

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Berechnung von Zuständen komplexer Ionen mit Zentralfeldfunktionen

Von

H. HARTMANN, E. ZEECK und A. LUDI

Es wird ein quantenmechanisches Modell diskutiert, dem die Idee zugrunde liegt, zur theoretischen Behandlung von Komplexverbindungen Eigenfunktionen eines Zentralproblems zu benutzen und diese so zu bestimmen, daß sie hinsichtlich Art und Zahl ihrer Knotenflächen möglichst gut den Knotenflächen von Mehrzentrenfunktionen (MO-LCAO-Funktionen) entsprechen, bei Übereinstimmung hinsichtlich des gruppentheoretischen Transformationsverhaltens. $T_i(\text{III})$ -Komplexe werden als 37-Elektronenprobleme mit Hilfe eines Variationsparameters und eines freien Parameters behandelt. Die Terme ${}^2T_{2g}$, 2E_g und ${}^2T_{1u}$ resultieren in der richtigen Reihenfolge und mit größenordnungsmäßig richtigen Termdifferenzen.

A quantum mechanical model of complex compounds is discussed. Eigenfunctions of a one center problem are used and chosen in a manner so that they correspond to many-center functions (MO-LCAO-functions) with regard to the form and the number of their zero surfaces as closely as possible, having the same group theoretical transformation properties. Calculations on $T_i(\text{III})$ -complexes are made assuming a 37-electron problem and using one variational and one model parameter only. The model gives the correct sequential order of the terms ${}^2T_{2g}$, 2E_g and ${}^2T_{1u}$ and the correct order of magnitude of the term differences.

On discute un modèle où les fonctions monoélectroniques multicentriques d'une molécule sont approximées par des fonctions qui leur ressemblent si bien que possible quant au nombre et l'espèce des surfaces nodales, et qui appartiennent aux représentations correspondantes. Les complexes du T_i^{3+} sont ainsi traités en problème à 37 électrons avec deux paramètres, l'un variationnel et l'autre libre. Les états ${}^2T_{2g}$, 2E_g et ${}^2T_{1u}$ résultent en ordre correct et avec des différences d'énergie du juste ordre de grandeur.

Die moderne Komplexchemie verdankt der Ligandenfeldtheorie* entscheidende Impulse. Die Entwicklung dieser Theorie [4] stellt jedoch gemäß einem hier in Frankfurt im Jahre 1946 aufgestellten Programm erst einen Anfang auf dem Wege zur Entwicklung einer umfassenden Theorie der komplexen Ionen dar. Auf die grundsätzlichen Überlegungen, die diesem Programm zugrunde liegen, wurde bereits an anderer Stelle ausführlich eingegangen [2], hier seien jetzt Ergebnisse im einzelnen dargestellt, die ein neues, in seinem Ansatz über den Bereich der Ligandenfeldtheorie hinausgehendes Modell — im Sinne des genannten Programms — bisher lieferte.

Die Untersuchung des Potentialverlaufes in Komplexmolekülen [2] legt es nahe, Eigenfunktionen eines Zentralproblems zur theoretischen Behandlung derartiger Verbindungen zu benutzen. Es wird vorgeschlagen, zur Bestimmung geeigneter Einelektronenfunktionen des Zentralproblems Informationen zu verwenden, die von Mehrzentren-Einelektronenfunktionen, etwa von MO-LCAO-

* Vielfach auch (weniger zutreffend) Kristallfeldtheorie genannt.

Funktionen, geliefert werden, und zwar auf folgende Weise: Die Gesamtheit der in einer MO-LCAO-Funktion zusammengefaßten Atomfunktionen erzeugt im Raum ein System von Knotenflächen. Es wird aus einem gegebenen Satz von Zentralfeldfunktionen diejenige herausgesucht, die hinsichtlich ihres Systems von Knotenflächen mit dieser Knotenflächengesamtheit der MO-LCAO-Funktion so weit wie möglich übereinstimmt. Daß die Übereinstimmung, die sich erzielen läßt, im Falle eines Komplexmoleküls tatsächlich sehr weitgehend sein kann, wird aus den unten angegebenen Beispielen deutlich werden. Weiterhin wird verlangt, daß beide Funktionen, die Zentralfeldfunktion und die korrespondierende Mehrzentrenfunktion, Basisfunktionen zur gleichen irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe des Moleküls sind.

Tabelle 1. *Aufbau von Moleküleigenfunktionen oktaedrischer Komplexe*

Symmetrie	Eigenfunktionen des Zentralatoms	Ligandeneigenfunktionen		Modellfunktionen
		σ	π	
a_{1g}	4 s	$\frac{1}{\sqrt{6}}(z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + z_5 + z_6)$	—	5 s
e_g	3 $d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(z_1 - z_2 + z_4 - z_5)$	—	4 d_x , 5 d_y
	3 d_{z^2}	$\frac{1}{2\sqrt{3}}(2z_3 + 2z_6 - z_1 - z_2 - z_4 - z_5)$	—	
t_{1u}	4 p_x	$\frac{1}{\sqrt{2}}(z_1 - z_4)$	$\frac{1}{2}(x_3 + y_2 - x_5 - y_6)$	4 p, 4 $f_{t_{1u}}$, 5 p
	4 p_y	$\frac{1}{\sqrt{2}}(z_2 - z_5)$	$\frac{1}{2}(x_1 + y_3 - x_6 - y_4)$	
	4 p_z	$\frac{1}{\sqrt{2}}(z_3 - z_6)$	$\frac{1}{2}(x_2 + y_1 - x_4 - y_5)$	
t_{2g}	3 d_{xz}	—	$\frac{1}{2}(x_3 + y_1 + x_4 + y_6)$	3 d_x , 4 d_y
	3 d_{yz}	—	$\frac{1}{2}(x_2 + y_3 + x_6 + y_5)$	
	3 d_{xy}	—	$\frac{1}{2}(x_1 + y_2 + x_5 + y_4)$	
t_{1g}	—	—	$\frac{1}{2}(x_1 - y_2 - x_5 + y_4)$	5 $g_{t_{1g}}$
	—	—	$\frac{1}{2}(x_3 - y_1 - x_4 + y_6)$	
	—	—	$\frac{1}{2}(x_2 - y_3 - x_6 + y_5)$	
t_{2u}	—	—	$\frac{1}{2}(x_2 - y_1 + x_4 - y_5)$	4 $f_{t_{2u}}$
	—	—	$\frac{1}{2}(x_3 - y_2 + x_5 - y_6)$	
	—	—	$\frac{1}{2}(x_1 - y_3 + x_6 - y_4)$	

