

Eine Berechnung der Feldgradienten am Ort der Fe- und Co-Kerne in $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$

II. Zusammensetzung der Feldgradienten ohne STERNHEIMER-Korrekturen

Von BERND HÖFFLINGER * und JÜRGEN VOITLÄNDER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. **18 a**, 1074—1087 [1963]; eingegangen am 13. Juli 1963)

The second part of this series on the field gradient in $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ and $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ attains an improved choice of the radial parts of the atomic orbitals (AO's) according to population analysis. Thus new overlap integrals are found which favour the use of BALLHAUSEN and DAHL coefficients for the LCAO expansion of the molecular orbitals (MO's) of the molecules cited above. All contributions to the field gradients at the sites of the metal atom nuclei can be written down formally using these coefficients and the AO basis set. One-center integrals lead back to the $\langle r^{-3} \rangle_{nl}$ -values obtained in part I of this series. COULSON's Molecular Zeta Function is used in order to compute the occurring two-center integrals. The results are confirmed by the application of approximation formulas, especially one which takes account of the symmetry of the field gradient operator. Without inclusion of STERNHEIMER corrections the theoretical field gradients thus obtained are 2.367 a. u. in $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ and 1.58 a. u. in $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ compared with experimental values of 2.11 and 1.25 a. u. respectively.

I. Das SCF-LCAO-MO-Modell

ROOTHAANS¹ SCF-LCAO-MO-Verfahren ist von YAMAZAKI² und DAHL und BALLHAUSEN³ auf FeCp_2 ($\text{Cp} \triangleq$ Cyclopentadienylring C_5H_5) und von SHUSTOROVICH und DYATKINA⁴ auf FeCp_2 und $(\text{CoCp}_2)^+$ angewendet worden. Ergebnisse der beiden letztgenannten Arbeiten^{3, 4} sind die Grundlage der folgenden Rechnungen.

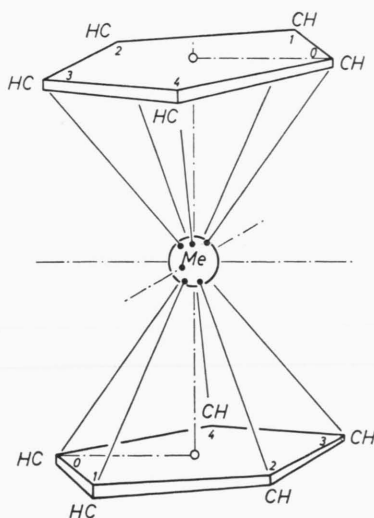


Abb. 1. Modell von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$.

Die beiden Moleküle sind isoelektronisch und haben die Symmetrie D_{5d} (Abb. 1). Explizit behandelt werden die 8 Valenzelektronen des Zentralatoms und die 10 $2p\pi$ -Elektronen der Cp-Ringe. Die Wellenfunktionen der „atomic orbital“-Basis (AO-Basis) haben die Form

$$|nlm\rangle = R_{nl}(r) Y_l^m(\Theta, \Phi),$$

die Radialteile sind vom SLATER-Typ (STO):

$$R_{nl}(r) = N_{nl} r^{n-1} e^{-Z_{nl} r},$$

$$N_{nl} = \left[\frac{(2Z_{nl})^{2n+1}}{(2n)!} \right]^{1/2}, \quad \int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^2 dr = 1.$$

Die 5 $2p$ -AO's eines Cp-Ringes werden zu einem Ringorbital

$$|\varepsilon_\gamma\rangle = \sum_{i=0}^4 c^i |p^i\rangle$$

j	$N(j)$	s^a	p^b
a_{1g}	2	4 s	$1/2(a_2^A + a_2^B)$
a_{2u}	2	4 p0	$1/2(a_2^A - a_2^B)$
e_{1u}	4	4 p ± 1	$1/2(e_1^A - e_1^B)$
a'_{1g}	2	3 d0	
e_{1g}	4	3 d ± 1	$1/2(e_1^A + e_1^B)$
e_{2g}	4	3 d ± 2	$1/2(e_2^A + e_2^B)$

Tab. 1. Symmetriegruppen und Besetzungen der MO's.

* Teil einer Diplomarbeit am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München.

¹ C. C. J. ROOTHAAN, Revs. Modern Phys. **23**, 69 [1951].

² M. YAMAZAKI, J. Chem. Phys. **24**, 1260 [1956].

³ J. P. DAHL u. C. J. BALLHAUSEN, K. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-fys. Medd. **33**, no. 5 [1961].

⁴ E. M. SHUSTOROVICH u. M. E. DYATKINA, Dokl. Akad. Nauk SSSR **128**, 1234 [1959].



zusammengefaßt. Wie die „closed-shell“-Konfiguration mit den 2×9 Elektronen aufgebaut ist, zeigt Tab. 1. Dort ist die Symmetriegruppe jedes bindenden MO ψ_j , seine Zusammensetzung (s^a : Zentralatom, p^b : Cp-Ringe A und B) und seine Besetzungszahl $N(j)$ angegeben.

Die Wahl der Radialfunktionen ist wesentlich für den Ausgang des Variationsverfahrens. In beiden Arbeiten wird für Z_{2p} der Wert 1,59 von ZENER⁵ verwendet. Bei SHUSTOROVICH und DYATKINA⁴ sind die Metall-STO's nach den SLATER-Regeln⁶ bestimmt worden. Ein analytisches HARTREE-FOCK-Verfahren (HF) liefert dagegen für die Metall-3d- und 4s-Orbitale wesentlich kontrahiertere Radialfunktionen (WATSON^{7,8}). DAHL und BALLHAUSEN benutzten diese Ergebnisse für $\text{Fe I } 3d^6 4s^2$, näherten die 3d-Funktion durch eine sog. Doppel-Z-Form an und die 4s-Funktion, angepaßt an ihren äußeren Teil, durch eine 3s-Form. Für die 4p-Orbitale wurde die gleiche Radialverteilung wie für 4s gewählt.

II. Populationsanalyse der Moleküle

Im LCAO-MO-Variationsverfahren werden zunächst aus den Basis-AO's χ orthogonale Symmetrie-Orbitale (OSO's) $\tilde{\chi}$ gemacht:

$$\psi_j = \tilde{c}_{js}^a \tilde{\chi}_s^a + \tilde{c}_{jp}^b \tilde{\chi}_p^b, \\ \langle \tilde{\chi}_s^a | \tilde{\chi}_s^a \rangle = \langle \tilde{\chi}_p^b | \tilde{\chi}_p^b \rangle = 1, \quad \langle \tilde{\chi}_s^a | \tilde{\chi}_p^b \rangle = 0,$$

so daß in einem MO ψ_j mit der Besetzungszahl $N(j)$ die „atomare Population“⁹ des Orbitals s^a

$$N(j, s^a) \equiv N(j) (\tilde{c}_{js}^a)^2$$

ist. Da in einer Basis wie der in Tab. 1 jeder Orbital s^a auch nur genau einmal eingesetzt wird, ist $N(j, s^a)$ zugleich die „totale atomare Population“

$$N(s^a) \equiv \sum_j N(j, s^a)$$

von s^a . Ist schließlich die „Gesamtpopulation“ des Atoms a als

$$N(a) \equiv \sum_s N(s^a)$$

definiert, so ergibt die Populationsanalyse der Moleküle FeCp_2 und $(\text{CoCp}_2)^+$ die Werte der Tab. 2,

j	s^a	$N(j, s^a)$		
		FeCp_2^4	$(\text{CoCp}_2)^+ 4$	FeCp_2^3
a_{1g}	4 s	0,480	0,768	0,802
a_{2u}	4 p0	0,020	0,336	0,444
e_{1u}	4 p ± 1	1,392	1,638	1,396
a'_{1g}	3 d0	2	2	2
e_{1g}	3 d ± 1	0,548	0,776	0,824
e_{2g}	3 d ± 2	2,892	3,612	3,224
	$N(3 d)$	5,440	6,388	6,048
	$N(4 s)$	0,480	0,768	0,802
	$N(4 p)$	1,394	1,974	1,840
	$N(a)$	7,314	9,130	8,690
Formale Ldg. Zentralatom		+ 0,686	− 0,130	− 0,690
Ringe		− 0,686	+ 1,130	+ 0,690

Tab. 2. Atomare Populationen der Zentralatome.

und die effektiven Konfigurationen der Zentralatome sind

in FeCp_2^4 $\text{Fe } 3d^{5,44} 4s^{0,48} 4p^{1,39}$ Fe_s
in $(\text{CoCp}_2)^+ 4$ $\text{Co } 3d^{6,39} 4s^{0,77} 4p^{1,98}$ im Co_s
in FeCp_2^3 $\text{Fe } 3d^{6,05} 4s^{0,80} 4p^{1,84}$ folgenden Fe_B
und versuchsweise auch bezeichnet
in $(\text{CoCp}_2)^+$ $\text{Co } 3d^{6,05} 4s^{0,80} 4p^{1,84}$ mit Co_B

Fragen der Populationsanalyse wurden in einer zusammenfassenden Arbeit von MULLIKEN diskutiert¹⁰.

