ_m von kleinen paramagnetischen Substanzmengen (~ 10 mg) bei tiefen Temperaturen wurde eine bestehende Apparatur weiter entwickelt und so ausgebaut, dass sowohl mit der Gouymethode wie auch mit der Faradaymethode automatisch kontrolliert und kontinuierlich oder in einzelnen Schritten während einer vorgegebenen Zeit von 4.2° bis 300° K die Kraftänderung der Probe im Magneten gemessen werden konnte. Die Resultate wurden direkt via Teletype auf einer Rechenanlage verarbeitet, welche diese sowohl in tabellierter Form (χ_m, μ, T), wie auch graphisch ($1/\chi_m$ gegen T und μ gegen T) wiedergab. Mehrere bis anhin magnetisch wenig untersuchte aber interessante Metalloccenvertreter der Uebergangsmetalle (d^4, d^5, d^7, d^8) wurden synthetisiert, in verschiedenen Wirtsgittern verdünnt (meist durch Cosublimation) und mit der entwickelten magnetischen Waage untersucht.

Die so experimentell bestimmten temperaturabhängigen magnetischen Momente $\mu_{\text{eff}}(T)$ sowie die gleichzeitig von R. Bucher (18) ermittelten Elektronenspinresonanzdaten wurden im Rahmen eines vibronischen Molekülorbitalmodells interpretiert. Durch simultane Diagonalisierung der Spin-Bahn-Kopplung (ζ), der statischen Asymmetriekomponente des Umgebungspotentials (δ) und der dynamischen Jahn-Teller-Kopplung (k_{JT}) in einer endlichen Born-Oppenheimerbasis wurden die ESR-g-Werte und magnetischen Momente $\mu_{\text{eff}}(T)$ für das bahnentartete Cobaltocen ($d^7, {}^2E_{1g}$) in verschiedenen Umgebungen theoretisch berechnet. Dies erlaubte für jedes verdünnte Cobaltocensystem die für die exakte Reproduktion der experimentell bestimmten g-Werte (ESR-Analyse, R. Bucher (18)) notwendigen Parameter δ und k_{JT} iterativ zu ermitteln.

Die erhaltene Abhängigkeit $k_{JT} \cdot \delta$ zeigt das erwartete Bild einer starken dynamischen Kopplung der Kernbewegungen an die Elektronenbewegungen bei Wirtsgittern mit genügend Raumangebot (Erhaltung der axialen Symmetrie des eingebauten Cobaltocens) und eines weitgehend statischen Verhaltens bei Wirtsgittern, welche die axiale Geometrie des eingebauten Cobaltocens verzerren. Der Vergleich der zwischen 4.2° und 300° K gemessenen

effektiven magnetischen Momente von Cobaltocen in verschiedenen Wirtsgittern mit den gerechneten effektiven magnetischen Momenten zeigt, dass letztere die beobachteten Trends qualitativ richtig wiedergeben. Die ungenügende quantitative Uebereinstimmung verlangt jedoch eine Ueberprüfung und Erweiterung des verwendeten Modells.

Die Messungen des magnetischen Momentes von Manganocen und Dimethylmanganocen in verschiedenen Umgebungen bestätigen die aus ESR- und NMR-Analysen (32,18,50) und Photoelektronenspektroskopie (44) deduzierte Hypothese, dass das Manganocen wie auch das Dimethylmanganocen nahe dem Ueberkreuzungspunkt der beiden möglichen Spinzustände ${}^2E_{2g}$ und ${}^6A_{1g}$ liegt und deshalb je nach dem Umgebungspotential im einen oder anderen Spinzustand vorliegt. Die Messungen in Benzol und Toluol (50) zeigen sogar, dass das gemessene magnetische Verhalten mit einem Gleichgewichtsansatz der beiden möglichen Spinzustände beschrieben werden kann. Das gemessene ungewöhnliche magnetische Verhalten bezüglich Zeit- und Temperaturabhängigkeit von reinem Manganocen kann qualitativ mit - in der von Bündler und Weiss (61) gefundenen Kettenstruktur der Tieftemperaturmodifikation wahrscheinlichen - intermolekularen antiferromagnetischen Wechselwirkungen erklärt werden.