In Tab. 1 ist eine Zusammenstellung von Funktionen gegeben, die zum Aufbau von MO-LCAO-Funktionen für oktaedrische Komplexe der ersten Übergangsmetallreihe gebraucht werden (nach C. J. BALLHAUSEN [1].) Darin bedeuten die Symbole x , y und z Ligandeneigenfunktionen, und zwar in Hinblick auf das später gebrachte Anwendungsbeispiel p -Funktionen: p_x -, p_y - und p_z -Funktionen. Die Fig. 1 zeigt die zugehörigen Koordinatensysteme. Die Koordinatensysteme der Liganden sind so orientiert, daß die positive z -Achse zum Zentralatom zeigt. Die Liganden sind numeriert, und der Zahlenindex an den Symbolen für die Ligandenfunktionen in Tab. 1 gibt die Zugehörigkeit der Funktionen zu den einzelnen Liganden an. Die p_z -Funktionen bilden mit dem Zentralatom σ -Bindungen

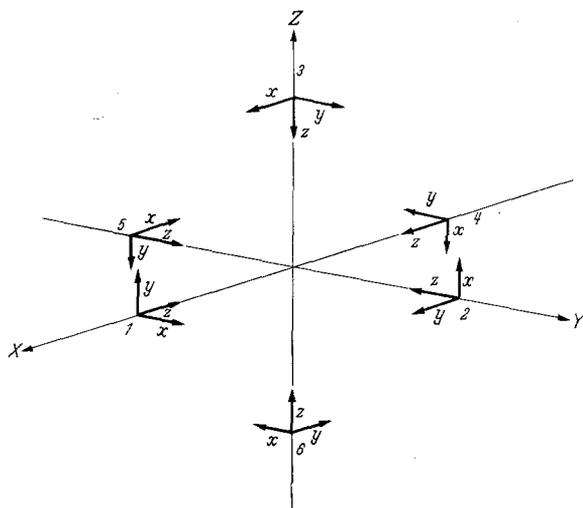


Fig. 1

aus, sie sind deshalb in der Spalte σ der Tabelle eingeordnet. Die p_x - und p_y -Funktionen geben Anlaß zu π -Bindungen und bilden die Komponenten der Spalte π . Die in einer Zeile stehenden Funktionen transformieren sich jeweils nach derjenigen irreduziblen Darstellung der Oktaedergruppe, die in der ersten Spalte angegeben ist. Durch Linearkombination wird aus ihnen eine MO-LCAO-Funktion gebildet. Dabei sind in dem Fall, daß zwei Funktionen in einer Zeile stehen, zwei voneinander unabhängige Linearkombinationen möglich, eine bindende und eine lockernde; im Falle von drei Funktionen in einer Zeile sind vier unabhängige Linearkombinationen möglich.

Jetzt und im folgenden sei der Komplex $[Ti^{III}F_6]^{3-}$ als spezielles Beispiel betrachtet.

Im Ti^{3+} -Ion ist das $3d$ -Niveau von einem einzelnen Elektron besetzt. In der Ligandenfeldtheorie würde das Problem als Einelektronenproblem behandelt und die Aufspaltung des $3d$ -Niveaus des Titans im elektrostatischen Feld der als Punktladungen angenäherten Liganden berechnet werden. Im MO-LCAO-Ansatz würden zusätzlich Ligandenelektronen explicit berücksichtigt werden, in einem einfachen Ansatz nur Elektronen in solchen Zuständen, die σ -Bindungen mit dem Zentralion ausbilden, in einem weitergehenden Ansatz auch Elektronen in Zuständen, die zu π -Bindungen einen Beitrag liefern. Im letzteren Fall würde man bei dem genannten Beispiel alle in $2p$ -Zuständen untergebrachten Ligandenelektronen berücksichtigen, also 36 Ligandenelektronen, und hätte dann insgesamt ein 37-Elektronenproblem vorliegen. Dieser Fall soll jetzt als Anwendungsbeispiel für die hier vorgelegten Modellvorstellungen behandelt werden.

Für die Modellfunktionen wurde von einem Satz wasserstoffähnlicher Funktionen ausgegangen. Man ist nicht auf diese Funktionen angewiesen, doch bieten

sie den Vorteil, daß sie gut untersucht sind und man an einigen Punkten auf bereits vorhandene Rechenergebnisse zurückgreifen kann; so lagen uns z. B. die Elektronenwechselwirkungsintegrale F^k und G^k bereits in tabellarischer Form vor [3].