III. Angepaßte Radialfunktionen

Wenn im LCAO-MO-Verfahren

$$\psi_j = \sum_i c_{ji} \chi_i$$

nur die Koeffizienten c_{ji} variiert werden, sind die Ergebnisse stark von der vorgegebenen Basis (χ_i) abhängig, und zwar einmal von den Symmetrieeigenschaften ($n l m$) der ausgewählten AO's χ_i , zum anderen von deren Radialverteilungen, die durch Z_{nl} bestimmt werden. Es gibt verschiedene Kriterien für die Wahl von AO's, die an die jeweilige Molekülsituation angepaßt sind¹⁰. Hier soll untersucht werden, welchen Einfluß die Populationsanalyse als Molekülcharakteristikum auf die Z_{nl} und damit auf die AO-Basis hat.

Für Metallatomkonfigurationen mit 4p-Besetzung wurden von RICHARDSON, POWELL und NIEUWPOORT¹¹

⁵ C. ZENER, Phys. Rev. **36**, 51 [1930].

⁶ J. C. SLATER, Phys. Rev. **36**, 57 [1930].

⁷ R. E. WATSON, Technical Report No. 12, Solid State and Molecular Theory Group, Massachusetts Institute of Technology 1959.

⁸ R. E. WATSON, Phys. Rev. **119**, 1934 [1960].

⁹ R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **23**, 1833, 1841 [1955].

¹⁰ R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **36**, 3428 [1962].

¹¹ J. W. RICHARDSON, R. R. POWELL u. W. C. NIEUWPOORT, J. Chem. Phys. **38**, 796 [1963].

bindungsachsen Fe–C bzw. Co–C transformiert werden (Abb. 3)^{14, 15}. Aus den Tabellen¹⁶ liest man dann für die Zentralatom-Funktionen der Tab. 3 und die Molekülabbmessungen

$$\begin{aligned} \text{C} - \text{C} &\cong 1,43 \text{ \AA}^{17} & \text{C} - \text{C} &\cong 1,43 \text{ \AA} \\ \text{Fe} - \text{C} &\cong 2,03 \text{ \AA}^{17} & \text{Co} - \text{C} &\cong 2,1 \text{ \AA}^{18, 19} \\ \omega_{\text{Fe}} &= 36^\circ & \omega_{\text{Co}} &= 35,4^\circ \end{aligned}$$

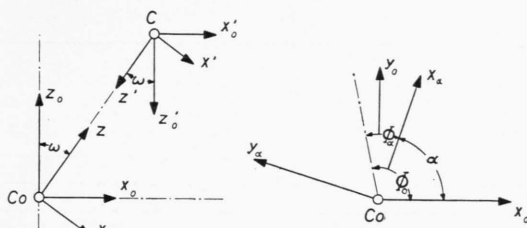


Abb. 3. Koordinatentransformation.

z.B. die einfachen Überlappungsintegrale der Tab. 4 ab²⁰. Die resultierenden Überlappungsintegrale^{14, 15} mit Ringkorrektur¹⁴ sind in Tab. 5 zusammengestellt. In der letzten Spalte sind die Ergebnisse von SHUSTOROVICH und DYATKINA⁴ und DAHL und BALLHAUSEN³ hinzugefügt.

	Co 3d ^{6,05} 4s ^{0,80} 4p ^{1,84}	Fe 3d ^{6,05} 4s ^{0,80} 4p ^{1,84}
$\langle 4s 2p_z \rangle$	0,261	0,255
$\langle 4p_z 2p_z \rangle$	0,237	0,213
$\langle 4p_x 2p_x \rangle$	0,194	0,211
$\langle 3d_{z^2} 2p_z \rangle$	0,072	0,107
$\langle 3d_{xz} 2p_x \rangle$	0,036	0,065

Tab. 4. Zweizentrenüberlappungsintegrale.

Aus dem Vergleich werden folgende Schlüsse gezogen:

1. $\langle 4s | a_{1g} \rangle$: Das Überlappungsintegral nimmt mit der Kontraktion der 4s-Funktion im hier erfaßten Bereich zu. Daher sind die neuen Werte etwas größer als der von DAHL und BALLHAUSEN³, jedoch viel größer als die von SHUSTOROVICH und DYATKINA⁴.
2. $\langle 4p_0 | a_{2u} \rangle$: Hier treten die größten Unterschiede auf. Auffallend ist, daß für die Fe_B-Konfigu-

$\langle 4s a_{1g} \rangle$	FeCp ₂	Fe _S	0,572	0,359 ⁴
		Fe _B	0,548	0,527 ³
	(CoCp ₂) ⁺	Co _S	0,534	0,443 ⁴
		Co _B	0,542	(0,527) ³
$\langle 4p_0 a_{2u} \rangle$	FeCp ₂	Fe _S	0,172	0,063 ⁴
		Fe _B	−0,094	0,236 ³
	(CoCp ₂) ⁺	Co _S	0,142	0,209 ⁴
		Co _B	0,228	(0,236) ³
$\langle 4p \pm 1 e_{1u} \rangle$	FeCp ₂	Fe _S	0,416	0,380 ⁴
		Fe _B	0,335	0,468 ³
	(CoCp ₂) ⁺	Co _S	0,388	0,409 ⁴
		Co _B	0,423	(0,468) ³
$\langle 3d_0 a_{1g} \rangle$			< 0,009	
$\langle 3d \pm 1 e_{1g} \rangle$	FeCp ₂	Fe _S	0,152	0,339 ⁴
		Fe _B	0,173	0,148 ³
	(CoCp ₂) ⁺	Co _S	0,122	0,276 ⁴
		Co _B	0,113	(0,148) ³
$\langle 3d \pm 2 e_{2g} \rangle$	FeCp ₂	Fe _S	0,108	0,192 ⁴
		Fe _B	0,125	0,079 ³
	(CoCp ₂) ⁺	Co _S	0,082	0,140 ⁴
		Co _B	0,078	(0,079) ³

Tab. 5. Resultierende Überlappungsintegrale.

ration der antibindende Charakter der π -Komponente der Orbitaltransformation¹⁴ so stark ist, daß das resultierende Überlappungsintegral negativ wird. Gut ist die Übereinstimmung zwischen dem Wert für die Co_B-Konfiguration und dem von DAHL und BALLHAUSEN³.

3. $\langle 4p \pm 1 | e_{1u} \rangle$: Die Ergebnisse für Fe_S und Co_S sind einigermaßen konsistent mit denen von SHUSTOROVICH und DYATKINA⁴. Der Wert von DAHL und BALLHAUSEN³ für FeCp₂ liegt wieder wesentlich höher, ist aber in der Nähe des Co_B-Ergebnisses.

4. $\langle 3d_0 | a_{1g} \rangle$: Die Überlappungsintegrale sind so klein, daß der Schluß auf nicht-bindenden Charakter des 3d₀-AO naheliegt.

5. $\langle 3d \pm 1 | e_{1g} \rangle$ und $\langle 3d \pm 2 | e_{2g} \rangle$: Die diffusen SLATER-Orbitale bei SHUSTOROVICH und DYATKINA⁴ lassen sämtliche Überlappungsintegrale wesentlich größer ausfallen als die neuen Ergebnisse. Die Werte von DAHL und BALLHAUSEN³ für FeCp₂ sind etwas kleiner als die für die Fe_B-Konfiguration, aber in auffallender Übereinstimmung mit den Co_S- und Co_B-Ergebnissen.

Die Situation in (CoCp₂)⁺ mit Co_B-Konfiguration ist somit, was die Überlappungsintegrale betrifft, in

¹⁴ J. D. DUNITZ u. L. E. ORGEL, J. Chem. Phys. **23**, 954 [1955].

¹⁵ D. A. BROWN, J. Chem. Phys. **29**, 1086 [1958].

¹⁶ R. S. MULLIKEN, C. A. RIEKE, D. ORLOFF u. H. ORLOFF, J. Chem. Phys. **17**, 1248, 1265 [1949]. — H. H. JAFFÉ u. G. O. DOAK, J. Chem. Phys. **21**, 196 [1953]. — H. H. JAFFÉ, J. Chem. Phys. **21**, 258 [1953].

¹⁷ E. A. SEYBOLD u. L. E. SUTTON, J. Chem. Phys. **23**, 1967 [1955].

¹⁸ W. PFAB u. E. O. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 317 [1953].

¹⁹ G. WILKINSON u. F. A. COTTON, Prog. Inorg. Chem. **1**, Interscience Publ., New York 1959.

