ETH zürich

ETH Library

Untersuchungen von Elektronenstrukturen in Uebergangsmetallkomplexen

Doctoral Thesis

Author(s):
Deiss, Erich André

Publication date:
1980

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000206448

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. 6659

Untersuchungen von Elektronenstrukturen in Übergangsmetallkomplexen

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

ERICH ANDRÉ DEISS
Dipl. Chem. ETH Zürich
geboren am 23. März 1948
von Kloten (ZH) und Herznach (AG)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. W. Schneider, Referent
Prof. Dr. J.H. Ammeter, Korreferent

1980

F. Stettler - DISS-PRINT - Fribourg

VII. KURZFASSUNG

1. Dynamische Jahn-Teller-Verzerrungen in Vanadiumtetrachlorid bei 4 Kelvin

Das Jahn-Teller-aktive $3d^1$-Molekül VCl_4 wurde in verschiedene diamagnetische Wirtskristalle eingebaut und mit EPR-Spektroskopie zwischen 4 K und Raumtemperatur untersucht. Die magnetischen Parameter wurden innerhalb eines vibronischen MO-Modells interpretiert unter Einbezug der mit Hilfe von EHMO-Eigenvektoren berechneten Orbitalbahndrehimpulsintegrale. Die Jahn-Teller-Energie, welche sich einerseits aus der EHMO-Rechnung und anderseits aus dem aufgrund der Aufspaltung im optischen Spektrum ermittelten Jahn-Teller-Radius ergab, war nicht signifikant grösser als das Vibrationsquant. Daraus und aus der Tatsache, dass die magnetischen Parameter konsistent sind mit einem vibronischen Grundzustand, wurde geschlossen, dass VCl_4 sogar bei 4 K einem dynamischen Jahn-Teller-Effekt unterworfen ist.

2. EPR-Untersuchungen an Vanadiumdibenzol und Vergleich mit dem Dibenzolchromium-Kation

Zur Untersuchung der Elektronenstruktur und der Ringrotation in $V(bz)_2$ wurde dieses Molekül in verschiedenen flüssigen und festen diamagnetischen Wirtssubstanzen gelöst und mittels EPR-Spektroskopie zwischen 4 K und Raumtemperatur untersucht. Die magnetischen Parameter wurden innerhalb eines statischen MO-Modells interpretiert unter Einbezug der mit Hilfe von EHMO-Eigenvektoren berechneten Orbitaldrehimpulsintegrale. Zusammen mit verfügbaren Daten des isoelektronischen $Cr(bz)_2^+$ führte dies zu einer konsistenten Interpretation beider Verbindungen. Die Linienverbreiterung beim Abkühlen von $V(bz)_2$ auf 4 K wurde mit einer allmählichen Einfrierung der Ringrotation interpretiert.

3. Dynamischer Jahn-Teller-Effekt im Nickeliceniumion

Zur Untersuchung des Jahn-Teller-Effektes in $3d^7$-$Ni(cp)_2^+$ wurde dieses Ion, welches sowohl mit natürlichem Nickel (mit Kernspin I=0) als auch mit dem ^{61}Ni-Isotop (mit I=3/2) synthetisiert wurde, in eine Reihe von diamagnetischen Wirtskristallen eingebaut und mit Hilfe von EPR-Spektroskopie untersucht. Die wirtskristallabhängigen magnetischen Tensoren wurden innerhalb eines vibronischen MO-Modells diskutiert. Daraus wurde geschlossen, dass das freie $Ni(cp)_2^+$ auch bei 4 K einem dynamischen Jahn-Teller-Effekt unterworfen ist. Mit zunehmender Verzerrung des $Ni(cp)_2^+$, welche durch die asymmetrische Umgebung der verschiedenen Wirtskristalle verursacht wird, zeigt dieses Molekül ein zunehmend statisches Verhalten, was sich dadurch ausdrückt, dass dass Vibrationsüberlappungsintegral dem Wert 1 zustrebt.

VIII. ABSTRACT

1. Dynamic Jahn-Teller Distortions in Vanadiumtetrachloride at 4 Kelvin

The Jahn-Teller active tetrahedral d^1 molecule VCl_4 has been diluted in a variety of diamagnetic host systems and studied by EPR spectroscopy. The magnetic parameters could be rationalized within the frame of a vibronic MO-model taking full account of the orbital angular momentum integrals calculated with EHMO eigenvectors. The EHMO-Jahn-Teller energy and the Jahn-Teller energy, calculated from the Jahn-Teller radius, which resulted from the splitting in the optical spectrum, was not significantly greater than the vibrational quantum. From this fact and from the fact, that the magnetic parameters were consistent with a vibronic groundstate, we concluded that VCl_4 exhibits a purely dynamic Jahn-Teller effect even at 4 K.

2. EPR-Investigations of Dibenzenevanadium and Comparison with the Dibenzenechromium Cation

In order to study the electronic structure of $V(bz)_2$ and in order to get information on the dynamics of ring reorientation we have diluted $V(bz)_2$ in a series of liquid and solid host systems and have studied it by EPR spectroscopy between 4 K and room temperature. The magnetic tensors were interpreted in terms of a static MO-model taking full account of the orbital angular momentum integrals calculated with EHMO eigenvectors. Comparison with available data of isoelectronic $Cr(bz)_2^+$ leads to a consistent interpretation of both species. The line broadening by cooling down to helium temperature was interpreted by a gradual transition from quasi-free reorientation to rigidly frozen benzene rings.

3. Dynamic Jahn-Teller Effect in the Nickeliceniumion

In order to get information on the Jahn-Teller effect of $3d^7$-$Ni(cp)_2^+$ we have diluted this ion, synthetized with both natural nickel (with nuclear spin I=0) and with the ^{61}Ni isotop (with I=3/2), in a series of diamagnetic host systems and studied it by EPR spectroscopy at 4 K. The magnetic parameters showing a moderate dependence on the host lattice could be rationalized within the frame of a vibronic MO-model. We concluded that the free $Ni(cp)_2^+$ exhibits a purely dynamic Jahn-Teller effect at 4 K. With increasing distortion of $Ni(cp)_2^+$, influenced by the asymmetric neighbourhood of the various host lattices, the paramagnetic ion showed an increasing static behaviour expressd by a vibronic reduction factor reaching unity in the static limit.