Bekanntlich hat eine wasserstoffähnliche Funktion zu den Quantenzahlen n, l und m folgende Knotenflächen:

- $|m|$ Knotenebenen (Die z -Achse ist Schnittlinie dieser Ebenen);
- $l - |m|$ Knotenkegelflächen (Die x - y -Ebene ist als Kegel mit dem Öffnungswinkel $\vartheta = \pi/2$ aufzufassen);
- $n - l - 1$ Knotenkugelflächen.

Weiterhin bilden die wasserstoffähnlichen Funktionen Basisfunktionen zu den folgenden irreduziblen Darstellungen der Oktaedergruppe:

- s a_{1g}
- p t_{1u}
- d e_g, t_{2g}
- f a_{2u}, t_{1u}, t_{2u}
- g $a_{1g}, e_g, t_{1g}, t_{2g}$.

Man erkennt aus dieser letzten Zusammenstellung, daß die irreduzible Darstellung t_{1g} bei einer g -Funktion zum ersten Male auftritt. Man muß daraus schließen, daß die zu t_{1g} gehörenden MO-LCAO-Funktionen der Tab. 1 erst von $5g$ -Funktionen, oder aber von noch höheren Funktionen, angenähert werden können. Die Forderung nach dem gleichen gruppentheoretischen Transformationsverhalten von Ausgangsfunktion und Näherungsfunktion ist das übergeordnete Auswahlprinzip, das in Fällen den Ausschlag gibt, in denen die Zuordnung auf Grund eines sehr komplizierten Knotenflächenbildes der MO-LCAO-Funktion schwierig sein sollte, was in unserem Beispiel allerdings nur bei den Funktionen zu t_{1u} der Fall ist, bei denen eine besonders große Zahl von Komponenten in der Linearkombination auftritt. Um bei dem Fall t_{1g} zu bleiben, sei hieran die Bestimmung einer Modellfunktion auf Grund des Knotenflächenbildes einer MO-LCAO-Funktion erläutert.

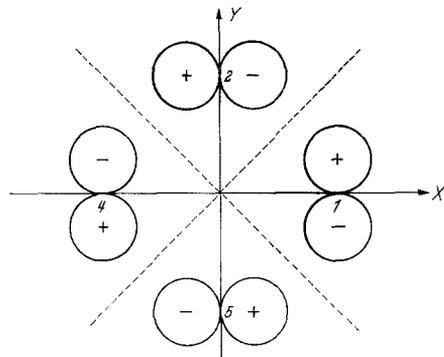


Fig. 2

Fig. 2 gibt schematisch die räumliche Lage der Komponenten wieder, aus denen sich die in Tab. 1 unter t_{1g} an erster Stelle stehende MO-LCAO-Funktion aufbaut (vgl. dazu Fig. 1). Da zum Aufbau der Funktion nur die Liganden Nr. 1, 2, 4 und 5 einen Beitrag liefern, genügt es, sich in der Abbildung auf die x - y -Ebene zu beschränken. Man erkennt, daß die Komponenten der MO-LCAO-Funktion vier Knotenebenen im Raum erzeugen, die x - z -Ebene, die y - z -Ebene und die beiden die z -Achse ebenfalls enthaltenden Ebenen, deren Schnittlinien mit der x - y -Ebene in Fig. 2 gestrichelt eingezeichnet sind. Daraus ergibt sich nach dem oben angegebenen Schema als Forderung an die Modellfunktion:

- 4 Knotenebenen: $|m| = 4$;
 Keine Knotenkegelfläche: $l - |m| = 0$, also $l = 4$;
 Keine Knotenkugeloberfläche: $n - l - 1 = 0$, also $n = 5$.

Als Modellfunktion ist deshalb in Tab. 1 die Funktion $5g_{t_{1g}}$ eingetragen.

Fig. 3 gibt ein weiteres Beispiel für eine Funktion zu t_{2u} . Insgesamt kommt man schließlich zu folgenden Termbesetzungen:

Grundzustand (T_{2g}): $(3d_e)^6 (4p)^6 (4d_\gamma)^4 (4f_{t_{1u}})^6 (4f_{t_{2u}})^6 (5s)^2 (5g_{t_{1g}})^6 (4d_e)^1$;
A

1. angeregter Zustand (E_g): $A (5d_\gamma)^1$;
2. angeregter Zustand (T_{1u}): $A (5p)^1$.

Es fällt auf, daß die wasserstoffähnlichen Funktionen nicht in der normalen Reihenfolge steigender Haupt- und Nebenquantenzahlen besetzt sind, daß z. B. die Terme $3d_\gamma$ und $4s$ fehlen und daß das Leuchtelektron in $4d_e$ (Grundzustand)

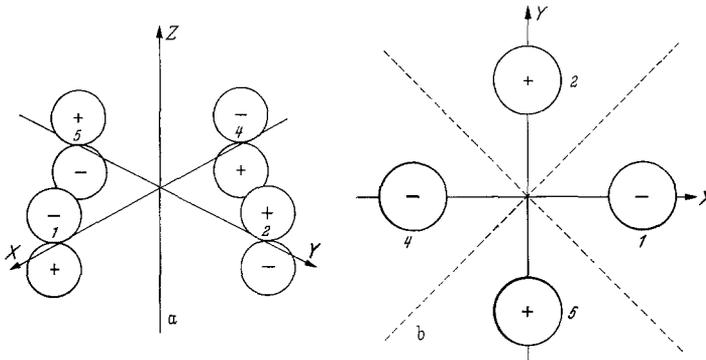


Fig. 3

Symmetrie	Eigenfunktion des Zentralatoms	Ligandeneigenfunktionen		Modellfunktion
		σ	π	
t_{2u}	—	—	$\frac{1}{2}(x_2 - y_1 + x_4 - y_5)$	$4f_{t_{2u}}$

