

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

## Über die Aufspaltung des $d$ -Niveaus in Komplexen kubischer Symmetrie

Von

GÜNTER GLEIMANN

Im Rahmen einer Mehrelektronentheorie, in der „Austausch“ zwischen sämtlichen Elektronen zugelassen ist, wird gezeigt, daß die Aufspaltungen des  $d$ -Niveaus in Komplexen mit Oktaeder-, Würfel- bzw. Tetraedergestalt sich wie  $1 : -8/9 : -4/9$  verhalten.

It is shown within the frame of a many electron theory, including exchange between all electrons, that the splitting of the  $d$ -level is proportional to  $1 : -8/9 : -4/9$  in octahedral, cubic, tetrahedral complex ions.

Au cadre d'une théorie polyélectronique avec «échange» entre toutes les électrons, nous montrons que les dédoublements du niveau  $d$  dans les complexes octaédriques, cubiques, et tétraédriques sont proportionnels dans le rapport  $1 : -8/9 : -4/9$ .

Wird ein  $d$ -Elektron aus einer sphärischen Umgebung in eine Umgebung kubischer Symmetrie gebracht, so spaltet der bislang vollständig entartete Term des  $d$ -Elektrons in einen zweifach- und einen dreifachentarteten Term mit der Rasse  $E$  bzw.  $T_2$  auf. Ist das  $d$ -Elektron umgeben vom Ligandensystem eines Komplexions, so ist die Größe der Aufspaltung durch Art, Anzahl und Anordnung der Liganden bestimmt. Für den Fall, daß die Abstände zwischen Zentralion und allen (gleichartigen) Liganden gleich sind, konnte BALLHAUSEN [1] unter Verwendung des sog. elektrostatischen Modells zeigen, daß die Aufspaltungen für Oktaeder-, Würfel- und Tetraeder-Komplexe im Verhältnis  $1 : -8/9 : -4/9$  stehen. Kürzlich haben JØRGENSEN und SCHMIDTKE [4, 5] festgestellt, daß die angegebenen Relationen im Rahmen der LCAO-Einelektronentheorie ebenfalls auftreten. Ziel unserer Arbeit ist es nachzuweisen, daß auch eine Mehrelektronentheorie, in der „Austausch“ zwischen sämtlichen Elektronen, einschließlich der der Liganden, zugelassen wird, auf die gleichen Aufspaltungsverhältnisse führt.

### Das Modell

Wir betrachten ein System von  $N$  Elektronen, die sich im Feld eines Zentralionenkernes und des Kerngerüstes von  $L$  gleichen Liganden bewegen.

In der Born-Oppenheimerschen Näherung und bei Beschränkung auf Wechselwirkungen vom Coulomb-Typ lautet der Hamiltonoperator (in atomaren Einheiten) für die Elektronenbewegung:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \Delta_i + V_z(i) + \sum_{\lambda=1}^L v_{\lambda}(i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{r_{ij}} . \quad (1)$$

Darin repräsentieren:

$-\frac{1}{2} \Delta_i$  die kinetische Energie des  $i$ -ten Elektrons,

$V_z(i)$  die potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen Zentralionkern und  $i$ -tem Elektron,

$v_\lambda(i)$  die potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen den Kernen des  $\lambda$ -ten Liganden und dem  $i$ -ten Elektron,

$\frac{1}{r_{ij}}$  die potentielle Energie der Wechselwirkung zwischen  $i$ -tem und  $j$ -tem Elektron.

Zur näherungsweisen Lösung der zum Hamiltonoperator (1) gehörenden Schrödingergleichung gehen wir von Vorstellungen über die chemische Bindung aus, die in der sog. Methode der Valenzstrukturen ihren Ausdruck finden. Denkt man sich das Zentralion und alle Liganden weit voneinander entfernt, so läßt sich der Elektronenzustand in den Teilsystemen in guter Näherung durch Elektronen in Einelektronenbahnen beschreiben. Beim Zentralion handelt es sich dabei um Atombahnen, die etwa durch wasserstoffähnliche Funktionen charakterisiert werden können. Bei mehrkernigen Liganden bewegen sich in diesem Bilde die Elektronen auf „Molekül“-Bahnen, deren analytische Beschreibung z. B. durch Linearkombination von Atomfunktionen gelingt.

