

### Recensiones

**Pseudopotentiale.** P. GOMBÁS. 136 + 8 Seiten. Springer-Verlag: Wien, New York 1967. DM 39, --.

Eingegangen am 5. September 1967

Mit diesem Büchlein legt der Altmeister der statistischen Atomtheorie eine Darstellung von Methoden vor, die schwierig zu beherrschenden Einflüsse von Pauli-Prinzip, Austausch- und Coulomb-Korrelation auf Wellenfunktion und Energie durch einfache lokale Potentiale näherungsweise zu erfassen.

Im ersten Kapitel (46 S.) werden die benötigten Grundlagen gelegt: SCF-Theorie; wellenmechanische und statistische Behandlung des Elektronengases ohne und mit Berücksichtigung der Wechselwirkung; statistische Atomtheorie. Es folgt dann eine etwas eingehendere Behandlung der verschiedenen Arten von Pseudopotentialen und einiger Anwendungen: Austauschpotentiale in statistischer und wellenmechanischer Näherung (16 S.); die statistischen Korrelationspotentiale (7 S.); sowie mit halbklassischen und statistischen Vorstellungen abgeleitete Formen der Besetzungsverbotpotentiale mit besonderer Berücksichtigung des auf diese Weise vereinfachten SCF-Verfahrens (47 S.). Den Abschluß bildet ein Hinweis auf die wellenmechanischen Besetzungsverbotoperatoren (16 S.).

Das Buch zeichnet sich i. a. durch die Prof. GOMBÁS eigene klare, sorgfältige und insbesondere anschauliche Darstellung des Gebietes aus und dürfte gerade unter *den* Chemikern und Physikern Freunde für dieses Gebiet gewinnen, welche sich nicht so sehr an formaler Ästhetik erwärmen können.

Andererseits scheint aber dem Referenten das Arbeitsgebiet der eigenen Schule, bezogen auf den allgemeinen Titel des Buches, überbetont zu sein. Dies gilt speziell für das Kapitel über Besetzungsverbotoperatoren, auch wenn schon im Vorwort auf eine bewußte Beschränkung dieses Gebietes hingewiesen wird. Keineswegs jeder Leser wird auch die auf frühe Veröffentlichungen (1943, 1955) des Arbeitskreises des Autors zurückgehende Ableitung eines Besetzungsverbotoperators als „den einfachsten und natürlichsten Weg“ der zwar wesentlich jüngeren, aber allgemeineren Beweisführung von V. HEINE et al. vorziehen.

Obwohl der Autor im Vorwort der Pseudopotentialmethode gerade auf den Gebieten der Quantenchemie und -biologie eine Zukunft bescheinigt, werden andere Anwendungen als solche auf die Elektronenhülle freier Atome übergangen. Auch fehlt ein Vergleich der Genauigkeiten, die mit verschiedenen Formeln für Besetzungsverbotpotentiale erreicht werden. Schließlich hätten die bisherigen Ergebnisse mit Korrelationspotentialen noch kritischer betrachtet werden sollen: Wenn die gesamte Korrelationsenergie von Atomen sich um den Faktor 1,5 bis 2 zu groß ergibt und die Rumpf-Valenzelektronen-Korrelation noch stärker überbewertet wird, sollte man nicht von „befriedigender Übereinstimmung“ sprechen. Gerade auf diesem besonders schwierigen und für den Chemiker so wichtigen Gebiet dürften noch neue Ansätze erforderlich sein.

Trotz dieser Kritik und obgleich einige Passagen des Buches früheren Publikationen des Autors entnommen sind, sollte das Buch in keiner physikochemischen Bibliothek fehlen; nicht zuletzt deswegen, weil wichtige neueste und zum Teil noch unveröffentlichte Resultate des Budapester Instituts verarbeitet worden sind. Der Stoff ist so dargeboten, daß man das Büchlein sowohl dem Studenten, der Interesse an Statistik und Pseudopotentialen hat, wie auch dem Forscher als eine Grundlage zum Einarbeiten in das Gebiet durchaus empfehlen kann. Eine private Anschaffung dürfte dagegen durch den bemerkenswerten Preis des Büchleins leider kaum angeregt werden.