Knotenflächen: 2 Ebenen (in Fig. 3 b gestrichelt angedeutet)
 1 Kegelfläche (mit Öffnungswinkel $\theta = \pi/2$; X-Y-Ebene)
 0 Kugeloberflächen

$ m = 2$	
$l - m = 1$	$l = 3$
$n - l - 1 = 0$	$n = 4$

und nicht in einer der höheren Funktionen, wie $4f$ oder $5g$, untergebracht ist. Hier wird zweifelsohne ein in der Besonderheit der Funktionenbestimmung liegender Unterschied des hier diskutierten Modells zu anderen bisher bekannten Ansätzen wirksam. Es muß betont werden, daß nach Akzeptierung der oben ausgeführten Grundsätze zur Bestimmung der Funktionen das Ausfallen der Terme $3d_\gamma$ und $4s$ mit Notwendigkeit folgt. Im übrigen kann man sich überlegen, daß Funktionen, in denen die Elektronen im Mittel einen großen Abstand vom Zentrum haben, (z. B. $5g$), durch die Wirkung der außen liegenden, positiv geladenen Ligandenrümpfe unter Umständen zu energetisch tiefer liegenden Zuständen gehören (im Einelektronenschema gedacht) als Funktionen, die kleinere Abstandsmittelwerte für die Elektronen ergeben. Umkehrungen von Termreihenfolgen sind schließlich auch schon von Atomproblemen her bekannt, ohne den Einfluß irgendwelcher Liganden, sie treten im Fall starker Kernabschirmung durch zahl-

Tabelle 2

Funktionen	Symmetrie	Winkelanteil der Funktionen
$3 d_e, 4 d_e$	t_{2g}	$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^2 - Y_2^{-2}) \\ Y_2^1 \\ Y_2^{-1} \end{cases}$
$4 d_\gamma, 5 d_\gamma$	e_g	$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^2 + Y_2^{-2}) \\ Y_2^0 \end{cases}$
$4 p, 5 p$	t_{1u}	$\begin{cases} Y_1^{-1} \\ Y_1^0 \\ -Y_1^1 \end{cases}$
$4 f_{t_{1u}}$	t_{1u}	$\begin{cases} \sqrt{\frac{3}{8}} Y_3^1 + \sqrt{\frac{5}{8}} Y_3^{-3} \\ \sqrt{\frac{3}{8}} Y_3^{-1} + \sqrt{\frac{5}{8}} Y_3^3 \\ Y_3^0 \end{cases}$
$4 f_{t_{2u}}$	t_{2u}	$\begin{cases} \sqrt{\frac{5}{8}} Y_3^1 - \sqrt{\frac{3}{8}} Y_3^{-3} \\ \sqrt{\frac{5}{8}} Y_3^{-1} - \sqrt{\frac{3}{8}} Y_3^3 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_3^2 + Y_3^{-2}) \end{cases}$
$5 s$	a_{1g}	Y_0^0
$5 g_{t_{1g}}$	t_{1g}	$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_4^4 - Y_4^{-4}) \\ \sqrt{\frac{7}{8}} Y_4^{-1} + \sqrt{\frac{1}{8}} Y_4^3 \\ \sqrt{\frac{7}{8}} Y_4^1 + \sqrt{\frac{1}{8}} Y_4^{-3} \end{cases}$

reiche Elektronen auf, man denke an die Einordnung der Übergangsmetalle und der Lanthaniden im Periodensystem der Elemente.

Man beachte übrigens, daß die Funktionen $5g_{t_{1g}}$ und $4f_{t_{2u}}$, aus denen sich relativ große Abstandsmittelwerte für die Elektronen errechnen, denjenigen Mehrzentrenfunktionen entsprechen, an deren Aufbau ausschließlich Ligandenfunktionen beteiligt sind.

In Tab. 2 sind die Winkelanteile Y_l^m der verwendeten wasserstoffähnlichen Funktionen zusammengestellt.

An den Ligandenrümpfen verbleiben noch je vier Elektronen bei einer Kernladung der Liganden von +9. Es ist sicher eine gute Näherung, diese Rümpfe im Modell durch Punktladungen darzustellen. Schwieriger liegen die Verhältnisse beim Zentralatom. Dem Titankern stehen 18 Rumpfelektronen und 37 zum Gesamtkomplex gerechnete Elektronen gegenüber. Der Einfluß der positiven zentralen Ladung ist in diesem umfangreichen Elektronensystem nicht mehr durch

eine auf alle beteiligten Elektronen in gleicher Stärke wirkende Punktladung darstellbar. Trotz dieser Einsicht ist man jedoch bei der Benutzung wasserstoffähnlicher Funktionen gezwungen, allen Modellfunktionen die gleiche effektive Kernladungszahl z_{eff} zuzuordnen, wenn man die Orthogonalität dieser Funktionen erhalten will. Der damit begangene Fehler läßt sich zum Teil dadurch ausgleichen, daß man das Glied $\frac{z_{\text{eff}}}{r}$ im Hamiltonoperator durch ein Glied $\frac{c}{r^2}$ (c : Parameter) korrigiert. Wenn man aber bedenkt, daß im Modell Funktionen zu drei verschiedenen Hauptquantenzahlen benutzt werden, für welche die gleiche effektive Kernladungszahl eingesetzt wird, wird man ermessen, daß trotz des Korrekturgliedes noch ein erheblicher Fehler in diesem Teil des Ansatzes in Kauf genommen wurde. Es spricht für die Leistungsfähigkeit des Modells, daß bereits mit diesem Ansatz nicht nur richtige Termreihenfolgen, sondern auch größenordnungsmäßig richtige Termdifferenzen erhalten wurden.