²⁰ Nach den SLATER-Regeln⁶ sind die 4s- und 4p-Funktionen der Tab. 3 SLATER-5s- bzw. -5p-Funktionen.

direkter Nähe der Ausgangssituation für FeCp_2 von DAHL und BALLHAUSEN³. Die Annahme, daß die Matrixelemente aller Wechselwirkungen zu den Überlappungsintegralen proportional sind, führt zu dem Schluß, daß die Durchführung der Variationsrechnung an $(\text{CoCp}_2)^+$ mit einer von der Co_3 -Konfiguration bestimmten AO-Basis die selbstkonsistenten Koeffizienten ergeben wird, die DAHL und BALLHAUSEN³ für FeCp_2 erhielten. Damit wäre zugleich die angestrebte Selbstkonsistenz der Populationsanalyse erreicht. Im folgenden werden daher für $(\text{CoCp}_2)^+$ die Koeffizienten von DAHL und BALLHAUSEN³ benutzt. Sie sollen auch weiterhin für FeCp_2 gelten, obwohl hier die Konsistenz nicht mehr so gut erscheint. In Abb. 4 sind die Radialfunktionen für $(\text{CoCp}_2)^+$ dargestellt.

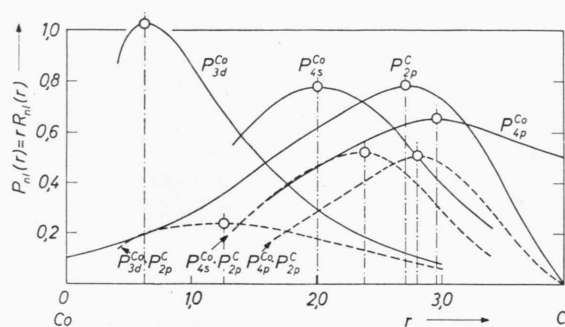


Abb. 4. Co- und C-Radialfunktionen in $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$.

V. Nicht-orthogonale Orbitals

Ein MO ψ , aus OSO's χ_s^a und χ_p^b zusammengesetzt:

$$\psi = c_s^a \chi_s^a + c_p^b \chi_p^b$$

lautet, mit AO's χ_s^a bzw. χ_p^b ($\langle \chi_s^a | \chi_p^b \rangle \neq 0$) geschrieben:

$$\psi = c_s^a \chi_s^a + c_p^b \chi_p^b$$

und die Koeffizienten sind durch die Aufhebung der Orthogonalisierung

$$\begin{pmatrix} c_s^a \\ c_p^b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_s^{aa} & c_p^{ab} \\ c_s^{ba} & c_p^{bb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_s^a \\ \chi_p^b \end{pmatrix},$$

bestimmt. In Anhang A wird diese Gleichung ausführlich hingeschrieben und diskutiert, welche Folgen sie auf die Definition der „atomaren Population“⁹ eines AO in einem MO hat.

In der Annahme, daß die Variationsrechnung an $(\text{CoCp}_2)^+$ die OSO-Koeffizienten von DAHL und BALLHAUSEN³ ergeben hätte, werden die Überlap-

pungsintegrale der Tab. 5 benutzt, um die c_s^a und c_p^b für $(\text{CoCp}_2)^+$ zu berechnen. Bei FeCp_2 wird so verfahren, als ob durch Einsetzen der Überlappungsintegrale von DAHL und BALLHAUSEN³ die c_s^a und c_p^b schon bekannt gewesen wären. Diese Wahl ist nicht weiter begründbar und bringt daher in die Berechnungen für FeCp_2 eine gewisse Unsicherheit. In Tab. 6 sind die „rein atomaren Populationen“ $(c_s^a)^2$ bzw. $(c_p^b)^2$ und die „Überlappungspopulationen“ $2 c_s^a c_p^b \langle s^a | p^b \rangle$ angegeben, wenn die betreffenden MO's mit je einem Elektron besetzt sind.

	$(\text{CoCp}_2)^+$	FeCp_2
$(c_s^a)^2$	4 s	0,214
	4 p0	0,142
	4 p ± 1	0,173
	3 d ± 1	0,164
	3 d ± 2	0,779
$(c_p^b)^2$	a _{1g}	0,450
	a _{2u}	0,713
	e _{1u}	0,571
	e _{1g}	0,756
	e _{2g}	0,165
$2 \cdot c_s^a c_p^b \langle s^a p^b \rangle$	4 s, a _{1g}	0,336
	4 p0, a _{2u}	0,145
	4 p ± 1, e _{1u}	0,266
	3 d ± 1, e _{1g}	0,080
	3 d ± 2, e _{2g}	0,056

Tab. 6. Einzelpopulationen.

VI. Der Feldgradient

Am Co-Kern in $(\text{CoCp}_2)^+$ und am Fe-Kern in FeCp_2 wird der Feldgradient von der folgenden Ladungsverteilung erzeugt (Abb. 5):

1. dem Co^{+9} -Rumpf, einschließlich der 3p-Elektronen. Er hat zunächst Kugelsymmetrie²¹ und liefert keinen Beitrag zum Feldgradienten,

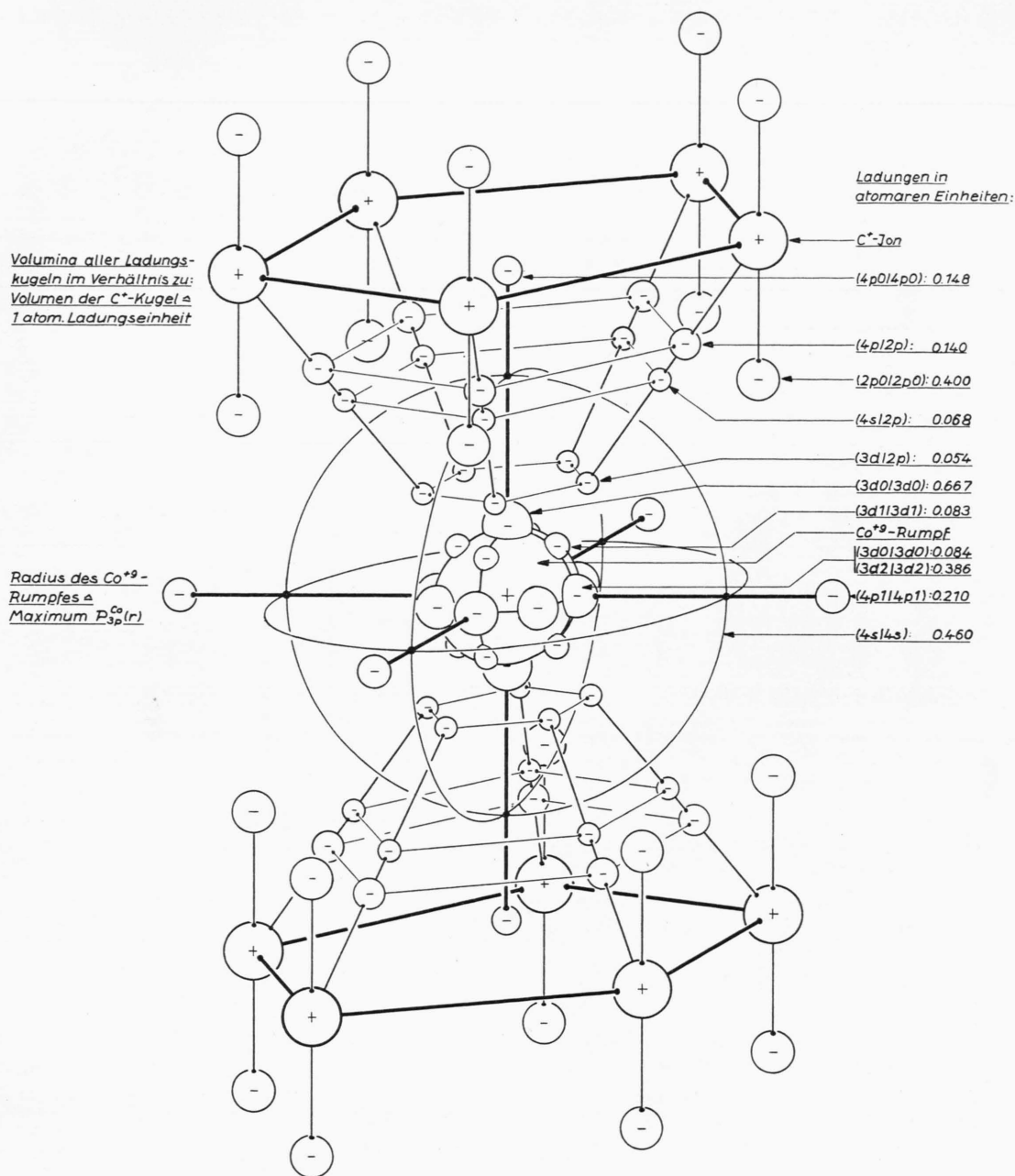
2. den 18 Elektronen in den MO's ψ_j ,

3. den 10 C⁺-Ionen der Cp-Ringe, die als Punktladungen wirken sollen.