Wir wollen annehmen, daß beim Zusammenfügen der Liganden und des Zentralions zum Komplex diese Einelektronenbahnen – abgesehen von Deformationen, die sich als Polarisierungen auffassen lassen – im wesentlichen erhalten bleiben. Die Besetzung der Einelektronenbahnen mit Elektronen soll sich dabei ebenfalls nicht ändern. Die die Einelektronenbahnen im Zentralion beschreibenden Ortsfunktionen nennen wir

$$\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, \dots, \zeta_u, \dots,$$

wobei (im Einelektronenschema) ein Elektron in  $\zeta_u$  eine niedrigere Energie hat als in  $\zeta_{u+1}$ . Die Einelektronen-Ortsfunktionen im  $\lambda$ -ten Liganden bezeichnen wir mit

$${}^{(\lambda)}\chi_1, {}^{(\lambda)}\chi_2, {}^{(\lambda)}\chi_3, \dots, {}^{(\lambda)}\chi_v, \dots$$

Die  ${}^{(\lambda)}\chi$  sind wie die  $\zeta$  nach steigenden Einelektronenenergien geordnet. Wir nehmen an, daß die Ortsfunktionen  $\zeta$  und  ${}^{(\lambda)}\chi$  ein orthonormiertes System bilden:

$$\begin{aligned} (\zeta_u, \zeta_{u'}) &= \delta_{uu'} \quad , \\ ({}^{(\lambda)}\chi_v, {}^{(\lambda')} \chi_{v'}) &= \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{vv'} \quad , \quad (\zeta_u, {}^{(\lambda)}\chi_v) = 0 \quad . \end{aligned} \quad (2)$$

Durch Multiplikation der Einelektronen-Ortsfunktionen mit den Spinfunktionen  $\alpha$  bzw.  $\beta$  erhalten wir die vollständigen Einelektronenfunktionen. Wir verwenden die Abkürzungen

$$\begin{aligned} \zeta_u \cdot \alpha &\rightarrow \zeta_u \quad , \quad {}^{(\lambda)}\chi_v \cdot \alpha \rightarrow {}^{(\lambda)}\chi_v \quad , \\ \zeta_u \cdot \beta &\rightarrow \bar{\zeta}_u \quad , \quad {}^{(\lambda)}\chi_v \cdot \beta \rightarrow {}^{(\lambda)}\bar{\chi}_v \quad . \end{aligned}$$

Näherungsfunktionen für die Gesamtheit der  $N$  Elektronen im Komplex gewinnen wir, indem wir antisymmetrisierte Produkte aus allen den  $\zeta_u, \bar{\zeta}_u, {}^{(\lambda)}\chi_v, {}^{(\lambda)}\bar{\chi}_v$  bilden, die von Elektronen besetzt sind, und diese antisymmetrisierten Produkte linearkombinieren. Zu der in unserem Modell stabilsten Elektronenkonfiguration gehört das folgende Besetzungsschema:

a) In einem Zentralion mit einem  $nd$ -Elektron sind alle Einelektronen-Spinbahnfunktionen mit  $n' < n$  und  $ns$  und  $np$  besetzt. Die entsprechenden Schalen sind abgeschlossen. Wir nennen die zugehörigen Spinbahnfunktionen

$$\zeta_1, \bar{\zeta}_1, \zeta_2, \bar{\zeta}_2, \dots, \zeta_m, \bar{\zeta}_m .$$

Das einzelne  $d$ -Elektron besetzt eine der 10 Spinbahnfunktionen

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \zeta_{m+1} = d_{x^2-y^2}, & \eta_3 &= \zeta_{m+2} = \bar{d}_{z^2}, & \eta_5 &= \zeta_{m+3} = d_{xy}, & \eta_7 &= \zeta_{m+4} = d_{xz}, \\ \eta_9 &= \zeta_{m+5} = d_{yz}, \\ \eta_2 &= \bar{\zeta}_{m+1} = \bar{d}_{x^2-y^2}, & \eta_4 &= \bar{\zeta}_{m+2} = \bar{d}_{z^2}, & \eta_6 &= \bar{\zeta}_{m+3} = \bar{d}_{xy}, & \eta_8 &= \bar{\zeta}_{m+4} = \bar{d}_{xz}, \\ \eta_{10} &= \bar{\zeta}_{m+5} = \bar{d}_{yz}, \end{aligned}$$

die die Ortsfunktionen

$$\begin{aligned} d_{x^2-y^2} &= f(r) \cdot \frac{1}{2} (x^2 - y^2) , \\ d_{z^2} &= f(r) \cdot \frac{1}{\sqrt{12}} (3z^2 - r^2) , \\ d_{xy} &= f(r) \cdot xy , \\ d_{xz} &= f(r) \cdot xz , \\ d_{yz} &= f(r) \cdot yz \end{aligned} \quad (3)$$

enthalten.