Weitere Rechnungen unter Verwendung von drei effektiven Kernladungszahlen (als Variationsparameter) zu den drei verschiedenen Hauptquantenzahlen werden zur Zeit durchgeführt.

Der Hamiltonoperator des Modells lautet (in atomaren Einheiten und ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung der Rumpfe untereinander, da nur Energiedifferenzen berechnet wurden):

$$H = - \underbrace{\sum_i \left(\frac{1}{2} \Delta_i + \frac{z_{\text{eff}}}{r_i} \right)}_{\sum_i H_{oi}} + \sum_i \left(\frac{z_{\text{eff}}}{r_i} - \frac{z}{r_i} + \frac{c}{r_i^2} - \sum_{k=1}^6 \frac{z_k}{r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \right).$$

Darin bedeutet:

- z Ladung des Zentralatomrumpfes (+4 at. E.)
- z_{eff} Effektive Kernladung des Zentralatoms (Variationsparameter)
- z_k Ladung der Ligandenrumpfe (+5 at. E.)
- c Freier Parameter
- r_i Abstand Elektron/Zentralatom
- r_{ik} Abstand Elektron/Ligand
- H_{oi} Operator des repräsentativen Einelektronenproblems.

Bei der Berechnung der Gesamtenergie treten folgende Terme auf:
Kinetische und potentielle Energie der Elektronen im Zentralfeld: E_1 .

Korrektur des Terms $\sum_i \int \psi_i^* \frac{z}{r_i} \psi_i d\tau$: $\sum_i \int \psi_i^* \frac{c}{r_i^2} \psi_i d\tau = E_2$.

Wechselwirkung der Elektronen mit den Liganden: E_3 .

Wechselwirkung der Elektronen untereinander: E_4 .

Es ergibt sich:

$$E_1 = - \sum_i \frac{z \cdot z_{\text{eff}}}{2 \cdot n_i^2};$$

$$E_2 = \sum_i \frac{z_{\text{eff}}^2}{n_i^3 \left(l_i + \frac{1}{2} \right)}.$$

Bei der Berechnung der Integrale $\sum_k \int \psi_i^* \frac{1}{r_{ik}} \psi_i d\tau$ für den Term E_3 treten unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Funktionen ψ_i Linearkombina-

tionen von Funktionen mit verschiedenen m -Werten bei gleichem n - und l -Wert sein können (vgl. Tab. 2), $\psi_i = c_{ai} \varphi_{ai} + c_{bi} \varphi_{bi}$, die Integraltypen auf:

$$\sum_{k=1}^6 \int \varphi_{ai}^* \frac{1}{r_{ik}} \varphi_{ai} d\tau = \sum_{k=1}^6 \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(\frac{4\pi}{2\nu+1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{\nu}^0(\vartheta_k, \varphi_k) c^{\nu}(l_i m_{ai}; l_i m_{ai}) J_{n_i l_i}(\nu);$$

$$\sum_{k=1}^6 \int \varphi_{ai}^* \frac{1}{r_{ik}} \varphi_{bi} d\tau = \sum_{k=1}^6 \sum_{\nu=0}^{\infty} \left(\frac{4\pi}{2\nu+1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_{\nu}^{m_{ai}-m_{bi}}(\vartheta_k, \varphi_k) \cdot c^{\nu}(l_i m_{bi}; l_i m_{ai}) J_{n_i l_i}(\nu).$$

Darin bedeutet $J_{n_i l_i}(\nu)$, wenn man für den Radialanteil der Funktionen $R_{n_i l_i}$ schreibt:

$$J_{n_i l_i}(\nu) = \frac{1}{r_k^{\nu+1}} \int_0^{r_k} R_{n_i l_i}^2 r^{\nu+2} dr + r_k^{\nu} \int_{r_k}^{\infty} R_{n_i l_i}^2 r^{1-\nu} dr.$$

r_k ist der Abstand Zentralatom/Ligand, für den der Wert 3,7 at. E. vom TiF_3 übernommen wurde. Im TiF_3 -Kristall ist das Titanatom oktaedrisch von 6 F^- umgeben. Auf die Abhängigkeit der hier berechneten Resultate von dem Wert r_k wird weiter unten noch eingegangen. Die Werte der Koeffizienten c^{ν} findet man bis $l = 3$ z. B. in [6], für $l = 4$ in [5] angegeben.

Diejenigen Koeffizienten $\sum_k Y_l^m(\vartheta_k, \varphi_k)$, die bei der Rechnung einen nicht verschwindenden Beitrag liefern, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 3

Y_l^m	Y_0^0	Y_4^0	Y_4^4	Y_6^0	Y_6^4	Y_6^6	Y_8^0	Y_8^4	Y_8^8
$\sum_k Y_l^m(\vartheta_k, \varphi_k)$	$\frac{3}{\sqrt{\pi}}$	$\frac{21}{4 \cdot \sqrt{\pi}}$	$\frac{3 \cdot \sqrt{35}}{4 \cdot \sqrt{2\pi}}$	$\frac{3 \cdot \sqrt{13}}{8 \cdot \sqrt{\pi}}$	$\frac{3 \cdot \sqrt{91}}{8 \cdot \sqrt{2\pi}}$	$\frac{99 \cdot \sqrt{17}}{64 \cdot \sqrt{\pi}}$	$\frac{231 \cdot \sqrt{17}}{32 \sqrt{154 \cdot \pi}}$	$\frac{2145 \cdot \sqrt{17}}{64 \cdot \sqrt{1430 \cdot \pi}}$	