Alle weiteren Ladungsverteilungen, etwa die 10 H-Kerne der Ringe mit ihren 1s-Elektronen, werden so zusammengezogen, daß neutrale Systeme entstehen. Bezogen auf die Hauptsymmetrieachse z_0 , erhält man dann am Co-Kern den Feldgradienten

$$eq = -e \sum_j N(j) \int \psi_j V_{z_0 z_0}^a \psi_j d^3 r_a + 10 e \frac{3 \cos^2 \omega - 1}{\rho^3}, \quad (1)$$

²¹ Bei einer genaueren Analyse müssen jedoch Rumpfpolarisationen berücksichtigt werden.

Abb. 5. Schwerpunkte der Elektronenverteilung in $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$.Axonometrische Darstellung mit $\alpha=30^\circ$, $q=\frac{1}{2}$. In der Beschriftung müssen einige Werte berichtigt werden:

$(4p0 4p0)$	$(4p 2p)$	$(2p0 2p0)$	$(4s 2p)$	$(3d1 3d1)$	$(3d2 3d2)$	$(4p1 4p1)$	$(4s 4s)$
0,142	0,135	0,415	0,067	0,082	0,389	0,173	0,428

wenn $V_{z_0 z_0}^a$ den Operator

$$V_{z_0 z_0}^a \equiv (3 \cos^2 \Theta_0^a - 1) / r_a^3 \quad (2)$$

Vom Asymmetrieparameter

$$\eta \equiv \frac{(q_{x_0 x_0} - q_{y_0 y_0})}{q_{z_0 z_0}} \quad (3)$$

und der Index a den Aufpunkt Co-Kern bezeichnet. kann abgesehen werden, da er sich in der Molekül-

struktur der Abb. 1 nach einer, dem folgenden ähnlichen Rechnung exakt zu Null ergibt.

Der elektronische Term

$$q_{el} \equiv \sum_j N(j) \int \psi_j V_{z,z_0}^a \psi_j d^3 r_a \quad (4)$$

gliedert sich gemäß

$$\psi_j = c_{js}^a \chi_s^a + c_{jp}^b \chi_p^b$$

folgendermaßen auf:

$$q_{el} = \sum_{j,s} N(j) (c_{js}^a)^2 \int \chi_s^a V_{z,z_0}^a \chi_s^a d^3 r_a + \sum_{j,p} N(j) (c_{jp}^b)^2 \int \chi_p^b V_{z,z_0}^a \chi_p^b d^3 r_a + \sum_{j,s,p} N(j) c_{js}^a c_{jp}^b \int \chi_s^a V_{z,z_0}^a \chi_p^b d^3 r_a. \quad (5)$$

In den ersten Ausdruck, der den Beitrag der Co-Valenzelektronen darstellt, gehen, passend geschrieben, die Einzentrenintegrale

$$\langle s^a | V_{z,z_0}^a | s^a \rangle = \langle n l m | V_{z,z_0}^a | n l m \rangle$$

ein, deren Trennung in Radial- und Angularteil auf

$$q_{z,z_0}^{nlm} \equiv \langle n l m | V_{z,z_0}^a | n l m \rangle = \frac{2[l(l+1)-3m^2]}{(2l-1)(2l+3)} \langle r^{-3} \rangle_{nl}$$

führt. In Einheiten q^{nl0} ist z. B.

$$q^{3d0} = \frac{4}{5} \langle r^{-3} \rangle_{3d}, \quad q^{4p0} = \frac{4}{5} \langle r^{-3} \rangle_{4p}, \\ q^{3d\pm 1} = \frac{1}{2} q^{3d0}, \quad q^{4p\pm 1} = -\frac{1}{2} q^{4p0}, \\ q^{3d\pm 2} = -q^{3d0},$$

Im einzelnen ist jeweils für $|m|=1$ $\eta^{nl1} = -\eta^{nl-1} \neq 0$ zu beachten, was sich in einer AO-Basis, wie der in Abschnitt I angegebenen, aber nicht weiter auswirkt, da $(n l 1)$ - und $(n l -1)$ -Orbitals immer gleich besetzt sind.

Die Mittelwerte $\langle r^{-3} \rangle_{nl}$ über die Radialfunktionen $R_{nl}(r)$ wären nun mit den Funktionen der Tab. 3 zu berechnen. Da gerade der Funktionsverlauf bei kleinen r besonders stark auf $\langle r^{-3} \rangle_{nl}$ einwirkt, müssen z. B. für 3d statt den Approximationen des äußeren Funktionsverlaufs von RICHARDSON, NIEUWPOORT, POWELL und EDGELL¹³, wie sie Tab. 3 wiedergibt, die genauen mehrkomponentigen HF-Funktionen von WATSON⁷ eingesetzt werden. Diesbezügliche $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ -Werte enthält Tab. 1 im Teil I¹² der hier wieder-

gegebenen Arbeit. Für die Co_B-Konfiguration ergibt sich

$$\text{HF } ^7: \quad \text{Co } 3d^{6,05} \quad \langle r^{-3} \rangle_{3d} = 6,62 \text{ at. E.}$$

Dagegen ist

$$\text{Doppel-Z } ^{13}: \quad \text{Co } 3d^{6,05} \quad \langle r^{-3} \rangle_{3d} = 5,95 \text{ at. E. } ^{22}$$

Ebenso liefert die äußere Schleife von 4p in der Co_B-Konfiguration nach Tab. 3 nur

$$\langle r^{-3} \rangle_{4p} = 0,059 \text{ at. E.,}$$

während nach dem eingehenderen Verfahren von Teil I¹²

$$\text{für } \text{Co } 3d^{6,05} 4p^{2,64} \quad \langle r^{-3} \rangle_{4p} = 3,54 \text{ at. E.}$$

erhalten wird²⁵.

Zusammengefaßt erzeugen die Co-Valenzelektronen folgenden Beitrag zu q_{el} , wenn berücksichtigt wird, daß wegen der in Abschnitt I gewählten AO-Basis c_{js}^a mit c_s^a in Tab. 6 identisch ist:

j	s^a	$N(j)$	$N(j) (c_{js}^a)^2 q_{z,z_0}^{nlm}$
a'_{1g}	3 d 0	2	2,000 q^{3d0}
e_{1g}	3 d ± 1	4	0,328 q^{3d0}
e_{2g}	3 d ± 2	4	- 3,116 q^{3d0}
a_{2u}	4 p 0	2	0,284 q^{4p0}
e_{1u}	4 p ± 1	4	- 0,346 q^{4p0}

$$\sum_{j,s} N(j) (c_{js}^a)^2 \langle s^a | V_{z,z_0}^a | s^a \rangle = -3,154 \text{ at. E.}$$

Die beiden restlichen Terme von Gl. (5) werden als Beitrag der Ligandenelektronen

$$\sum_{j,p} N(j) (c_{jp}^b)^2 \langle p^b | V_{z,z_0}^a | p^b \rangle$$

und als Überlappingsbeitrag

$$\sum_{j,s,p} N(j) c_{js}^a c_{jp}^b \langle s^a | V_{z,z_0}^a | p^b \rangle$$

bezeichnet. Zunächst werden die Feldgradienten in Richtung der Verbindungsachse z zwischen dem Zentral-Atom und einem C-Atom berechnet, z. B. mit den Wellenfunktionen χ_{nlm}^a und $\chi_{n'l'm'}^b$

$$q_{zz}^{nlm,n'l'm'} \equiv \langle n l m | V_{zz}^a | n' l' m' \rangle = \int \chi_{nlm}^a \frac{3 \cos^2 \Theta_a - 1}{r_a^3} \chi_{n'l'm'}^b d^3 r_a. \quad (6)$$

²² Wahrscheinlich aus demselben Grund erzielten LEFEBVRE-BRION, MOSER, NESBET und YAMAZAKI²³ einen wesentlich besseren Feldgradienten am O-Kern in CO als RICHARDSON²⁴, da sie jeden Basis-AO durch zwei STO's darstellten, im Gegensatz zu RICHARDSON, der nur je einen STO verwendete.

²³ H. LEFEBVRE-BRION, C. MOSER, R. K. NESBET u. M. YAMAZAKI, J. Chem. Phys. **38**, 2311 [1963].

²⁴ J. W. RICHARDSON, Revs. Modern Phys. **32**, 461 [1960].

²⁵ Dort werden zunächst Spin-Bahnkopplungsparameter ζ_{4p} für ganzzahlige Konfigurationen abgelesen. Dazwischenliegende Werte interpoliert man ähnlich wie in Abb. 2 von Teil II.

