

Über die Spin-Bahn-Wechselwirkung in der Ligandenfeldtheorie

Von H.-H. SCHMIDTKE

Aus dem Cyanamid European Research Institute, Cologny-Genf, Schweiz
(Z. Naturforsch. **18 a**, 276—280 [1963]; eingegangen am 15. Dezember 1962)

The spin-orbit coupling operators in ligand field theory for octahedral, tetragonal, trigonal and axial symmetry are derived from the corresponding crystal field potentials. An estimate of the coupling energy for the low symmetry part of this operator is made in the case of octahedrally symmetric complexes of the first transition series. The results are discussed and compared with other approaches to this problem.

Seit mehr als einem Jahrzehnt werden in verstärktem Maße Rechnungen an anorganischen Verbindungen durchgeführt, die u. a. die Deutung ihrer Spektren und die Erklärung des magnetischen Verhaltens zum Ziele haben. Ausgehend von der Theorie der Atome lieferten Näherungsmethoden oder Modellvorstellungen, wie die Kristallfeldtheorie und die Theorie der Moleküzzustände (MO), geeignete Ausgangspositionen, die als Grundlage zur Beschreibung der physikalischen Realität benutzt wurden. Im Laufe dieser Entwicklung wurde, um den kovalenten Anteil an den Bindungen in den Molekülen besser berücksichtigen zu können, aus der alten Kristallfeldtheorie die Ligandenfeldtheorie. Mit der zunehmenden Verfeinerung der Theorie war bald auch die Berücksichtigung magnetischer Wechselwirkungen im Molekül nötig geworden, ließ doch der gleichzeitig aufkommende Gebrauch elektronischer Rechenmaschinen nun auch umfangreichere Rechnungen zu. In der Theorie der Atome ist der energetisch wichtigste Term der innermagnetischen Wechselwirkung die Spin-Bahn-Kopplung $\lambda(L \cdot S)$, die Spin-Spin-Kopplung ist dagegen für Atome mit RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung um eine Größenordnung kleiner anzusetzen. Auch in der Ligandenfeldtheorie wurde dieser zunächst nur für kugelsymmetrische Felder geltende Operator $(L \cdot S)$ übernommen, eventuell unter Abänderung der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten λ , bzw. des Einelektronenparameters ζ_{nl} (LANDÉ-Parameter), der in die Theorie stets als experimentell zu bestimmender Parameter eingeht (vgl. OWEN¹, JØRGENSEN²). Für Systeme mit niedrigerer als kubischer Symmetrie wird der Anisotropie des Ligandenfeldes nach TANABE und KAMIMURA³ durch ungleiche

Parameter vor den Komponenten des skalaren Produktes $(L \cdot S)$ Rechnung getragen. Danach ergibt sich etwa bei einer tetragonalen Verzerrung einer kubischen Anordnung in z -Richtung

$$\lambda_{xy}(L_x S_x + L_y S_y) + \lambda_z(L_z S_z). \quad (1)$$

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß ein solches Vorgehen nur wenig theoretisch begründet ist und allenfalls eine plausible Näherung darstellen kann. Störungsoperatoren des Kristallfeldes und der Spin-Bahn-Kopplung bei niedriger Symmetrie im Rahmen der Ligandenfeldtheorie werden abgeleitet. Im Falle oktaedrischer Symmetrie wird eine energetische Abschätzung des niedrigsymmetrischen Anteils der Spin-Bahn-Kopplung vorgenommen, die durch theoretische Arbeiten von WATSON⁴ über die Radialanteile von Eigenfunktionen der Ionen der 1. Übergangsperiode möglich geworden ist.

Kristallfeldoperatoren

Die Störungsoperatoren des Kristallfeldes werden zur Ableitung der Operatoren der Spin-Bahn-Kopplung bei niedriger Symmetrie benötigt. Das Kristallfeld setzt sich aus der Summe der von den nächsten Nachbarn (etwa den Liganden) erzeugten elektrischen Feldern zusammen. Die Kristallfeldoperatoren werden bekanntlich so abgeleitet, daß man die Abstände von einem Elektron am Zentralion zu allen Liganden aufsummiert und den entstehenden Ausdruck nach Kugelfunktionen entwickelt. Die Reihenentwicklung kann nach der Potenz $2l$ abgebrochen werden, wenn l die Nebenquantenzahl des betreffen-

¹ J. OWEN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **227**, 183 [1955].