Unter Zusammenfassung aller Koeffizienten ergibt sich für E_2 :

$$E_3 = -z_k \cdot [36 J_{3d}(0) - 4 J_{3d}(4) + 36 J_{4p}(0) + 24 J_{4d}(0) + 4 J_{4d}(4) + 72 J_{4f}(0) + \frac{28}{11} J_{4f}(4) - \frac{120}{143} J_{4f}(6) + 12 J_{5s}(0) + 36 J_{5g}(0) + \frac{378}{143} J_{5g}(4) - \frac{18}{143} J_{5g}(6) - \frac{756}{221} J_{5g}(8) + \epsilon_3].$$

$$\epsilon_3 = \begin{cases} 6 J_{4d}(0) - \frac{2}{3} J_{4d}(4); & \text{Grundzustand } (T_{2g}) \\ 6 J_{4d}(0) + J_{5d}(4); & \text{1. angeregter Zustand } (E_g) \\ 6 J_{5p}(0). & \text{2. angeregter Zustand } (T_{1u}). \end{cases}$$

In Tab. 4 folgt eine Zusammenstellung der Einzelterme, aus denen sich die Elektronenwechselwirkungsenergie E_4 zusammensetzt.

Tabelle 4. Elektronenwechselwirkungsenergien

$(3 d_e)^1/(4 d_{\gamma})^4$ bedeutet hier die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Elektron in 3 d_e und vier Elektronen in 4 d_{γ} . Wegen der vollen Besetzung der Terme 3 d_e und 4 d_{γ} im Modell (3 d_e mit 6 Elektronen, 4 d_{γ} mit 4 Elektronen) gilt für jedes der Elektronen in 3 d_e und 4 d_{γ} : $(3 d_e)^1/(4 d_{\gamma})^4 = \frac{1}{6} (3 d_e)^6/(4 d_{\gamma})^4 = \frac{2}{3} (3 d_e)^6/(4 d_{\gamma})^4$. Analoges gilt für die übrigen Terme.

$(3 d_e)^1/(3 d_e)^5$	$5 F^0 - \frac{10}{49} F^2 - \frac{20}{441} F^4;$
$(4 d_e)^1/(3 d_e)^6$	$6 F^0 + \frac{56}{441} F^4 - G^0 - \frac{10}{49} G^2 - \frac{76}{441} G^4;$

$(3 d_\varepsilon)^1/(4 p_{t_{1u}})^6 = (4 p_{t_{1u}})^1/(3 d_\varepsilon)^6$ $(4 d_\varepsilon)^1/(4 p_{t_{1u}})^6$	$6 F^0 - \frac{6}{15} G^1 - \frac{63}{245} G^3;$
$(3 d_\varepsilon)^1/(4 d_\gamma)^4 = \frac{2}{3} (4 d_\gamma)^1/(3 d_\varepsilon)^6$ $\frac{2}{3} (5 d_\gamma)^1/(3 d_\varepsilon)^6$	$4 F^0 - \frac{56}{441} F^4 - \frac{4}{49} G^2 - \frac{50}{441} G^4;$
$(4 d_\varepsilon)^1/(4 d_\gamma)^4$	$4 F^0 - \frac{4}{49} F^2 - \frac{106}{441} F^4;$
$(3 d_\varepsilon)^1/(4 f_{t_{1u}})^6 = (4 f_{t_{1u}})^1/(3 d_\varepsilon)^6$ $(4 d_\varepsilon)^1/(4 f_{t_{1u}})^6$	$6 F^0 - \frac{84}{693} F^4 - \frac{6}{35} G^1 - \frac{24}{315} G^3 - \frac{1950}{15246} G^5;$
$(3 d_\varepsilon)^1/(4 f_{t_{2u}})^6 = (4 f_{t_{2u}})^1/(3 d_\varepsilon)^6$ $(4 d_\varepsilon)^1/(4 f_{t_{2u}})^6$	$6 F^0 + \frac{28}{693} F^4 - \frac{10}{35} G^1 - \frac{40}{315} G^3 - \frac{1990}{15246} G^5;$
$(3 d_\varepsilon)^1/(5 s)^2 = \frac{1}{3} (5 s)^1/(3 d_\varepsilon)^6$ $(4 d_\varepsilon)^1/(5 s)^2$	$2 F^0 - \frac{1}{5} G^2;$
$(3 d_\varepsilon)^1/(5 g_{t_{1g}})^6 = \frac{1}{6} (5 g_{t_{1g}})^1/(3 d_\varepsilon)^6$ $(4 d_\varepsilon)^1/(5 g_{t_{1g}})^6$	$6 F^0 - \frac{196}{2335,7} F^4 - \frac{35}{245} G^2 - \frac{672}{10672,2} G^4 -$ $-\frac{422}{4089,8} G^6;$
$(4 p_{t_{1u}})^1/(4 p_{t_{1u}})^5$	$5 F^0 - \frac{10}{25} F^2;$
$(5 p_{t_{1u}})^1/(4 p_{t_{1u}})^6$	$6 F^0 - G^0 - \frac{10}{25} G^2;$
$(4 p_{t_{1u}})^1/(4 d_\gamma)^4 = \frac{2}{3} (4 d_\gamma)^1/(4 p_{t_{1u}})^6$ $(5 p_{t_{1u}})^1/(4 d_\gamma)^4$	$4 F^0 - \frac{4}{15} G^1 - \frac{42}{245} G^3;$
$(4 p_{t_{1u}})^1/(4 f_{t_{1u}})^6 = (4 f_{t_{1u}})^1/(4 p_{t_{1u}})^6$ $(5 p_{t_{1u}})^1/(4 f_{t_{1u}})^6$	$6 F^0 - \frac{45}{175} G^2 - \frac{36}{189} G^4;$
$(4 p_{t_{1u}})^1/(4 f_{t_{2u}})^6 = (4 f_{t_{2u}})^1/(4 p_{t_{1u}})^6$ $(5 p_{t_{1u}})^1/(4 f_{t_{2u}})$	$6 F^0 - \frac{45}{175} G^2 - \frac{36}{189} G^4;$
$(4 p_{t_{1u}})^1/(5 s)^2 = \frac{1}{3} (5 s)^1/(4 p_{t_{1u}})^6$ $(5 p_{t_{1u}})^1/(5 s)^2$	$2 F^0 - \frac{1}{3} G^1;$
$(4 p_{t_{1u}})^1/(5 g_{t_{1g}})^6 = (5 g_{t_{1g}})^1/(4 p_{t_{1u}})^6$ $(5 p_{t_{1u}})^1/(5 g_{t_{1g}})^6$	$6 F^0 - \frac{28}{147} G^3 - \frac{55}{363} G^5;$
$(4 d_\gamma)^1/(4 d_\gamma)^3$	$3 F^0 - \frac{8}{49} F^2 + \frac{33}{441} F^4;$
$(5 d_\gamma)^1/(4 d_\gamma)^3$	$4 F^0 + \frac{84}{441} F^4 - G^0 - \frac{8}{49} G^2 - \frac{51}{441} G^4;$