b) Besitzt jeder Ligand  $2\nu$  Elektronen, so sind die Einelektronen-Spinbahnfunktionen

$$^{(\lambda)}\chi_1, ^{(\lambda)}\bar{\chi}_1, ^{(\lambda)}\chi_2, ^{(\lambda)}\bar{\chi}_2, \dots, ^{(\lambda)}\chi_\nu, ^{(\lambda)}\bar{\chi}_\nu; \quad \lambda = 1, 2, \dots, L$$

besetzt, wobei wir annehmen, daß dieses Besetzungsschema für jeden Liganden auf eine Elektronenverteilung führt, die bezüglich der Achse Zentralion-Ligand rotationssymmetrisch ist\*.

Zu der beschriebenen Elektronenkonfiguration läßt sich zu jedem  $d$ -Zustand eine antisymmetrisierte Produktfunktion konstruieren:

$$\Phi_k = | \zeta_1 \bar{\zeta}_1 \dots \zeta_m \bar{\zeta}_m \eta_k ^{(1)}\chi_1 ^{(1)}\bar{\chi}_1 \dots ^{(1)}\chi_\nu ^{(1)}\bar{\chi}_\nu \dots ^{(L)}\chi_\nu ^{(L)}\bar{\chi}_\nu | , \quad (4)$$

mit  $k = 1$  bis 10. Als Näherungslösung der Schrödingergleichung mit dem Hamiltonoperator (1) bilden wir die Linearkombination

$$\Psi = \sum_{k=1}^{10} a_k \Phi_k . \quad (5)$$

### Die Gesamtenergie

Die zu (5) gehörende Säkular determinante

$$| | (\Phi_k, \mathcal{H} \Phi_{k'}) - (\Phi_k, \Phi_{k'}) E | | = 0 \quad (6)$$

liefert die Näherungswerte der Elektronenenergie. Mit Rücksicht auf (2) und wegen der Orthogonalität der Spinfunktionen ergibt sich sofort:

$$(\Phi_k, \Phi_{k'}) = \delta_{kk'} . \quad (7)$$

Zur Berechnung der Energieintegrale  $(\Phi_k, \mathcal{H} \Phi_{k'})$  verwenden wir die Slater'schen Regeln [2]. Mit den Abkürzungen

$$g(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_z(i) + \sum_{\lambda=1}^L v_\lambda(i) , \quad (8a)$$

$$f(i, j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad (8b)$$

\* Dazu ist keineswegs notwendig, daß die einzelnen  $^{(\lambda)}\chi_\nu$  rotationssymmetrisch sind.

erhalten wir für  $k = k'$

$$(\Phi_k, \mathcal{H} \Phi_k) = A + B_k \tag{9}$$

mit

$$\begin{aligned} A = & \sum_{u=1}^m (\zeta_u(i), g(i) \zeta_u(i)) + 2) \sum_{u < u'}^m J(\zeta_u, \zeta_{u'}) \\ & + \sum_{u=1}^m \sum_{u'=1}^m [J(\zeta_u, \zeta_{u'}) - K(\zeta_u, \zeta_{u'})] \\ & + \sum_{\lambda=1}^L \left\{ 2 \sum_{v=1}^p {}^{(\lambda)}\chi_v(i), g(i) {}^{(\lambda)}\chi_v(i) + 2) \sum_{v < v'}^p (J {}^{(\lambda)}\chi_v, {}^{(\lambda)}\chi_{v'}) \right. \\ & \left. + \sum_{v=1}^p \sum_{v'=1}^p [J({}^{(\lambda)}\chi_v, {}^{(\lambda)}\chi_{v'}) - K({}^{(\lambda)}\chi_v, {}^{(\lambda)}\chi_{v'})] \right\} \\ & + \sum_{\lambda < \lambda'}^L \sum_{v=1}^p \sum_{v'=1}^p [4 J({}^{(\lambda)}\chi_v, {}^{(\lambda')} \chi_{v'}) - 2 K({}^{(\lambda)}\chi_v, {}^{(\lambda')} \chi_{v'})] \tag{10a} \\ & + \sum_{\lambda=1}^L \sum_{u=1}^m \sum_{v=1}^p [4 J(\zeta_u, {}^{(\lambda)}\chi_v) - 2 K(\zeta_u, {}^{(\lambda)}\chi_v)] \\ & + \sum_{u=1}^m [2 J(\eta_k, \zeta_u) - K(\eta_k, \zeta_u)] \\ & + \left( \eta_k(i), \left[ -\frac{1}{2} \Delta_i + V_z(i) \right] \eta_k(i) \right) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} B_k = & \left( \eta_k(i), \sum_{\lambda=1}^L v_\lambda(i) \eta_k(i) \right) \\ & + \sum_{\lambda=1}^L \sum_{v=1}^p [2 J(\eta_k, {}^{(\lambda)}\chi_v) - K(\eta_k, {}^{(\lambda)}\chi_v)] . \end{aligned} \tag{10b}$$