W. H. EUGEN SCHWARZ

**Einführung in die Ligandenfeldtheorie.** H. L. SCHLÄFER/G. GLIEMANN, 522 S., 147 Abbildungen, 63 Tabellen, Leinen 59,— DM. Frankfurt am Main: Akademische Verlagsgesellschaft 1967.

Eingegangen am 15. September 1967

Ein wertvolles, gut bearbeitetes Lehrbuch, das nicht dupliert, sondern informiert, ist erschienen.

ВТНЕ's berühmte theoretische Kristallfeldarbeit (Ann. Phys. 1929) sollte viele Nachkommen haben. Sein einfacher Begriffsapparat, auf Störungsmethode und Symmetriebetrachtungen basierend, hat zwar keine großen Änderungen erfahren, die Möglichkeiten des allgemeinen Störungsmodells als eine Anleitung zur Interpretation von Experimenten sind aber mehr und mehr klargelegt worden. Man kann vielleicht sagen, daß die Kristallfeldtheorie oder Ligandenfeldtheorie, wenn man sie wirklich eine Theorie zu nennen wünscht, das schönste Beispiel der Anwendung der Quantentheorie innerhalb der Chemie ist, jedenfalls innerhalb der anorganischen Chemie. Eine Illustration dessen ist das vorliegende Lehrbuch.

Die theoretische Tradition, die dem Buch zugrunde liegt, wird von HERMANN HARTMANN im Vorwort erwähnt. HARTMANN betont, daß der Anfang schon im Jahre 1946 mit der Dissertationsarbeit seines einige Zeit später verstorbenen Mitarbeiters FRIEDRICH ERNST ILSE auf diesem Gebiet geschah. Es hat ein gewisses historisches Interesse, diese Dissertation zu betrachten, deren ersten Ausläufer wie eine Inspirationsquelle (jedenfalls in Kopenhagen und in Tokyo) wirkten, die die weitere Entwicklung beeinflussen sollten. Die Doktorarbeit enthält die Behandlung der  $d^2$ -Konfiguration unter doppelter Störung, der interelektronischen Abstoßung und dem Ligandenfeld, wobei das letztere durch Punktladungen und Punktdipole repräsentiert ist. Die Starkfeld- und Schwachfeldbeschreibung und ihre Äquivalenz werden erwähnt. Das Paritätsverbot der  $d-d$ -Übergänge wird behandelt, die zu einer merklichen Intensität notwendige Koppelung mit Vibrationen wird beschrieben, unter gleichzeitiger Voraussage des Dichroismus. Ligandenfeldstabilisierung wird als eines der möglichen Anwendungsgebiete des Modells angedeutet. Es ist vielleicht charakteristisch, daß der Vergleich mit der Erfahrung der schwächste Punkt der Dissertation ist. Doch muß man hier sagen, daß man dieser Arbeit nicht absprechen kann, daß sie die erste ist, die erkannt hat, daß die schwache Absorption, die die Farbe der meisten Komplexionen der ersten Übergangsreihe verursacht, auf im wesentlichen spin-erlaubte  $d-d$ -Übergänge zurückzuführen ist.

Es besteht kaum ein Zweifel, daß die Arbeiten des Institutes in Frankfurt in größerem Maße die Entwicklung in der Anwendung des Ligandenfeldmodells beeinflusst hätten, falls derzeit am Institut eine komplexchemische Tradition vorhanden gewesen wäre. Heute gibt es aber eine solche experimentelle Tradition, nach und nach wachsend, nicht zuletzt auf Grund der Arbeit HANS LUDWIG SCHLÄFERS. Das vorliegende Lehrbuch ist eine Manifestation dessen.