$\frac{2}{3} (4 d_\gamma)^1 / (4 f_{t2u})^6 = (4 f_{t2u})^1 / (4 d_\gamma)^4$	$4 F^0 - \frac{28}{693} F^4 - \frac{5}{35} G^1 - \frac{20}{315} G^3 - \frac{1310}{15246} G^5;$
$\frac{2}{3} (5 d_\gamma)^1 / (4 f_{t2u})^6$	
$(4 d_\gamma)^1 / (5 s)^2 = \frac{1}{2} (5 s)^1 / (4 d_\gamma)^4$	$2 F^0 - \frac{1}{5} G^2;$
$(5 d_\gamma)^1 / (5 s)^2$	
$(4 d_\gamma)^1 / (5 g_{t1g})^6 = \frac{3}{2} (5 g_{t1g})^1 / (4 d_\gamma)^4$	$6 F^0 + \frac{294}{2335,67} F^4 - \frac{52,5}{245} G^2 -$
$(5 d_\gamma)^1 / (5 g_{t1g})^6$	$-\frac{1302}{10672,2} G^4 - \frac{439,5}{4089,8} G^6;$
$(4 f_{t1u})^1 / (4 f_{t1u})^5$	$5 F^0 - \frac{16}{225} F^2 + \frac{90}{1089} F^4 - \frac{10000}{736164} F^6 -$
	$-\frac{3}{450} G^2 - \frac{90}{1089} G^4 - \frac{36750}{736164} G^6;$
$(4 f_{t1u})^1 / (4 f_{t2u})^6 = (4 f_{t2u})^1 / (4 f_{t1u})^6$	$6 F^0 - \frac{42}{1089} F^4 - \frac{54000}{736164} F^6 - \frac{1}{10} G^2 -$
	$-\frac{69}{1089} G^4 - \frac{72450}{736164} G^6;$
$(4 f_{t1u})^1 / (5 s)^2 = \frac{1}{3} (5 s)^1 / (4 f_{t1u})^6$	$2 F^0 - \frac{1}{7} G^3;$
$(4 f_{t1u})^1 / (5 g_{t1g})^6 = (5 g_{t1g})^1 / (4 f_{t1u})^6$	$6 F^0 + \frac{294}{3670,3} F^4 - \frac{60}{12269,4} F^6 - \frac{35}{126} G^1 -$
	$-\frac{42}{847} G^3 - \frac{11287,5}{143143} G^5 - \frac{2245}{26291\frac{4}{7}} G^7;$
$(4 f_{t2u})^1 / (5 s)^2 = \frac{1}{3} (5 s)^1 / (4 f_{t2u})^6$	$2 F^0 - \frac{1}{7} G^3;$
$(4 f_{t2u})^1 / (5 g_{t1g})^6 = (5 g_{t1g})^1 / (4 f_{t2u})^6$	$6 F^0 - \frac{98}{3670\frac{1}{3}} F^4 + \frac{108}{12269,4} F^6 - \frac{10,5}{63} G^1 -$
	$-\frac{77}{847} G^3 - \frac{7752,5}{143143} G^5 - \frac{2110\frac{1}{3}}{26291\frac{4}{7}} G^7;$
$(4 f_{t2u})^1 / (4 f_{t2u})^5$	$5 F^0 - \frac{37,5}{225} F^2 - \frac{80}{1089} F^4 + \frac{23250}{736164} F^6;$
$(5 s)^1 / (5 s)^1$	$F^0;$
$(5 s)^1 / (5 g_{t1g})^6 = 3 (5 g_{t1g})^1 / (5 s)^2$	$6 F^0 - \frac{1}{3} G^4;$
$(5 g_{t1g})^1 / (5 g_{t1g})^5$	$5 F^0 - \frac{857,5}{5929} F^2 - \frac{1127,5}{20449} F^6 + \frac{4160}{120607\frac{1}{4}\frac{8}{9}} F^8;$

z_{eff} wurde durch Minimieren der Gesamtenergie bestimmt. In Fig. 4 sind die Energieminima für die Zustände T_{2g} , E_g und T_{1u} für einen bestimmten Wert des freien Parameters c graphisch dargestellt. Mit steigendem Wert von c verschieben sich die Minima in Richtung abnehmender z_{eff} -Werte, also im Sinne einer zunehmenden Abschirmung des Zentrums.