² C. K. JØRGENSEN, Report X. Solvay Council, Brüssel 1956.

³ Y. TANABE u. H. KAMIMURA, J. Phys. Soc., Japan **13**, 394 [1958].

⁴ R. E. WATSON, Phys. Rev. **118**, 1036 [1960]; Iron Series HARTREE-FOCK Calculations, Solid State and Molecular Theory Group, Technical Report No. 12 (1959), Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

den Elektrons ist. Denn es verschwinden bei der nachfolgenden Störungsrechnung alle Integrale über die Winkelanteile, die von höheren Gliedern der Entwicklung herrühren. Die Stärke des Kristallfeldes, gegeben durch den Abstand Zentralion – Ligand, die effektive Ladung des Liganden oder dessen Dipol, wird beschrieben durch konstante Faktoren vor dem Operator, welche in die Theorie als Parameter eingehen und experimentell bestimmt werden können. Ihre Anzahl ist von der Symmetrie des Systems abhängig. Im folgenden sind nun die Operatoren des Kristallfeldes in der international üblichen Schreibweise, sowohl für kartesische Koordinaten als auch für Kugelkoordinaten, ausgedrückt in Kugelflächenfunktionen mit den von CONDON–SHORTLEY⁵ definierten Phasen und Normierungen für die oktaedrische, axiale, tetragonale und trigonale Symmetrie zusammengestellt. Und zwar erweist sich, je nach Rechnung, das eine oder das andere Koordinatensystem als das praktischere. Die Operatoren sind bestimmt für Rechnungen mit d-Elektronen; die Entwicklung bricht also nach der 4. Potenz ab. Alle Ausdrücke erfüllen die LAPLACE-Gleichung

$$\Delta V = 0, \quad (2)$$

und zwar bei jeder auftretenden Potenz für sich getrennt.

Es ergibt sich für die oktaedrische Symmetrie, wenn die kartesischen Koordinaten sich mit den 4-zähligen Achsen des Oktaeders decken (tetragonale Anordnung),

$$\text{tet}V_{\text{okt}} = D(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4) \quad (3)$$

(vgl. VAN VLECK⁶). Dasselbe Potential, ausgedrückt in Kugelflächenfunktionen Y_l^m (surface harmonics), wird

$$\text{tet}V_{\text{okt}} = \frac{4\sqrt{\pi}}{15} D r^4 \{Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} [Y_4^4 + Y_4^{-4}]\}. \quad (4)$$

Legt man die z -Koordinate in eine der 3-zähligen Achsen, so wird aus Gl. (3) mit Hilfe der Transformation

$$\begin{aligned} x &= -\sqrt{\frac{1}{6}}x' + \sqrt{\frac{1}{2}}y' + \sqrt{\frac{1}{3}}z', \\ y &= -\sqrt{\frac{1}{6}}x' - \sqrt{\frac{1}{2}}y' + \sqrt{\frac{1}{3}}z', \\ z &= \sqrt{\frac{2}{3}}x' + \sqrt{\frac{1}{3}}z' \end{aligned} \quad (5)$$

das gleiche Potential in trigonaler Anordnung

$$\begin{aligned} \text{tri}V_{\text{okt}} &= D \left\{ \frac{2}{3} \sqrt{2} z(x^3 - 3xy^2) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{10} \left(\frac{35}{3} z^4 - 10z^2r^2 + r^4 \right) \right\} \\ &= \frac{8}{45} \sqrt{\pi} D r^4 \{ -Y_4^0 + \sqrt{\frac{10}{7}} [-Y_4^3 + Y_4^{-3}] \}. \end{aligned} \quad (6)$$

Für axiale Symmetrie D_{oh} ist die potentielle Energie des Kristallfeldes entsprechend

$$V_{\infty} = B_2(3z^2 - r^2) + B_4(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4) \quad (8)$$

$$= 4\sqrt{\pi} \left\{ \frac{1}{\sqrt{5}} B_2 r^2 Y_2^0 + \frac{4}{3} B_4 r^4 Y_4^0 \right\}. \quad (9)$$