Die Komponente des Tensors (q_{zz} , q_{xx} , q_{yy}) in z_0 -Richtung (s. Abb. 3) ist dann

$$q_{z,z_0} = q_{zz} \cos^2 \omega + q_{xx} \sin^2 \omega, \quad (7)$$

und mit den in Abschnitt IV erwähnten Transformationsgleichungen erhält man schließlich

$$\langle p^b | V_{z,z_0}^a | p^b \rangle \quad \text{oder} \quad \langle s^a | V_{z,z_0}^a | p^b \rangle.$$

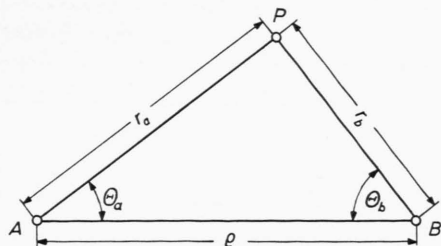


Abb. 6. Bezeichnung der Zweizentrenkoordinaten.

Um das Zentrum B (s. Abb. 6) lokalisiert sind die 2p-Funktionen

$$\left. \begin{matrix} \chi_{2p_0}^b \\ \chi_{2p_1}^b \end{matrix} \right\} = N_{2p} r_b e^{-\beta r_b} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \begin{cases} \cos \Theta_b \\ \sin \Theta_b \cos \Phi \end{cases}.$$

Sie können so weit in Koordinaten des Zentrums A ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} r_b \cos \Theta_b &= \rho - r_a \cos \Theta_a, \\ r_b \sin \Theta_b &= r_a \sin \Theta_a, \end{aligned}$$

daß nur noch $e^{-\beta r_b}$ nach Koordinaten des Zentrums A entwickelt werden muß. Mit Hilfe der sog. „molekularen Zeta-Funktion“

$$p_\nu(\beta, r_a; \rho) \equiv \frac{\beta^2 \rho r_a}{2\nu+1} (\gamma_{\nu-1} - \gamma_{\nu+1})$$

wird gemäß BARNETT und COULSON²⁶ nach Kugelfunktionen $P_\nu(\cos \Theta_a)$ entwickelt

$$e^{-\beta r_b} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{2\nu+1}{V r_a \rho} P_\nu(\cos \Theta_a) p_\nu(\beta, r_a; \rho). \quad (8)$$

γ_ν ist in den Koordinaten $t = \beta r_a$ und $\tau = \beta \rho$ folgende Zusammensetzung von BESSEL-Funktionen mit rein imaginärem Argument:

$$\gamma_\nu(1, t; \tau) = I_{\nu+1/2}(t) K_{\nu+1/2}(\tau) \quad \text{für} \quad r_a \leq \rho, \\ \text{sonst mit vertauschten Argumenten.}$$

Die Zerlegung der Integrale (6) nach Potenzen von $\cos \Theta_a$ führt zusammen mit der Entwicklung (8)

jeweils auf zusammenhängende Systeme von Basisintegralen

$$P_{\nu, \lambda+1/2}(\chi, \tau) \equiv \int_0^\infty e^{-\chi t} t^{\lambda+1/2} p_\nu(1, t; \tau) dt,$$

so daß entgegen der sonst üblichen numerischen Integration der $P_{\nu, \lambda+1/2}(\chi, \tau)$ eine analytische Behandlung mit Hilfe von Rekursionstechniken^{26, 27} ratsam erscheint. Dieses Verfahren wird in Anhang B angegeben. Die Rotationssymmetrie und hohe r -Potenz des Operators V_{zz} bringt die Ergebnisse der üblichen Approximationsverfahren für Zweizentrenintegrale (Anhang C und D) nur in größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit den genau ermittelten Werten und teilweise sogar entgegengesetzten Vorzeichen. Ein Verfahren, das die Eigenschaften von V_{zz} besonders berücksichtigt, ist für Ladungsverteilungen mit Rotationssymmetrie um die z -Achse in Anhang E dargestellt.

Die Entwicklung der Integrale

$$\langle p^b | V_{z,z}^a | p^b \rangle$$

nach den AO's $|p^i\rangle$ der Cp-Ringe liefert auch Dreizentrenintegrale

$$\langle p^i | V_{zz}^a | p^k \rangle,$$

die nur für benachbarte Zentren $\neq 0$ sind. In Fortführung der Gl. (8) müßten diese in eine doppelt unendliche Reihe entwickelt werden, die nur langsam konvergiert^{28, 29}. Da diese Dreizentrensterme anschaulich den Beitrag der 2p-Überlappungspopulation zwischen zwei benachbarten C-Atomen darstellen, wird die Situation dadurch vereinfacht und auf ein Zweizentrenproblem zurückgeführt, daß diese Ladungsverteilungen zu gleichen Teilen auf die beiden benachbarten atomaren 2p-Populationen verschoben werden:

$$\begin{aligned} &\langle c_p^i \chi_p^i + c_p^k \chi_p^k | V_{z,z_0}^a | c_p^i \chi_p^i + c_p^k \chi_p^k \rangle \\ &\approx [(c_p^i)^2 + c_p^i c_p^k \langle p^i | p^k \rangle] \langle p^i | V_{z,z_0}^a | p^i \rangle \\ &\quad + [(c_p^k)^2 + c_p^i c_p^k \langle p^i | p^k \rangle] \langle p^k | V_{z,z_0}^a | p^k \rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Die Werte der Integrale (6) faßt Tab. 7 zusammen. Es werden die Ergebnisse der Zeta-Funktionenentwicklung benutzt bis auf $\langle 2p_0 | V_{zz} | 2p_0 \rangle$. Im Anhang wird näher begründet, daß für dieses Integral der Wert der Separationsnäherung als der rich-

²⁶ M. P. BARNETT u. C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc., Lond. A **243**, 221 [1951].

²⁷ E. ISHIGURO, S. YUASA, M. SAKAMOTO u. T. ARAI, Nat. Sci. Rep. Ochanomizu Univ. Tokyo **5**, 33 [1954].

²⁸ C. A. COULSON, Proc. Camb. Phil. Soc. **33**, 104 [1937].

²⁹ Y. KATO, J. Chem. Phys. **34**, 619 [1961].

	$\langle n l m V_{zz} n l m \rangle$				$\langle n l m V_{xx} n l m \rangle$	
	Entwickl.	Pkt.-Idg.	MULLIKEN	Separation	B	C
Anhang	B	C	D	E	B	C
$n l m, n' l' m'$						
3 d 0, 2 p 0	0,19491	0,073	0,126	0,132		
3 d 1, 2 p 1	0,00352	0,003			0,00110	0,0032
4 s, 2 p 0	0,01941	0,038	0 011	0 029		
4 p 0, 2 p 0	0,03632	0,022	0,016	0,033		
4 p 1, 2 p 1	0,00298	0,004			0,00108	0,0003
$n' l' m', n' l' m'$						
2 p 0, 2 p 0	0,0476	0,0573		0,087		
2 p 1, 2 p 1	0,0247	0,0268			-0,0106	-0,0128

Tab. 7. Zweizentrenbeiträge zum Feldgradienten am Co-Kern zwischen Co und C.

tigste anzusehen ist. Mit den Koeffizientenprodukten der Tab. 6 ist dann der Überlappingsbeitrag zusammengesetzt aus:

$s^a p^b$	$\langle s^a V_{z(z_0)}^a 2p_{z_0}' \rangle$	$N(j)$	$2 \cdot N(j) c_{js}^a c_{jp}^b \langle s^a V_{z(z_0)}^a p^b \rangle$
3 d ± 1 , e _{1g}	0,06508 at. E.	4	0,3835 at. E.
3 d ± 2 , e _{2g}	0,02367	4	0,1761
4 s, a _{1g}	0,00786	2	0,0251
4 p 0, a _{2u}	0,01120	2	0,0369
4 p ± 1 , e _{1u}	0,00962	4	0,0505

$$\sum_{j,s,p} N(j) c_{js}^a c_{jp}^b \langle s^a | V_{z(z_0)}^a | p^b \rangle = 0,6721 \text{ at. E.}$$

Nach der Berechnung von $\langle 2p_{z_0}' | V_{z(z_0)}^a | 2p_{z_0}' \rangle$ ist mit der Vereinfachung (9) der Ligandenelektronenbeitrag

$$\begin{aligned} \sum_{j,p} N(j) (c_{jp}^b)^2 \langle p^b | V_{z(z_0)}^a | p^b \rangle \\ \approx \langle 2p_{z_0}' | V_{z(z_0)}^a | 2p_{z_0}' \rangle \sum_{j,p} N(j) (c_{jp}^b)^2 \\ = 0,033 \cdot 8,294 = 0,2737 \text{ at. E.} \end{aligned}$$