Das Buch enthält drei Teile A, B und C, von welchen der letztere ein mathematischer Anhang ist. Das Buch wird mit einer relevanten Literaturzusammenstellung und einem durchgearbeiteten Sachregister abgeschlossen.

Man hat eine unkonventionelle Ordnung des Materials im Buche gewählt: Teil A enthält die Anwendungen, die parallellaufend mit dem theoretischen Begriffsapparat anschaulich gemacht werden. Dieser Teil beschäftigt sich hauptsächlich mit den Lichtabsorptionseigenschaften der Komplexverbindungen, enthält aber auch Abschnitte über magnetische Eigenschaften, Ligandenfeldstabilisierung, Konsequenzen des Jahn-Teller-Theorems, kinetische Stabilität und Bindungsverhältnisse.

Teil B könnte man den theoretischen Teil nennen. Dieser enthält drei Hauptabschnitte über freie Atome, gruppentheoretische Hilfsmittel und Ligandenfeldtheorie und wird mit ein paar kleineren Abschnitten über Molekülzustände, Spin-Bahn-Kopplung (für den Fall von einem Elektron) und magnetische Eigenschaften abgeschlossen.

Es ist charakteristisch, nicht nur für dieses Buch, sondern auch ganz allgemein für dies Gebiet, daß der theoretische Teil viel weniger weitgehend ist als der mehr phänomenologische Teil, in welchem der theoretische Begriffsapparat vorzugsweise qualitativ angewandt wird. Diese Tatsache zeigt nur, welch kolossales Anwendungsgebiet das Ligandenfeldmodell umfaßt, ein Gebiet, das noch lange erforscht werden muß, ehe es möglich sein wird, festzustellen, ob die Aussagen auf der Basis dieses Modells bloß qualitativ gerechtfertigt werden können.

Der Zweck des Lehrbuches ist, wie in den Vorbemerkungen gesagt, die Ligandenfeldbetrachtungen bis zu einem solchen Stadium einzuführen, daß der Leser nicht nur in den Stand gesetzt wird, einfachere Probleme selbst zu behandeln sondern auch die Originalliteratur verstehen kann. Die Verfasser haben versucht, das Niveau des Textes so zu fassen, daß ein Leser, der seine Grundkenntnisse der Komplexchemie, der Mathematik und der Physik, hierunter Quantentheorie, erworben hat, den Text ohne Schwierigkeiten erfassen kann. Einem Rezensenten ist es natürlich immer schwierig zu schätzen, ob dieser Zweck erreicht worden ist. Deshalb ist es eine Art Dokumentation, sagen zu können, daß das Buch schon mit Erfolg angewandt wurde, und zwar als Selbststudienanleitung für einige dänische Studenten der Chemie, die ein dreijähriges Grundstudium hinter sich hatten. Diese Studenten sind erst in der Quantenchemie examiniert worden bis zu einem Stadium, das ungefähr den zehn ersten Kapiteln von „Quantum Chemistry“ von H. EYRING, J. WALTER und C. E. KIMBALL (J. Wiley and Sons 1944) entspricht, und konnten dann im großen und ganzen das vorliegende Buch ohne Schwierigkeiten lesen, obwohl einzelne Abschnitte einen bedeutenden persönlichen Einsatz erforderten.