Es ist leicht ersichtlich, daß man trigonale und tetragonale Felder erhält, wenn man dem kubischen Potential in trigonaler Anordnung Gl. (6) bzw. in tetragonaler Anordnung Gl. (3) jeweils einen axialen Term Gl. (8) überlagert (vgl. SIEGERT⁷, LIEHR⁸):

$$V_{\text{trig}} = \text{tri}V_{\text{okt}} + V_{\infty}, \quad (10)$$

$$V_{\text{tetr}} = \text{tet}V_{\text{okt}} + V_{\infty}. \quad (11)$$

Für eine planquadratische Anordnung der Liganden ergibt sich als Spezialfall der tetragonalen Symmetrie ein einfacherer Ausdruck

$$V_{\text{pl}} = B_2(r^2 - 3z^2) \quad (12)$$

$$+ B_4(20x^4 + 20y^4 + 15z^4 - 30x^2y^2 - 9r^4)$$

$$= -4\sqrt{\frac{\pi}{5}} B_2 r^2 Y_2^0 \quad (13)$$

$$+ 4\sqrt{\pi} B_4 r^4 \{Y_4^0 + \frac{1}{3}\sqrt{\frac{35}{2}} [Y_4^4 - Y_4^{-4}]\}.$$

Im Fall koplanarer Anordnung mit rein elektrostatischer Wechselwirkung der Liganden mit den d-Elektronen des Zentralatoms sind also die gruppentheoretisch zu fordernden drei Abstände zwischen den Spalttermen nur durch zwei Parameter ausdrückbar, während bei allgemeiner tetragonaler Anordnung Gl. (11) dafür noch deren drei erforderlich sind (vgl. FENSKE et. al.⁹). Können die Liganden als Spezialfall durch effektive Punktladungen e_i (in atom. Einheiten) beschrieben werden, so sind die Parameter in den Gl. (3) bis (13)

$$D = 35 e_i/4 R_i^5, \quad B_2 = e_i/R_i^3, \quad B_4 = e_i/4 R_i^5 \quad (14)$$

mit R_i als Abstand zwischen dem Zentralatom und den Liganden.

⁵ E. U. CONDON u. G. H. SHORTLEY, The Theory of Atomic Spectra, University Press, Cambridge 1959.

⁶ J. H. VAN VLECK, J. Chem. Phys. 7, 72 [1939].

⁷ A. SIEGERT, Physica 3, 85 [1936].

⁸ A. D. LIEHR, J. Phys. Chem. 64, 43 [1960].

⁹ R. F. FENSKE, D. S. MARTIN JR. u. K. RUEDENBERG, Inorg. Chemistry 1, 441 [1962].

Operatoren der Spin-Bahn-Kopplung

Der allgemeine Eielektronenoperator der Spin-Bahn-Wechselwirkung ergibt sich in atomaren Einheiten (HARTREE-) aus dem Term

$$U = \frac{1}{4 \cdot 137^2} (\sigma [\mathfrak{E} \mathfrak{p}]) \quad (15)$$

der iterierten DIRAC-Gleichung, wo σ der PAULISCHE Spinoperator und \mathfrak{E} das elektrische Feld ist, in dem sich das Elektron mit dem Impuls \mathfrak{p} bewegt. Es ist leicht abzuleiten, daß für ein zentralsymmetrisches Feld mit Φ als (skalarem) Potential

$$\mathfrak{E}_z = - (r/r) (d\Phi/dr), \quad (16)$$

$$\text{und mit } L = [\mathfrak{r} \mathfrak{p}] \quad \text{und} \quad \sigma = 2 S \quad (17)$$

Gl. (15) übergeht in

$$U_z = - \frac{1}{2 \cdot 137^2} \frac{1}{r} \frac{d\Phi}{dr} (L \cdot S) = \xi(r) (L \cdot S), \quad (18)$$

dem bekannten zentralsymmetrischen Operator der Spin-Bahn-Wechselwirkung ($L \cdot S$), multipliziert mit einer nur von r abhängigen Funktion $\xi(r)$.