Damit besteht der elektronische Feldgradient $e q_{el}$ aus den folgenden Teilen

Co-Valenzelektronen	3,154 at. E.
Überlappungsbereich	-0,672
Ligandenelektronen	-0,274

$$e q_{el} = 2,208 \text{ at. E.},$$

und für den gesamten Feldgradienten $e q$ am Co-Kern in $(CoCp_2)^+$ ergibt sich theoretisch

$$\begin{aligned} e q_{el} &= 2,208 \text{ at. E.} \\ 10 C^+-Ionen &= 0,159 \end{aligned}$$

$$e q = 2,367 \text{ at. E.}$$

Für $FeCp_2$ mit Fe_B -Konfiguration ist gemäß Teil I (s. Anm. ¹²) einzusetzen:

$$Fe 3d^{6,05} \quad \langle r^{-3} \rangle_{3d} = 5,05 \text{ at. E.},$$

$$Fe 3d^{6,05} 4p^{2,64} \quad \langle r^{-3} \rangle_{4p} = 1,34.$$

Die Doppel-Z-Form für $R_{3d}(r)$ und die äußere Schleife von $R_{4p}(r)$ (s. Tab. 3) würden dagegen nur

$$\langle r^{-3} \rangle_{3d} = 4,73 \text{ at. E.},$$

$$\langle r^{-3} \rangle_{4p} = 0,051$$

liefern. Mit den Koeffizienten der Tab. 6 ist dann der Fe-Valenzelektronenbeitrag zum elektronischen Feldgradienten, wenn der erste und zweite Summand den 3d- bzw. 4p-Teil wiedergeben:

$$\begin{aligned} \sum_{j,s} N(j) (c_{js}^a)^2 \langle s^a | V_{z(z_0)}^a | s^a \rangle \\ = - (2,340 + 0,095) \text{ at. E.} = -2,435 \text{ at. E.} \end{aligned}$$

Für die Zweizentrenbeiträge werden nach den Näherungsergebnissen in Anhang C und D Anpassungsfaktoren für die in $(CoCp_2)^+$ entsprechend auftretenden Terme ermittelt. Diese Abschätzung ergibt:

$s^a p^b$	$2 \cdot N(j) c_{js}^a c_{jp}^b \langle s^a V_{z(z_0)}^a p^b \rangle$
3 d ± 1 , e _{1g}	0,46 at. E.
3 d ± 2 , e _{2g}	0,21
4 s, a _{1g}	0,03
4 p 0, a _{2u}	0,00
4 p ± 1 , e _{1u}	0,05

$$\sum_{j,s,p} N(j) c_{js}^a c_{jp}^b \langle s^a | V_{z(z_0)}^a | p^b \rangle = 0,75 \text{ at. E.}$$

und

$$\sum_{j,p} N(j) (c_{jp}^b)^2 \langle p^b | V_{z(z_0)}^a | p^b \rangle = 0,27 \text{ at. E.}$$

Damit entsteht in FeCp_2 der theoretische Feldgradient $e q$:

$$e q_{\text{el}} = 1,41 \text{ at. E.}$$

$$10 \text{ C}^+\text{-Ionen} = 0,17$$

$$e q = 1,58 \text{ at. E.}$$

VII. Experimentelle Werte der Feldgradienten

An $(\text{CoCp}_2)\text{ClO}_4$ wurde von VOITLÄNDER, LONGINO, KLOCKE und THIEME³⁰ die Quadrupolkopplungskonstante

$$e^2 q Q/h = 170 \text{ MHz}$$

und der Asymmetrieparameter $\eta = 0$ gemessen. In einem Atomstrahlresonanzversuch erhielten v. EHRENSTEIN, KOPFERMANN und PENSELIN³¹ für den Co I $3d^7 4s^2 a^4 F_{9/2}$ -Zustand die Quadrupolkopplungskonstante

$$e^2 q_{JJ} Q/h = 139,63 \text{ MHz.}$$

Die Störungsrechnung erster Ordnung ergab nur eine geringe Interkonfigurationsstörung, so daß für q_{JJ}

$${}^4F_{9/2} \quad q_{JJ} = -\frac{2}{7} \langle r^{-3} \rangle_{3d}$$

gesetzt werden darf. Aus der Tab. 1 von Teil I¹² liest man ab:

$$\text{Co III } 3d^7 \quad {}^4F \langle r^{-3} \rangle_{3d} = 6,035 \text{ at. E.}$$

Das elektrische Quadrupolmoment des Co-Kerns ist dann

$$Q = 0,343 \text{ b}^{32},$$

so daß der experimentelle Feldgradient am Co-Kern in $(\text{CoCp}_2)^+$

$$e q = 2,11 \text{ at. E.}$$

wird.

Die Resonanzabsorption der 14,4 keV γ -Linie von $\text{Fe}^{57\text{m}}$ ergab in FeCp_2 nach KIENLE, ZAHN und EICHER³³ die Quadrupolwechselwirkungsenergie

$$\begin{aligned} W_M &= \frac{e^2 q Q}{4 I(2I-1)} [3M^2 - I(I+1)] \\ &= 5,6 \cdot 10^{-8} \text{ eV.} \end{aligned}$$

Der Kernspin von $\text{Fe}^{57\text{m}}$ ist $I = 3/2$, seine Projektion $|M| = 3/2$, so daß $W_M = \frac{1}{4} e^2 q Q$ ist. Mit dem Quadrupolmoment $Q = 0,18 \text{ b}^{34}$ ist als experimenteller Feldgradient am Fe-Kern in FeCp_2

$$e q = 1,25 \text{ at. E.}$$

anzunehmen.

VIII. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde als Grundlage einer theoretischen Berechnung des Feldgradienten in FeCp_2 und $(\text{CoCp}_2)^+$ das SCF-LCAO-MO-Modell der Moleküle angenommen. Eine selbstkonsistente Populationsanalyse bestimmte die jeweilige AO-Basis, deren wesentliche Radialfunktionen, nämlich die der Zentralatome, Ergebnisse eines nicht-relativistischen, analytischen HF-Formalismus sind. Dieser HF-Standpunkt wird bei der Berechnung von Observablen, was zunächst die atomaren Systeme betrifft, hauptsächlich wegen seiner Vernachlässigung relativistischer Effekte kritisch, wie z. B. BLUME und WATSON³⁵ an den Spin-Bahnkopplungsparametern ζ_{4p} feststellten. Die Berechnung der relativistischen und Korrelationsenergien gestattet hier erste Einblicke (CLEMENTI³⁶, an dieser Stelle auch weitere Hinweise). Wie sich diese Energien schließlich in Molekülen auswirken, wird in der nächsten Zeit an einfachen Beispielen bekannt werden³⁶. Die Einführung von Konfigurationswechselwirkung hatte z. B. auf den Feldgradienten am O-Kern in CO nur geringen Einfluß²³. Daneben sind aber auch die Möglichkeiten bei der Modifikation der Basis-Radialfunktionen, etwa bis zur Aufhebung der radialen Entartung von $n l m$ -Orbitals, noch nicht erschöpft³⁷.

Daß in $(\text{CoCp}_2)^+$ und FeCp_2 der theoretische Feldgradient zu hoch ausfällt, nämlich um 12 bzw. 26%, kann, wenn man für FeCp_2 die Unsicherheit in den AO-Koeffizienten berücksichtigt, als systematische Abweichung angesehen werden und damit auch ein

³⁰ J. VOITLÄNDER u. R. LONGINO, Naturwiss. **46**, 664 [1959]. — J. VOITLÄNDER, H. KLOCKE, R. LONGINO u. H. THIEME, Naturwiss. **49**, 491 [1962].

³¹ D. v. EHRENSTEIN, H. KOPFERMANN u. S. PENSELIN, Z. Phys. **159**, 230 [1960].

³² Im Gegensatz zu v. EHRENSTEIN, KOPFERMANN und PENSELIN³¹, die $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ aus dem Spin-Bahnkopplungsparameter ζ_{3d} und $(Z-\sigma)$ mit $\sigma=9,7$ bestimmten und dann $Q=0,4 \text{ b}$ erhielten.

³³ P. KIENLE, U. ZAHN u. H. EICHER, Z. Phys. **166**, 221 [1962].

³⁴ S. DE BENEDETTI, L. G. LANG u. R. L. INGALLS, Phys. Rev. **123**, 1155 [1962]. — L. G. LANG, S. DE BENEDETTI u. R. L. INGALLS

in: D. M. J. COMPTON u. A. H. SCHOEN (ed.): The MÖSSBAUER Effect, John Wiley, New York und London 1962, S. 168. — H. EICHER, Z. Phys. **171**, 582 [1963].

³⁵ M. BLUME u. R. E. WATSON, Proc. Roy. Soc., Lond. A **271**, 565 [1963].

³⁶ E. CLEMENTI, J. Chem. Phys. **38**, 2248 [1963].