Ein bedeutender Vorzug des Buches ist die Sorgfalt, mit dem das Material bearbeitet ist. Bei recht kritischem Durchlesen hat der Rezensent praktisch keine Flüchtigkeitsfehler entdeckt; auch beim Vergleich mehrerer Tabellen mit unabhängigem Tatsachenmaterial wurden diese fehlerfrei gefunden. Eine Auswahl einiger Widersprüche und Inkonsistenzen zeigt, welche Pedanterie notwendig ist, um die Einzelheiten zu kritisieren. Die Spektren der trans-Dihalogeno-tetramin-chrom(III)-Ionen werden (S. 43) diskutiert, obwohl diese Ionen noch nicht in der Literatur beschrieben worden sind, sondern nur ihre Äthylendiaminanalogen. Der Teil  $l \cdot s$  des Spin-Bahn-Kopplungsoperators wird (S. 438) als das direkte Produkt von  $l$  und  $s$  verbal bezeichnet, ist aber natürlich formal ganz korrekt beschrieben und behandelt. Die Symbole der irreduziblen Darstellungen der Doppelgruppe  $O'$  werden in Tab. B 16 (S. 315) mit  $E'$ ,  $E''$  und  $G$  bezeichnet, dieselben aber im Text (S. 451) mit den Betheschen Symbolen  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  und  $\Gamma_8$  charakterisiert, ohne daß man an dieser Stelle einen Hinweis zu der Charaktertafel (S. 488), in der die beiden Symboltypen zusammen erwähnt sind, finden kann.  $C_3$  bedeutet (S. 280) eine Rotation eines Vektors um  $120^\circ$  im Uhrzeigersinn ( $-120^\circ$ ), während  $C_3$  (S. 379), zwar mit einer dickeren Type geschrieben, eine Rotation der Konturen der Funktionen von  $120^\circ$  im Gegenuhrzeigersinn ( $+120^\circ$ ) bedeutet. Als Repräsentant der 8  $C_2$ -Klasse von  $O$  wird dieser letzte Operator ( $+120^\circ$ ) in der Tab. B 22 (S. 380) mit normaler Kursiv, also als  $C_3$ , das heißt in der gleichen Art wie der reziproke Operator auf S. 280, geschrieben. Man könnte in diesem Zusammenhang erwähnen, daß eine Seitenreferenz (wie im vorausgehenden Satz angewandt) zu Tabellen und Abbildungen dem Leser helfen würde. Die Abbildungen sind im allgemeinen weniger gelungen als der Text. In vielen Fällen hätte eine schematische Abbildung durch eine mehr informative ersetzt werden können, ohne daß sie dabei notwendigerweise komplizierter geworden wäre. Ferner ist die Übereinstimmung zwischen Text und Zeichnung nicht immer ganz vollständig.

Schließlich ist das Buch von kleinen Fehlern und Ungenauigkeiten, die es von seinen Quellen mitschleppt, nicht ganz frei. Beispielsweise kann man (S. 188) lesen: „Bei diamagnetischen  $d^6$ -Verbindungen, deren Grundzustand aus der Konfiguration  $d^6$  hervorgeht, ist die Abweichung von der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung größer als bei allen übrigen Übergangsmetallkomplexen. In Bindungsrichtung ist die Elektronendichte praktisch Null und besitzt maximale Werte in Richtung der Kantenmitten des Oktaeders.“ Die Aussage über die Abweichung von Kugelsymmetrie ist hier entweder sinnlos oder fehlerhaft. Der Grundzustand ist hier totalsymmetrisch in der Gruppe  $O_h$  und dabei symmetrisch mit Rücksicht auf mehr Symmetrieelemente als die Grundzustände der übrigen Übergangsmetallkomplexe. Die Aussage über die Ladungsverteilung ist auch nicht korrekt. Das Maximum fällt in Richtung der Flächenmitten in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die  $d_e$ -Orbitale den einzelnen Liganden gegenüber im Tetraeder und Kubus  $\sigma$ -Funktionen sind.

Somit hätte das Buch vielleicht an verschiedenen Stellen kritischer sein können. Kritisch zu sein fordert oft Originalität, und hier fehlt es den Verfassern nicht an Möglichkeiten. Diese Möglichkeiten auszunutzen wäre indessen sehr zeitraubend gewesen, und vielleicht in so großem Maße, daß das Buch nie abgeschlossen worden wäre. Die Verfasser sollen das Lob erhalten, daß sie es verstanden haben, sich zu begrenzen. Daß dieses Buch nicht unvollendet blieb, wird von großem Nutzen sein.

C. SCHÄFFER