Darin sind  $J$  und  $K$  Coulomb- bzw. Austauschintegrale:

$$J(\varphi_1, \varphi_2) = (\varphi_1(i) \varphi_2(j), f(i, j) \varphi_1(i) \varphi_2(j)) , \tag{11a}$$

$$K(\varphi_1, \varphi_2) = (\varphi_1(i) \varphi_2(j), f(i, j) \varphi_1(j) \varphi_2(i)) . \tag{11b}$$

Man sieht, daß der Ausdruck  $A$  für alle  $k$  gleich ist.

Für  $k \neq k'$  wird

$$\begin{aligned} (\Phi_k, \mathcal{H} \Phi_{k'}) = & (\eta_k(i), g(i) \eta_{k'}(i)) \\ & + \sum_{u=1}^m [2 V(\eta_k, \zeta_u; \eta_{k'}, \zeta_u) - V(\eta_k, \zeta_u; \zeta_u, \eta_{k'})] \\ & + \sum_{\lambda=1}^L \sum_{v=1}^p [2 V(\eta_k, {}^{(\lambda)}\chi_v; \eta_{k'}, {}^{(\lambda)}\chi_v) - V(\eta_k, {}^{(\lambda)}\chi_v; {}^{(\lambda)}\chi_v, \eta_{k'})] \end{aligned} \tag{12}$$

mit

$$V(\varphi_1, \varphi_2; \varphi_3, \varphi_4) \equiv (\varphi_1(i) \varphi_2(j), f(i, j) \varphi_3(i) \varphi_4(j)) .$$

### Kubische Symmetrie

Bei kubischer Symmetrie des Komplexes transformieren sich die Ortsanteile (3) der  $d$ -Funktionen nach den irreduziblen Darstellungen  $E$  und  $T_2$ :

$$\left. \begin{matrix} d_{x^2-y^2} \\ d_{z^2} \end{matrix} \right\} E \qquad \left. \begin{matrix} d_{xy} \\ d_{xz} \\ d_{yz} \end{matrix} \right\} T_2 .$$

Daraus ergeben sich die Transformationseigenschaften der  $\Phi$ -Funktionen:

$$\left. \begin{matrix} \Phi_1 \\ \Phi_3 \end{matrix} \right\} E \qquad \left. \begin{matrix} \Phi_5 \\ \Phi_7 \\ \Phi_9 \end{matrix} \right\} T_2$$

$$\left. \begin{matrix} \Phi_2 \\ \Phi_4 \end{matrix} \right\} E \qquad \left. \begin{matrix} \Phi_6 \\ \Phi_8 \\ \Phi_{10} \end{matrix} \right\} T_2$$

Zunächst stellen wir fest, daß sämtliche Nichtdiagonalelemente ( $\Phi_k, \mathcal{H} \Phi_{k'}$ ) verschwinden, denn

a) die Funktionen mit geraden Indizes haben eine andere Spinkomponente als die Funktionen mit ungeraden Indizes,

b) die Funktionen der Rasse  $E$  kombinieren aus allgemeinen gruppentheoretischen Gründen nicht mit den Funktionen der Rasse  $T_2$ ,

c) für jedes Nichtdiagonalelement mit Funktionen gleicher Rasse läßt sich eine Symmetrioperation angeben, die den Integranden in sein Negatives überführt.