³⁷ Im „unrestricted“ HF-Formalismus wird diese Entartung aufgehoben, und WATSON und FREEMAN benutzen diesen Prozeß zur Berechnung von STERNHEIMER-Faktoren; R. E. WATSON u. A. J. FREEMAN, erscheint demnächst in Phys. Rev.

Hinweis auf Polarisierungen der Zentralatomrümpfe sein. Diese Möglichkeit soll in Teil III dieser Arbeit untersucht werden.

ANHANG

A. Berechnung der Koeffizienten für nicht-orthogonale Orbitals

Der Zusammenhang zwischen den OSO's \hat{z}_s^a und \hat{z}_p^b und den AO's χ_s^a bzw. χ_p^b ist mit $S = \langle \chi_s^a | \chi_p^b \rangle$

$$\begin{pmatrix} \hat{z}_s^a \\ \hat{z}_p^b \end{pmatrix} = \frac{1}{2\sqrt{1-S^2}} \begin{pmatrix} \sqrt{1+S} + \sqrt{1-S} & \sqrt{1-S} - \sqrt{1+S} \\ \sqrt{1-S} - \sqrt{1+S} & \sqrt{1+S} + \sqrt{1-S} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_s^a \\ \chi_p^b \end{pmatrix} \quad (\text{A } 1)$$

Für

$$\psi = (\hat{c}_s^a \hat{c}_p^b) \begin{pmatrix} \chi_s^a \\ \chi_p^b \end{pmatrix} = (c_s^a c_p^b) \begin{pmatrix} \chi_s^a \\ \chi_p^b \end{pmatrix} \quad (\text{A } 2)$$

ergibt sich dann

$$\begin{aligned} c_s^a &= \frac{1}{2\sqrt{1-S^2}} \left[\hat{c}_s^a (\sqrt{1+S} + \sqrt{1-S}) \right. \\ &\quad \left. + \hat{c}_p^b (\sqrt{1-S} - \sqrt{1+S}) \right], \\ c_p^b &= \frac{1}{2\sqrt{1-S^2}} \left[\hat{c}_s^a (\sqrt{1-S} - \sqrt{1+S}) \right. \\ &\quad \left. + \hat{c}_p^b (\sqrt{1+S} + \sqrt{1-S}) \right]. \end{aligned}$$

In Abschnitt II wurde $(\hat{c}_s^a)^2$ als „atomare Population“ $N(s^a)$ im MO (A 2) definiert³⁸. Da die Umkehrung von (A 1)

$$\begin{pmatrix} \chi_s^a \\ \chi_p^b \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{1+S} + \sqrt{1-S} & \sqrt{1-S} - \sqrt{1+S} \\ \sqrt{1-S} - \sqrt{1+S} & \sqrt{1+S} + \sqrt{1-S} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{z}_s^a \\ \hat{z}_p^b \end{pmatrix} \quad (\text{A } 3)$$

lautet, ist gemäß (A 2)

$$\begin{aligned} \hat{c}_s^a &= \frac{1}{2} \left[c_s^a (\sqrt{1+S} + \sqrt{1-S}) + c_p^b (\sqrt{1-S} - \sqrt{1+S}) \right], \\ \hat{c}_p^b &= \frac{1}{2} \left[c_s^a (\sqrt{1-S} - \sqrt{1+S}) + c_p^b (\sqrt{1+S} + \sqrt{1-S}) \right]. \end{aligned}$$

Die „atomare Population“ von s^a ist jetzt

$$\begin{aligned} N(s^a) &\equiv (\hat{c}_s^a)^2 = \frac{1 + \sqrt{1-S^2}}{2} (c_s^a)^2 \\ &\quad + c_s^a c_p^b S + \frac{1 - \sqrt{1-S^2}}{2} (c_p^b)^2, \end{aligned} \quad (\text{A } 4)$$

was mit MULLIKENS Definition⁹

$$N(s^a) = (c_s^a)^2 + c_s^a c_p^b S$$

nur für verschwindendes S übereinstimmt. Verschiedene Definitionsänderungen erläutert PAOLINI³⁹. Sie rühren von den unterschiedlichen Zuordnungen der

„Überlappungspopulation“ her. Abgesehen von

$$N(s^a) + N(p^b) = (c_s^a)^2 + (c_p^b)^2 + 2 c_s^a c_p^b S$$

ist die wesentliche Bestimmungsgleichung

$$N(s^a) - N(s^b) = ?$$

Während MULLIKEN⁹

$$N(s^a) - N(p^b) = (c_s^a)^2 - (c_p^b)^2$$

setzt, bestimmt LÖWDIN⁴⁰

$$N(s^a) - N(p^b) = [(c_s^a)^2 - (c_p^b)^2] \sqrt{1-S^2}. \quad (\text{A } 5)$$

Zu eben dieser Gleichung gelangt man mit der Definition

$$N(s^a) \equiv (\hat{c}_s^a)^2; \quad N(p^b) \equiv (\hat{c}_p^b)^2,$$

wenn man $N(s^a)$ gemäß (A 4) und analog $N(p^b)$ auf der linken Seite von (A 5) einsetzt.

B. Zur analytischen Berechnung der Zweizentrenintegrale

Beispiel: $q_{zz}^{3d0,2p0}, q_{zz}^{3d1,2p1}, q_{xx}^{3d1,2p1}$.

Nach Ausführung der Winkelintegrationen²⁶ ist das zu diesen Integralen gehörige System der Basisintegrale

$$\begin{aligned} P_{\nu, \lambda+1/2}(\kappa, \tau) &= \int_0^\infty e^{-\kappa t} t^{\lambda+1/2} p_\nu(1, t; \tau) dt \\ \lambda &= 0 \quad \nu = 0, 2, 4. \\ \lambda &= 1 \quad \nu = 1, 3, 5. \end{aligned}$$

Aus den Tabellen²⁷ dieser Integrale sind Interpolationen nur mit geringer Genauigkeit möglich, so daß Einzelberechnungen erforderlich sind. Das analytische Verfahren geht aus von

$$\begin{aligned} P'_{\lambda+1/2, \nu+1/2}(\kappa, \tau) &\equiv \int_0^\tau e^{-\kappa t} t^{\lambda+1/2} I'_{\nu+1/2}(t) dt; \\ I'_{\nu+1/2}(t) &\equiv \sqrt{2\pi} I_{\nu+1/2}(t), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S'_{\lambda+1/2, \nu+1/2}(\kappa, \tau) &\equiv \int_\tau^\infty e^{-\kappa t} t^{\lambda+1/2} K'_{\nu+1/2}(t) dt; \\ K'_{\nu+1/2}(t) &\equiv \sqrt{\frac{2}{\pi}} K_{\nu+1/2}(t). \end{aligned}$$

Dann ist nämlich

$$\begin{aligned} P_{\nu, \lambda+1/2}(\kappa, \tau) &= \frac{\tau}{2(2\nu+1)} [K'_{\nu-1/2}(\tau) P'_{\lambda+3/2, \nu-1/2}(\kappa, \tau) \\ &\quad - K'_{\nu+3/2}(\tau) P'_{\lambda+3/2, \nu+3/2}(\kappa, \tau) \\ &\quad + I'_{\nu-1/2}(\tau) S'_{\lambda+3/2, \nu-1/2}(\kappa, \tau) \\ &\quad - I'_{\nu+3/2}(\tau) S'_{\lambda+3/2, \nu+3/2}(\kappa, \tau)]. \end{aligned}$$

³⁸ Die Besetzungszahl des MO soll hier und im folgenden eins sein.

³⁹ L. PAOLINI, J. Chem. Phys. **30**, 1045 [1959].

⁴⁰ P. O. LÖWDIN, J. Chem. Phys. **18**, 365 [1950].

Bei der Berechnung der $K'_{\nu+1/2}(\tau)$ und $I'_{\nu+1/2}(\tau)$ ^{26, 27} ist in den Ordnungen $(\nu+1/2)$ immer so fortzuschreiten, daß keine Subtraktionseffekte²⁶ auftreten können. Für die P' und S' besteht das Indexnetz der Abb. 7. Für den unteren und oberen Rand berechnet man sie ana-

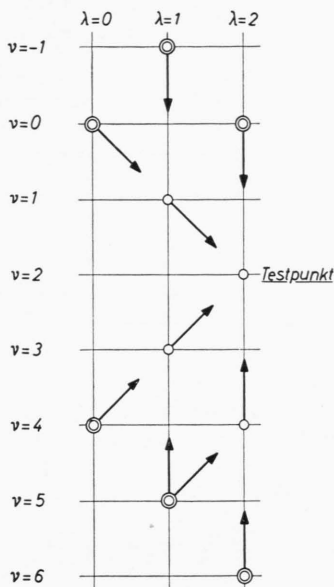


Abb. 7. Indexnetz der Hilfsintegrale $P'_{\lambda+1/2, \nu+1/2}(\chi, \tau)$ und $S'_{\lambda+1/2, \nu+1/2}(\chi, \tau)$.

lytisch mit unvollständigen I' -Funktionen und verallgemeinerten Exponentialintegralen^{26, 27, 41}. Zum Innern des Netzes schreitet man gemäß

$$P'_{\lambda+1/2, \nu+1/2}(\chi, \tau) = P'_{\lambda+1/2, \nu-3/2}(\chi, \tau) - (2\nu-1) P'_{\lambda-1/2, \nu-1/2}(\chi, \tau)$$

und

$$S'_{\lambda+1/2, \nu+1/2}(\chi, \tau) = S'_{\lambda+1/2, \nu-3/2}(\chi, \tau) + (2\nu-1) S'_{\lambda-1/2, \nu-1/2}(\chi, \tau)$$

vor, wobei man die Güte aller Werte sehr gut an dem Maß prüfen kann, in dem die beiden Endwerte für den Mittelpunkt (hier $\nu=2, \lambda=2$) übereinstimmen.