Die Messungen an verschiedenen Ferriciniumsalzen (d^5 -Low-Spin), an Chromocen (d^4) und an Nickelocen (d^8) in verschiedenen Wirtsgittern ergaben keine wesentlich neuen Erkenntnisse.

Im allgemeinen wurden schon bestehende Ergebnisse und Modellrechnungen bestätigt und bei neuen und alten Beispielen die Temperaturskala bis auf 4.2° K erweitert. Immerhin lieferten die Messungen an unverdünnten Ferriciniumsalzen bei tiefen Temperaturen den Beweis für das Vorliegen von antiferromagnetischen Wechselwirkungen. Das effektive magnetische Moment bei 4.2° K ($\mu_{\text{eff}}(4.2^\circ \text{ K})$) war kleiner als das aus den ESR-g-Werten berechenbare magnetische Moment ($\mu(\text{ESR})$).

5. Summary

In order to measure the magnetic susceptibility χ_m of small amounts of paramagnetic substances (ca. 10 mg) at low temperature we further developed an already existing apparatus that enabled us to establish the force change of the sample in the magnet either by automatic continuous control or in separate steps from 4.2° to 300° K during a given time. The methods of Gouy and of Faraday were used. The results were computerized such that they were given both in tabular (χ_m, μ, T) and in graphical form ($1/\chi_m$ as a function of T and μ as a function of T). Several representatives of the d^4, d^5, d^7 and d^8 metallogenenes which had not been extensively investigated previously were synthesized and then diluted in various host-matrices (mostly by the cosublimation method) and measured with the magnetic balance.

The experimentally established temperature-dependent magnetic moments $\mu_{\text{eff}}(T)$ as well as the data simultaneously measured from EPR-experiments (R. Bucher (18)) can be explained in terms of a vibronic molecular orbital model. The EPR-g-factors and the effective magnetic moments of the orbitally degenerate $^2E_{1g}$ ground state of cobaltocene (d^7) in different potential environments were calculated by simultaneous diagonalisation of the spin-orbit coupling (ζ), the static orthorhombic distortion (δ) and the dynamic Jahn-Teller coupling (k_{JT}) in a finite Born-Oppenheimer base. This calculation enabled determination by an iterative procedure of the parameters δ and k_{JT} which exactly reproduce the experimental g-factors of all diluted cobaltocene systems.

The established dependence of k_{JT} on δ shows the expected strong dynamic coupling of the nuclear motions to the motions of the electrons in matrices which offer a sufficient amount of space to leave the axial symmetry of the guest cobaltocene molecule almost unaffected and predominantly static behaviour in hosts which destroy the axial symmetry of cobaltocene. Comparison of the effective magnetic moments measured between 4.2° and 300° K of cobaltocene in different host lattices shows

that the latter reproduce the observed trends qualitatively. However the quantitative agreement is insufficient and the model used in this work will have to be refined.

The measurement of the magnetic moment of manganocene and dimethylmanganocene in different surroundings confirms the hypotheses deduced from EPR- (18,22,50), NMR- (50) and photoelectron spectroscopic measurements (44) namely, that manganocene and dimethylmanganocene energetically lie near the cross-over point of the two possible spinstates ${}^2E_{2g}$ and ${}^6A_{1g}$ and for this reason are found in either one of these states depending on the surrounding potential. The measurements in benzene and toluene (50) show that the magnetic behaviour can be described by assuming a dynamic equilibrium between both spin states. The unusual magnetic behaviour concerning temperature- and time dependence of crystalline pure manganocene can be qualitatively understood by intermolecular antiferromagnetic interactions in the chain-arrangement of the manganocene atoms as found by Bänder and Weiss (61) in the low-temperature modification of the manganocene structure.

Measurements of different salts of ferricenium (d^5 -low-spin), chromocene (d^4) and nickelocene (d^8) in several host lattices do not significantly differ from earlier findings.

In general the previous results and calculations were confirmed but the temperature scale was extended to 4.2° K. However the measurements on undiluted ferricenium representatives at low temperature indicate the existence of antiferromagnetic interactions. The effective magnetic moments at 4.2° K ($\mu_{\text{eff}}(4.2^\circ\text{K})$) were significantly lower than those calculated from EPR-measurements (μ (EPR)).