Das Säkularproblem (6) hat somit die Lösungen

$$W(E) = (\Phi_1, \mathcal{H} \Phi_1) = (\Phi_2, \mathcal{H} \Phi_2) = (\Phi_3, \mathcal{H} \Phi_3) = (\Phi_4, \mathcal{H} \Phi_4), \quad (13a)$$

und

$$\begin{aligned} W(T_2) &= (\Phi_5, \mathcal{H} \Phi_5) = (\Phi_6, \mathcal{H} \Phi_6) = (\Phi_7, \mathcal{H} \Phi_7) \\ &= (\Phi_8, \mathcal{H} \Phi_8) = (\Phi_9, \mathcal{H} \Phi_9) = (\Phi_{10}, \mathcal{H} \Phi_{10}). \end{aligned} \quad (13b)$$

Bei einem gegebenen Komplex der Symmetrie  $O$  ist allen diesen Energien der Term  $A$  (10 a) gemeinsam.  $W(E)$  und  $W(T_2)$  unterscheiden sich lediglich durch die Verschiedenheit der Terme  $B_k$  (10 b).

### Die Coulombintegrale

(10 b) enthält die Coulombenergie

$$\begin{aligned} C_k &= \left( \eta_k(i), \sum_{\lambda=1}^L v_\lambda(i) \eta_k(i) \right) + \sum_{\lambda=1}^L \sum_{v=1}^v 2 J(\eta_k, {}^{(\lambda)}\chi_v) \\ &= \int \eta_k^*(i) \left[ \sum_{\lambda=1}^L \left( v_\lambda(i) + \int \sum_{v=1}^v \frac{{}^{(\lambda)}\chi_v^*(j) {}^{(\lambda)}\chi_v(j)}{r_{ij}} d\tau_j \right) \right] \eta_k(i) d\tau_i. \end{aligned} \quad (14)$$

Darin ist der Term mit der Einfachsumme gleich der stabilisierenden Coulombenergie, die zur Anziehung zwischen dem  $\eta_k$ -Elektron und dem Kerngerüst der Liganden gehört. Der Term mit der Doppelsumme beschreibt die lockernde Wirkung, die aus der Abstoßung des  $\eta_k$ -Elektrons von sämtlichen Ligandenelektronen resultiert. Den in eckigen Klammern stehenden Potentialausdruck können wir nach Kugelflächenfunktionen um den Kern des Zentralions entwickeln. Da das Potential in Wechselwirkung mit  $d$ -Elektronen ( $l=2$ ) steht, liefern nur einige wenige Terme dieser Potentialentwicklung einen Beitrag zu  $C_k$ . Für die uns hier interessierenden Komplexstrukturen findet man [3]:

Oктаeder (6 Liganden auf den Koordinatenachsen, Abb. 1):

$$V_O = 6 I^0(r) + 1 \cdot \frac{\sqrt{7}}{2} I^4(r) \left[ \sqrt{7} Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{2}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right].$$

Würfel (8 Liganden an den Stellen  $\pm 1, \pm 1, \pm 1$ , Abb. 2):

$$V_W = 8 \Gamma^0(r) - \frac{8}{9} \cdot \frac{\sqrt{7}}{2} \Gamma^4(r) \left[ \sqrt{7} Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{2}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right].$$

Tetraeder (4 Liganden an den Stellen 1, 1, 1 usw.):

$$V_T = 4 \Gamma^0(r) - \frac{4}{9} \cdot \frac{\sqrt{7}}{2} \Gamma^4(r) \left[ \sqrt{7} Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{2}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right].$$

Darin sind die  $\Gamma$ Funktionen, die nur vom Abstand vom Zentralionenkern abhängen.

Aus diesen Potentialen errechnet man die Coulombenergien

$$\begin{aligned} C_O(E_g) &= 6 \varepsilon_0(R) + 1 \cdot 6 \varepsilon_4(R), \\ C_O(T_{2g}) &= 6 \varepsilon_0(R) + 1 \cdot [-4 \varepsilon_4(R)], \\ C_W(E_g) &= 8 \varepsilon_0(R) - \frac{8}{9} \cdot 6 \varepsilon_4(R), \\ C_W(T_{2g}) &= 8 \varepsilon_0(R) - \frac{8}{9} \cdot [-4 \varepsilon_4(R)], \\ C_T(E) &= 4 \varepsilon_0(R) - \frac{4}{9} \cdot 6 \varepsilon_4(R), \\ C_T(T_2) &= 4 \varepsilon_0(R) - \frac{4}{9} \cdot [-4 \varepsilon_4(R)]. \end{aligned} \quad (15)$$

Die darin auftretenden Energien  $\varepsilon_0$  und  $\varepsilon_4$  sind Funktionen allein von  $R$ , dem Abstand zwischen Zentralionenkern und Ladungsschwerpunkt eines Liganden.