Daraus ergibt sich sofort, wie der allgemeine Spin-Bahn-Kopplungsoperator im Rahmen der Ligandenfeldtheorie aussehen muß. Hier setzt sich nämlich das Feld, in dem sich das Elektron bewegt, zusammen aus dem zentralsymmetrischen Anteil \mathfrak{E}_z , herrührend vom Zentralion, und dem Ligandenfeld \mathfrak{E}_l , das von der symmetrischen Anordnung der nächsten Nachbarn abhängig ist. Mit Hilfe der Beziehung

$$\mathfrak{E} = - \nabla V \quad (19)$$

lassen sich die dazu erforderlichen Felder aus den Potentialen Gl. (3) bis (13) für die oben behandelten Symmetrien berechnen. So ergibt sich etwa für die Oktaedersymmetrie in tetragonaler Anordnung durch Einsetzen von Gl. (3) in Gl. (19) für das elektrische Feld

$$\mathfrak{E}_{\text{okt}} = 4 D \left\{ \frac{3}{5} r^2 \mathfrak{r} + (x^3 \mathfrak{i} + y^3 \mathfrak{j} + z^3 \mathfrak{k}) \right\} \quad (20)$$

mit \mathfrak{i} , \mathfrak{j} , \mathfrak{k} als Einheitsvektoren in x -, y - und z -Richtung.

Der vollständige in der Ligandenfeldtheorie zu verwendende Operator der Spin-Bahn-Kopplung, einschließlich des zentralsymmetrischen Anteils U_z ergibt sich dann nach Gl. (15) zu

$$U_{\text{okt}} = \xi(r) (L \cdot S) + \frac{2 D}{137^2} \{ \frac{3}{5} r^2 (L \cdot S) - (O \cdot S) \} \quad (21)$$

$$\text{mit } O = [(x^3 \mathfrak{i} + y^3 \mathfrak{j} + z^3 \mathfrak{k}) \mathfrak{p}].$$

Man sieht, daß sich der letzte Term dieser Gleichung nicht zu Drehimpulskomponenten L_x , L_y , L_z umschreiben läßt. Dies rührt daher, daß der Drehimpuls nach Gl. (17) nur für Zentralprobleme definiert ist. Nach dieser Ableitung wäre die Verwendung des zentralsymmetrischen Operators allein unter Abänderung des LANDÉ-Parameters höchstens eine Näherung. In diesem Fall muß man sich aber auch über die Größenordnung des niedersymmetrischen Anteils der Spin-Bahn-Kopplung Gedanken machen. Natürlich lassen sich im HAMILTON-Operator Drehimpulskomponenten im Sinne von Gl. (1) einführen und die Parameter λ_i empirisch justieren, wie es bei fast allen diesbezüglichen Problemen in der Literatur gemacht wird. Die obige Ableitung zeigt, daß dieses Vorgehen für alle Fälle niedriger Symmetrie als die der Kugelsymmetrie wenig physikalisch begründet ist, wenn nicht gezeigt wird, daß die weggelassenen Glieder energetisch von geringerer Größenordnung sind. Im nächsten Abschnitt soll eine Abschätzung solcher Terme für den Fall oktaedrischer Symmetrie und für Zentralionen der 1. Übergangsperiode mit Hilfe des Operators Gl. (21) versucht werden.

Für axiale Symmetrie wird nach Gl. (19) und (8) entsprechend

$$E_\infty = 2 (B_2 - 6 B_4 r^2) \mathfrak{r} - 6 B_2 z \mathfrak{k} + 20 B_4 (3 z^2 x \mathfrak{i} + 3 z^2 y \mathfrak{j} - 4 z^3 \mathfrak{k} + 3 z r^2 \mathfrak{k}). \quad (22)$$

Auch hier läßt sich ein Term mit dem Radiusvektor \mathfrak{r} abspalten, der im Spin-Bahn-Kopplungsoperator Anlaß zu einem Glied ($L \cdot S$) gibt, wenn man E_∞ in Gl. (15) einsetzt. Mit laufendem Abnehmen der Symmetrie werden die Korrekturglieder immer komplizierter, so daß über deren Größenordnung ohne wesentliche Rechnung keine Aussagen mehr gemacht werden können. Jedoch lassen sich die einzelnen Operatoren mit Hilfe der Gl. (19), (15) und der oben zusammengestellten Kristallpotentiale für alle betrachteten Symmetrien nach dem angegebenen Weg leicht ableiten, was hier nicht länger ausgeführt werden soll.

Energieabschätzung und Diskussion

Im folgenden soll eine energetische Abschätzung der Wirkung des niedersymmetrischen Anteils des Spin-Bahn-Wechselwirkungsoperators für oktaedrische Komplexe der ersten Übergangsperiode an Hand von experimentellen und theoretischen Ergebnissen durchgeführt werden. Ein Vergleich dieses

Wertes mit der Wirkung des zentralsymmetrischen Anteils läßt, wenigstens für die oktaedrischen Komplexverbindungen der Eisenreihe, einen Schluß über die Vernachlässigbarkeit solcher niedersymmetrischen Operatoren zu.