Die Abhängigkeit der Termdifferenzen T_{2g}/E_g und T_{2g}/T_{1u} von der Größe des

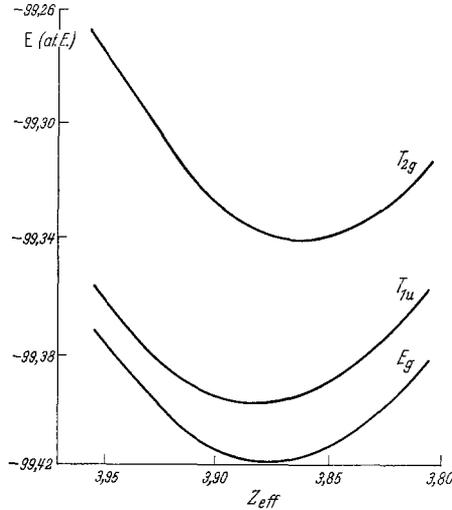


Fig. 4. $c = 0$; $r_k = 5$

Parameters c ist in Fig. 5 dargestellt. Man sieht, daß für $c = 0$ eine falsche Termreihenfolge resultiert und daß mit steigendem c die Termdifferenzen zunächst sehr stark, ab $c \approx 10$ kaum mehr von diesem Parameter abhängen. Für $c > 10$ ergeben

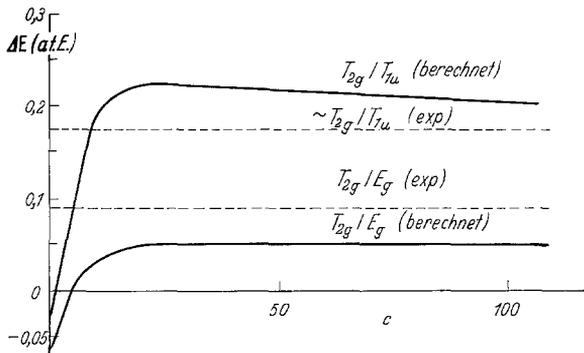


Fig. 5. $r_k = 3,7$ at. E. (Ein entsprechendes Diagramm in [2] bezieht sich auf $r_k = 5$ at. E.)

sich die richtigen Termreihenfolgen und größenordnungsmäßig richtige Termdifferenzen. Die experimentellen Werte sind ebenfalls in Fig. 5 angegeben.

Fig. 6 gibt die radiale Elektronendichteverteilung wieder. Die große Ausdehnung der Elektronenwolke ist für die verwendeten wasserstoffähnlichen Funktionen charakteristisch (vgl. die Verhältnisse beim Wasserstoffatom).

Wie oben erwähnt, wurde bei den hier angegebenen Resultaten ein Wert von 3,7 at. E. für den Abstand Zentralatom/Liganden (r_k) zugrundegelegt. Untersuchungen über die Abhängigkeit der berechneten Energiedifferenzen von r_k zeigten, daß Änderungen dieser Größe in einem sehr weiten Bereich keinen Einfluß auf die qualitativen Aussagen des Modells haben. Zum Beispiel ist das Dia-

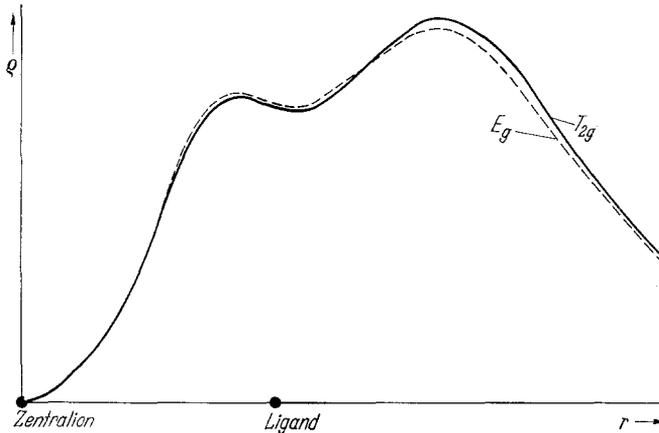


Fig. 6. $q = r^2 [\psi(r)]^2$; $z_{\text{eff}} = 2,6$

gramm der Fig. 5 in [2] für $r_k = 5$ wiedergegeben. Für sehr große und sehr kleine Abstände r_k werden die Ergebnisse für die besprochenen Energiedifferenzen schlechter im Sinne zu kleiner Werte. Das Modell verhält sich also auch in dieser Richtung befriedigend.

Abschließend sei erwähnt, daß auch für Komplexe mit der Zentralionenkonfiguration d^2 , wie für V(III)-Komplexe, die richtige Reihenfolge der Terme ${}^3T_{1g}$, ${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}$ und ${}^3A_{2g}$ erhalten wurde.

Literatur

- [1] BALLHAUSEN, C. J.: Introduction to Ligand Field Theory. New York: McGraw Hill 1962.
- [2] HARTMANN, H.: Pure appl. Chem. Vol. 10, I (Im Druck).
- [3] HÜRTHLE, M.: Institut für physik. Chemie, Frankfurt; unveröffentlicht.
- [4] ILSE, F. E.: Dissertation Frankfurt 1946; HARTMANN, H., u. F. E. ILSE, Z. physik. Chem. **197**, 239 (1951); Z. Naturforsch. **6**, 751 (1951).
- [5] SHORTLEY, G. H., and B. FRIED: Physic. Review **54**, 739 (1938).
- [6] SLATER, J. S.: Quantum Theory of Atomic Structure. New York: McGraw Hill 1960.

(Eingegangen am 5. März 1965)