### Die Austauschintegrale

Wir untersuchen nun noch die in (10 b) auftretenden Austauschintegrale

$$K = \sum_{\lambda=1}^L \sum_{\nu=1}^{\nu} K(\eta_k, {}^{(\lambda)}\chi_\nu) = \sum_{\lambda=1}^L \sum_{\nu=1}^{\nu} \iint \eta_k^*(i) {}^{(\lambda)}\chi_\nu(i) \frac{1}{r_{ij}} \eta_k(j) {}^{(\lambda)}\chi_\nu^*(j) d\tau_i d\tau_j.$$

Dazu betrachten wir die einzelnen Terme

$${}^{(\lambda)}K = \sum_{\nu=1}^{\nu} \iint \eta_k^*(i) {}^{(\lambda)}\chi_\nu(i) \frac{1}{r_{ij}} \eta_k(j) {}^{(\lambda)}\chi_\nu^*(j) d\tau_i d\tau_j.$$

${}^{(\lambda)}K$  beschreibt die Austauschwechselwirkung zwischen dem Elektron  $\eta_k$  und sämtlichen Elektronen des  $\lambda$ -ten Liganden. Die Berechnung der  ${}^{(\lambda)}K$  erfolgt vorteilhaft dadurch, daß man die gegebene Funktion  $\eta_k$  bezüglich der Richtung vom Zentralionenkern zum Zentrum des  $\lambda$ -ten Liganden zerlegt. Symbolisch schreiben wir dafür

$${}^{(\lambda)}\eta_k = c_{1k} d'_{x^2-y^2} + c_{2k} d'_{z^2} + c_{3k} d'_{xy} + c_{4k} d'_{xz} + c_{5k} d'_{yz}.$$

Die gestrichelten Funktionen sind die  $d$ -Funktionen bezüglich der  $\lambda$ -Richtung. SCHMIDTKE [5], der eine solche Zerlegung im Rahmen eines LCAO-Modelles verwendete, hat die Zerlegungskoeffizienten  $c_{ik}$  als Funktionen der Eulerschen Winkel angegeben, durch die zwei Koordinatensysteme miteinander verknüpft sind. Nehmen wir an, daß bei der Zerlegung die Liganden jeweils auf der  $y$ -Achse liegen, so erhalten wir:

Oktaeder (Abb. 1)

$$\begin{aligned} (1)d_{xy} &= - (2)d_{xy} = (3)d_{xy} = - (4)d_{xy} = d'_{xy}, \\ (5)d_{xy} &= (6)d_{xy} = d'_{xz}, \\ (1)d_{x^2-y^2} &= - (2)d_{x^2-y^2} = (3)d_{x^2-y^2} = - (4)d_{x^2-y^2} = d'_{x^2-y^2}, \\ (5)d_{x^2-y^2} &= (6)d_{x^2-y^2} = d'_{xz}. \end{aligned}$$

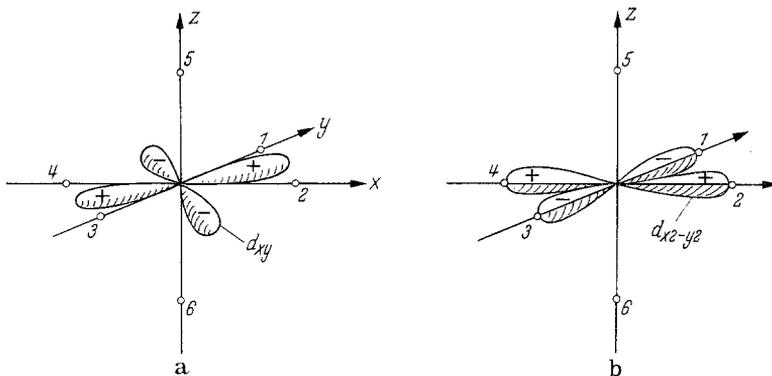


Fig. 1. Oktaeder a) mit Funktion  $d_{xy}$ , b) mit Funktion  $d_{x^2-y^2}$

Würfel (Abb. 2)