Bekanntlich wird in der Ligandenfeldtheorie die Wirkung des Kristallfeldoperators oktaedrischer Symmetrie in Abhängigkeit von Dq ausgedrückt, wobei D die durch Gl. (3) definierte Stärke des Kristallfeldes ausdrückt, während q proportional dem Integral über den Radialanteil der Funktionen ist:

$$q = \frac{1}{105} \int r^4 R_{nl}^2(r) r^2 dr = \frac{1}{105} \langle r^4 \rangle \quad (23)$$

(in atomaren Einheiten). Das Produkt von D und q ist aus Zweckmäßigkeitsgründen, bedingt durch das Halbempirische der vorliegenden Theorie, zu einem Parameter zusammengewachsen, da dieses so gebildete Dq experimenteller Beobachtung zugänglich ist. Ganz analog läßt sich auch der oktaedrische Anteil des Spin-Bahn-Kopplungsoperators behandeln. Und zwar ergibt die Durchführung der Störungsrechnung erster Ordnung mit dem oktaedersymmetrischen Teil des Operators Gl. (21) die Integration über die r -Koordinate

$$Dp = \frac{2D}{137^2} \int r^2 R_{nl}^2(r) r^2 dr = \frac{2D}{137^2} \langle r^2 \rangle, \quad (24)$$

wo p eine Funktion von dem Mittelwert von r^2 ist. Da die Integration über den Winkelanteil des Kristallfeldoperators Gl. (21) von gleicher Größenordnung (nämlich eins) ist, läßt sich die energetische Wirkung des Spin-Bahn-Kopplungsoperators über die Gl. (23) und (24) direkt abschätzen. Es wird nämlich

$$\frac{Dp}{Dq} = \frac{105}{137^2} \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^4 \rangle} = 0,011 \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^4 \rangle}. \quad (25)$$

Mit Hilfe von experimentell bestimmten Werten Dq und den kürzlich von WATSON⁴ durchgeführten HARTREE-FOCK-Rechnungen an d-Elektronen von freien Ionen der Eisenreihe läßt sich nach Gl. (25) die Größenordnung von Dp bestimmen. Und zwar berechnet man aus den von WATSON gefundenen Radialanteilen der Wellenfunktionen die Mittelwerte von r^2 und r^4 , das Verhältnis dieser Werte erweist sich um etwa eine Ordnung größer als bei der Verwendung von SLATER-Funktionen. Prinzipiell wäre

eine Bestimmung von $\langle r^2 \rangle$ auch möglich aus dem von BALLHAUSEN und MOFFITT¹⁰ eingeführten Parameter Ds , der neben Dt die Größe der tetragonalen Aufspaltung beschreibt. Jedoch erscheint dieser Weg wegen der bei niedriger Symmetrie immer schlechter werdenden theoretischen Deutung von Ds und Dt als unsicher. In Tab. 1 sind die gefundenen Werte $\langle r^2 \rangle / \langle r^4 \rangle$ und Dp für einige oktaedrische Komplexe in Einheiten von Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Die Werte für den Kristallfeldparameter Dq stammen von JØRGENSEN¹¹. Als Vergleich sind die aus dem zentralsymmetrischen Operator resultierenden LANDÉ-Parameter ζ_{nl} für die freien Ionen angegeben (nach DUNN¹²). Aus den Werten ist ersichtlich, daß die Kopplungsenergie des oktaedersymmetrischen Operators für die 1. Übergangsperiode ziemlich klein ist, sie erreicht kaum 3% des zentralsymmetrischen Anteils. Damit liegen die Werte in der gleichen Größenordnung wie die Spin-Spin-Kopplungsenergie. Wir weisen aber ausdrücklich darauf hin, daß sich die Verhältnisse wesentlich ändern können bei schwereren Elementen oder gar beim Übergang zu niedriger Symmetrie, was hier nicht weiter erörtert werden soll. Wie zu erwarten war, ist die Kopplungsenergie des oktaedersymmetrischen Anteils für starke Kristallfelder Dq größer; ebenfalls wächst sie mit steigender Ladungszahl des Zentralions, da nach WATSON $\langle r^2 \rangle / \langle r^4 \rangle$ größer wird, jedoch trifft das gleiche für die LANDÉ-Parameter zu, so daß der prozentuale Anteil relativ zum zentralsymmetrischen etwa gleich bleibt. Verhältnismäßig am größten sind die Schätzwerte bei Komplexen mit Cyanidliganden, da diese hohe Dq -Werte aufweisen.

Komplex	Dq	$\frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^4 \rangle}$	Dp	ζ_{3d}
Co(CN) ₆ ³⁻	3350	0,45	17	580
Mn(en) ₃ ²⁺	1010	0,28	3,1	300
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	3140	0,31	11	400

Tab. 1. Die energetische Abschätzung des oktaedrischen Spin-Bahn-Kopplungsoperators in Dp [cm^{-1}].

Nun werden diese Werte nicht allein durch die elektrostatische Wechselwirkung Ligand – Zentralatom erklärt, sondern auf Grund der Stellung in der nephelauxetischen Serie¹³ auch durch einen wesent-

¹⁰ C. J. BALLHAUSEN u. W. MOFFITT, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 178 [1956].

¹¹ C. K. JØRGENSEN, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon Press, Oxford 1962.

¹² T. M. DUNN, Trans. Faraday Soc. **57**, 1441 [1961].

¹³ C. E. SCHAEFFER u. C. K. JØRGENSEN, J. Inorg. Nucl. Chem. **8**, 143 [1958].

lich kovalenten Bindungsanteil. Mit zunehmender Expandierung des Radialanteils der Eigenfunktionen des Zentralatoms nach außen wird aber das Verhältnis $\langle r^2 \rangle / \langle r^4 \rangle$ kleiner. Die Werte für Liganden mit kovalenter Bindung dürften also noch kleinere Dp -Werte annehmen als in Tab. 1 angegeben. Der Natur der Sache nach dürfte die hier vorliegende Näherung für sog. elektrostatische Komplexe eher anwendbar sein, also für solche Verbindungen, die hoch geladene Zentralionen haben und deren Liganden am Anfang der nephelauxetischen Serie stehen. Für mehr kovalente Komplexe dürfte die Näherung von JØRGENSEN¹⁴ die bessere sein, die im Rahmen der MO-Theorie die Spin-Bahn-Aufspaltung in den Liganden-Atomen mitberücksichtigt. Mit Hilfe eines MO-LCAO-Ansatzes

$$\Phi_{MO} = a \Phi_Z - b \Phi_X \quad (26)$$

(Φ_Z , Φ_X sind Funktionen von Zentral- bzw. den Liganden-Atomen, a , b die STEVENSSchen Delokalisierungskoeffizienten¹⁵), ergibt sich die Spin-Bahn-

Kopplungskonstante der Komplexverbindung näherungsweise als Linearkombination aus den LANDÉ-Parametern des Zentralatoms und der Liganden. Nach OWEN¹ sollte dieser Parameter im Komplex kleiner sein als im freien Ion. Es gibt jedoch Beispiele, wo der LANDÉ-Parameter in der Verbindung größer ist. Diese Tatsache wird ebenfalls von der elektrostatischen Theorie wenigstens qualitativ erklärt; auf Grund des zweiten Terms in Gl. (21) ist vom Operator her sowohl eine positive als auch negative Korrektur des LANDÉ-Parameters des freien Ions möglich, da die Wirkung der Operatoren ($L \cdot S$) und ($O \cdot S$) energetisch von gleicher Größenordnung ist (vgl. HARTMANN¹⁶). Eine Korrektur, die etwa durch die Expansion der Funktion im Kristallfeld zustande kommt, ist für den zentralsymmetrischen Kopplungsoperator immer negativ.

Den Herren Dr. C. K. JØRGENSEN, Cyanamid European Research Institute, Genf, und Dr. A. D. LIEHR, Mellon Institute, Pittsburgh, bin ich für gemeinsame Diskussionen zu besonderem Dank verpflichtet.

¹⁴ C. K. JØRGENSEN, *Orbitals in Atoms and Molecules*, Academic Press, London 1962.

¹⁵ K. W. H. STEVENS, *Proc. Roy. Soc., Lond. A* **219**, 542 [1953].

¹⁶ H. HARTMANN u. H.-H. SCHMIDTKE, *Z. phys. Chem., N.F.* **19**, 43 [1959].