$$\begin{aligned}
 (1)d_{xz} &= - (3)d_{xz} = -\frac{2}{3}d'_{x^2-y^2} - \frac{1}{3\sqrt{2}}d'_{xy} - \frac{1}{\sqrt{3}}d'_{xz} + \frac{1}{\sqrt{6}}d'_{yz}, \\
 (2)d_{xz} &= - (4)d_{xz} = -\frac{2}{3}d'_{x^2-y^2} - \frac{1}{3\sqrt{2}}d'_{xy} + \frac{1}{\sqrt{3}}d'_{xz} - \frac{1}{\sqrt{6}}d'_{yz}, \\
 (5)d_{xz} &= - (7)d_{xz} = \frac{2}{3}d'_{x^2-y^2} - \frac{1}{3\sqrt{2}}d'_{xy} - \frac{1}{\sqrt{3}}d'_{xz} - \frac{1}{\sqrt{6}}d'_{yz}, \\
 (6)d_{xz} &= - (8)d_{xz} = \frac{2}{3}d'_{x^2-y^2} - \frac{1}{3\sqrt{2}}d'_{xy} + \frac{1}{\sqrt{3}}d'_{xz} + \frac{1}{\sqrt{6}}d'_{yz}, \\
 (1)d'_{x^2-y^2} &= - (2)d'_{x^2-y^2} = (3)d'_{x^2-y^2} = - (4)d'_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{3}}d'_{xz} + \sqrt{\frac{2}{3}}d'_{yz}, \\
 (5)d'_{x^2-y^2} &= - (6)d'_{x^2-y^2} = (7)d'_{x^2-y^2} = - (8)d'_{x^2-y^2} = -\frac{1}{\sqrt{3}}d'_{xz} + \sqrt{\frac{2}{3}}d'_{yz}.
 \end{aligned}$$

Die Zerlegung für das Tetraeder ist naturgemäß in der Zerlegung für den Würfel enthalten (Liganden 1, 3, 6, 8, bzw. 2, 4, 5, 7). Wir setzen nun die angegebenen Linearkombinationen in die Austauschintegrale ein. Die dabei resultierenden Ausdrücke lassen sich wesentlich vereinfachen, wenn wir von dem folgenden Umstand Gebrauch machen: Aus unserer Annahme, daß die Elektronenverteilung in jedem Liganden bezüglich der Achse Zentralion-Ligand rotationssymmetrisch ist, folgt

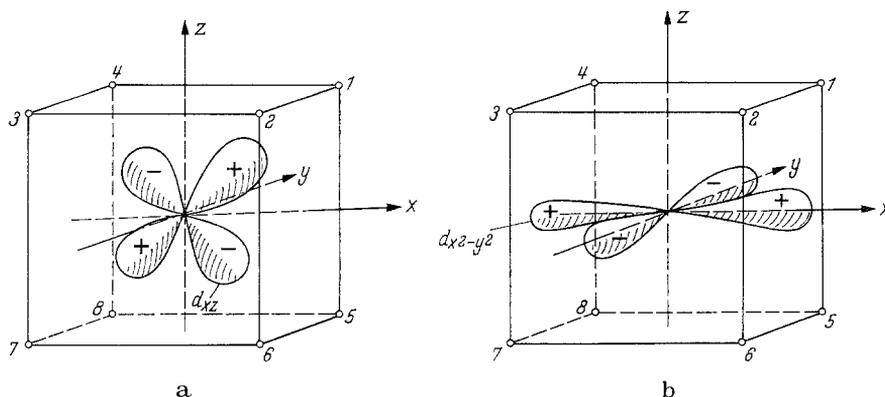


Fig. 2. Würfel a) mit Funktion  $d_{xz}$ , b) mit Funktion  $d_{x^2-y^2}$

nämlich, daß auch

$$\sum_{v=1}^p {}^{(\lambda)}\chi_v(i) {}^{(\lambda)}\chi_v^*(j)$$

invariant gegen Drehungen um diese Achse ist. Mit Rücksicht darauf und unter Verwendung der Abkürzung

$$\langle f \rangle \equiv \sum_{v=1}^p \iint f^*(i) {}^{(\lambda)}\chi_v(i) \frac{1}{r_{ij}} f(j) {}^{(\lambda)}\chi_v^*(j) d\tau_i d\tau_j$$

finden wir:

$$\begin{aligned} K_O(E_g) &= \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{v=1}^p K(\eta_{1\lambda}, {}^{(\lambda)}\chi_v) = 4 \langle d'_{x^2-y^2} \rangle + 2 \langle d'_{xz} \rangle, \\ K_O(T_{2g}) &= \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{v=1}^p K(\eta_{5\lambda}, {}^{(\lambda)}\chi_v) = 4 \langle d'_{xy} \rangle + 2 \langle d'_{xz} \rangle, \\ K_W(E_g) &= \sum_{\lambda=1}^8 \sum_{v=1}^p K(\eta_{1\lambda}, {}^{(\lambda)}\chi_v) = \frac{16}{3} \langle d'_{xy} \rangle + \frac{8}{3} \langle d'_{xz} \rangle, \\ K_W(T_{2g}) &= \sum_{\lambda=1}^8 \sum_{v=1}^p K(\eta_{9\lambda}, {}^{(\lambda)}\chi_v) = \frac{32}{9} \langle d'_{x^2-y^2} \rangle + \frac{16}{9} \langle d'_{xy} \rangle + \frac{8}{3} \langle d'_{xz} \rangle, \\ K_T(E) &= \sum_{\lambda=1}^4 \sum_{v=1}^p K(\eta_{1\lambda}, {}^{(\lambda)}\chi_v) = \frac{8}{3} \langle d'_{xy} \rangle + \frac{4}{3} \langle d'_{xz} \rangle, \\ K_T(T_2) &= \sum_{\lambda=1}^4 \sum_{v=1}^p K(\eta_{9\lambda}, {}^{(\lambda)}\chi_v) = \frac{16}{9} \langle d'_{x^2-y^2} \rangle + \frac{8}{9} \langle d'_{xy} \rangle + \frac{4}{3} \langle d'_{xz} \rangle. \end{aligned} \quad (16)$$

### Die Termabstände

Mit (15) und (16) und wegen (10 b), (9) und (13) ergeben sich die folgenden Abstände zwischen den  $E$ - und  $T_2$ -Termen:

$$\begin{aligned} \Delta W_O &= W_O(E_g) - W_O(T_{2g}) = 1 \cdot [10 \varepsilon_4 - 4 \langle d'_{x^2-y^2} \rangle + 4 \langle d'_{xy} \rangle], \\ \Delta W_W &= W_W(E_g) - W_W(T_{2g}) = -\frac{8}{9} [10 \varepsilon_4 - 4 \langle d'_{x^2-y^2} \rangle + 4 \langle d'_{xy} \rangle], \\ \Delta W_T &= W_T(E) - W_T(T_2) = -\frac{4}{9} [10 \varepsilon_4 - 4 \langle d'_{y^2-x^2} \rangle + 4 \langle d'_{xy} \rangle]. \end{aligned}$$

Sind die Abstände zwischen Zentralion und Liganden in allen drei Körpern gleich, so haben wir die Term-Abstandsverhältnisse:

$$\frac{\Delta W_W}{\Delta W_O} = -\frac{8}{9}, \quad \frac{\Delta W_T}{\Delta W_O} = -\frac{4}{9}, \quad \frac{\Delta W_T}{\Delta W_W} = \frac{1}{2}.$$

Diese Abstandsverhältnisse sind gleich denen, die das elektrostatische Modell liefert.

Aufspaltungsverhältnisse für Körper, die aus den hier behandelten Grundkörpern zusammengesetzt sind, kann man durch Addition der Aufspaltungsverhältnisse der verwendeten Grundkörper leicht gewinnen.

Der Verfasser dankt Herrn Dr. SCHMIDTKE für die Mitteilung seiner Ergebnisse vor deren Veröffentlichung und Herrn Prof. Dr. H. HARTMANN für die gewährte Arbeitsmöglichkeit.

### Literatur

- [1] BALLHAUSEN, C. J.: Mat. fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **29**, No. 4 (1954).  
 [2] siehe z. B. EYRING, H., J. WALTER, and G. E. KIMBALL: Quantum Chemistry, S. 145ff, New York: John Wiley & Sons 1958.  
 [3] siehe z. B. GRIFFITH, J. S.: Theory of Transition-Metal Ions, S. 199ff. Cambridge, England: Cambridge University Press 1961.  
 [4] JØRGENSEN, C. J., u. H.-H. SCHMIDTKE: Z. phys. Chem., N. F. **38**, 118 (1963).  
 [5] SCHMIDTKE, H.-H.: Z. Naturforschg. Im Druck.

(Eingegangen am 6. Juli 1964)