Nach dem gleichen Prinzip werden die Basisintegrale von $q^{4s, 2p0}, q^{4p0, 2p0}, q^{4p1, 2p1}, q^{2p0, 2p0}$ und $q^{2p1, 2p1}$ berechnet. Im Fall $q^{2p0, 2p0}$ werden nach der Zusammensetzung der Basisintegrale $P_{\nu, \lambda+1/2}(\chi, \tau)$ solche Terme

gleicher Größenordnung voneinander subtrahiert, daß das Ergebnis um mehrere Zehnerpotenzen kleiner ausfällt als diese. Auch die numerische Integration würde kein verlässliches Ergebnis liefern, da die Integranden für große t nur langsam konvergieren.

Zur Prüfung werden die Approximationsverfahren von Anhang C und D⁴² und Anhang E angewendet.

C. Die Punktladungsnaherung

Auf die vorliegenden Zweizentrenprobleme mit dem Operator

$$V_{zz}^a = (3 \cos^2 \Theta_a - 1)/r_a^3$$

angewendet, soll gelten⁴³: Wenn $(R_a^{sp}, \Theta_a^{sp})$ der Schwerpunkt der Überlappungsverteilung $\chi_a^s \chi_b^p$ ist, wird

$$\langle s^a | V_{zz}^a | p^b \rangle \approx \frac{3 \cos^2 \Theta_a^{sp} - 1}{(R_a^{sp})^3} \langle s^a | p^b \rangle.$$

Mit den Überlappungsintegralen der Tab. 4 und den Schwerpunkten in Abb. 4 und 5 ergibt sich für $(\text{CoCp}_2)^+$:

$s^a p^b$	R_a^{sp}	$\frac{2 \langle s^a p^b \rangle}{(R_a^{sp})^3}$
3 d0, 2 p0	1,25 a_0	$7,3 \cdot 10^{-2}$ at. E.
4 s, 2 p0	2,40	$3,8 \cdot 10^{-2}$
4 p0, 2 p0	2,80	$2,2 \cdot 10^{-2}$

V_{zz} gewichtet Ladungsverteilungen besonders stark nach Achsennähe (Θ_a klein) und Kernabstand (r_a klein). Aus dem zweiten Grund fällt die Näherung für 3d0, 2p0 und 4p0, 2p0 zu klein aus, aus dem ersten dagegen die für 4s, 2p0 zu groß, da die diffusere 4s, 2p0-Überlappung durch die Punktnäherung zu stark in Achsennähe gebracht wird.

Für π -Überlappungen werden die Schwerpunkte grob nach Abb. 8 geschätzt:

Die q_{zz} sind größenordnungsmäßig richtig geschätzt, jedoch zeigen die q_{xx} die starke Θ_a -Abhängigkeit der Approximation.

Für Integrale mit den C-2p-Funktionen erhält man die recht guten Approximationen:

	$(\text{CoCp}_2)^+$	FeCp_2
$\langle \chi_{2p0}^p V_{zz}^a \chi_{2p0}^b \rangle$	$5,73 \cdot 10^{-2}$	$6,58 \cdot 10^{-2}$ at. E.
$\langle \chi_{2p1}^b V_{zz}^a \chi_{2p1}^b \rangle$	$2,68 \cdot 10^{-2}$	$2,59 \cdot 10^{-2}$
$\langle \chi_{2p1}^b V_{xx}^a \chi_{2p1}^b \rangle$	$-1,28 \cdot 10^{-2}$	$-1,07 \cdot 10^{-2}$

$s^a p^b$	$\langle s^a V_{zz}^a p^b \rangle$		$\langle s^a V_{zz}^a p^b \rangle$	
	$(\text{CoCp}_2)^+$	FeCp_2	$(\text{CoCp}_2)^+$	FeCp_2
3 d 1, 2 p 1	$3,18 \cdot 10^{-3}$	$5,75 \cdot 10^{-3}$	$3,18 \cdot 10^{-3}$	$5,75 \cdot 10^{-3}$ at. E.
4 p 1, 2 p 1	$4,08 \cdot 10^{-3}$	$3,76 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$-2,5 \cdot 10^{-4}$

⁴¹ H. PREUSS, Integraltafeln zur Quantenchemie, I–IV, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956/60, Bd. IV, S. 10.

⁴² Eine zusammenfassende Diskussion dieser Verfahren gibt PREUSS⁴¹, Bd. IV, S. 33 ff.

⁴³ J. F. MULLIGAN, J. Chem. Phys. **19**, 347 [1951]. — F. O. ELLISON, J. Chem. Phys. **23**, 2358 [1954].

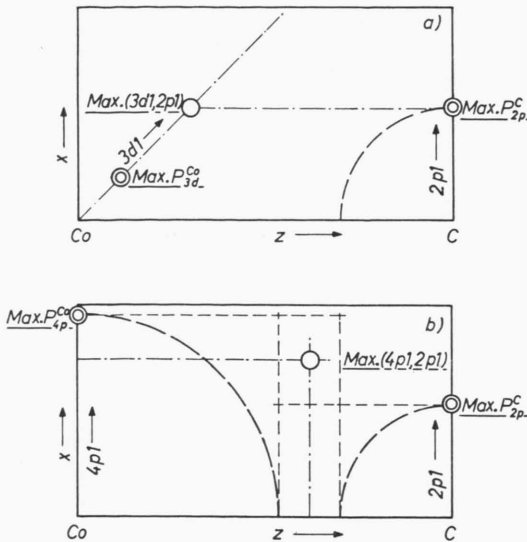


Abb. 8. Schätzung des Maximums einer π -Überlappung zwischen
a) einer 3d1- und einer 2p1-Funktion,
b) einer 4p1- und einer 2p1-Funktion.

Das Ergebnis der Punktladungsnäherung für

$$\langle \chi_{2p0}^b | V_{zz}^a | \chi_{2p0}^b \rangle$$

ist größer als das der Entwicklung nach Zeta-Funktionen, stellt aber eine sicher zu kleine Abschätzung dar, was aus den Näherungsergebnissen für 3d0, 2p0 und 4p0, 2p0 und besonders aus der nicht beachteten 2p-Elektronendichte am Ort des Zentralatomkerns gefolgert werden kann. Damit wird das Entwicklungsergebnis fragwürdig.

D. Die Mulliken-Näherung

Die von MULLIKEN⁴⁴ angegebene Aufspaltung eines Mehrzentrenintegrals lautet für Zweizentrenintegrale mit V_{zz}^a :

$$\langle s^a | V_{zz}^a | p^b \rangle \approx \frac{1}{2} \langle s^a | p^b \rangle \cdot [\langle s^a | V_{zz}^a | s^a \rangle + \langle p^b | V_{zz}^a | p^b \rangle].$$

Wenn man beachtet, daß hier die in $\langle s^a | V_{zz}^a | s^a \rangle$ auftretenden $\langle r^{-3} \rangle_s$ über die Radialfunktionen der Tab. 3 zu bilden sind, ergibt sich mit den Überlappingsintegralen der Tab. 4:

$s^a p^b$	$\langle s^a V_{zz}^a p^b \rangle$		$\langle s^a V_{xx}^a p^b \rangle$	
	(CoCp ₂) ⁺	FeCp ₂	(CoCp ₂) ⁺	FeCp ₂
3 d 0, 2 p 0	$1,26 \cdot 10^{-1}$	$1,51 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$4,35 \cdot 10^{-2}$
3 d 1, 2 p 1	$3,11 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$		
4 s, 2 p 0	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$		
4 p 0, 2 p 0	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
4 p 1, 2 p 1	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$		

Das größenordnungsmäßig wesentlichste Ergebnis, $\langle \chi_{3d0}^a | V_{zz}^a | \chi_{2p0}^b \rangle$, wird vergleichsweise gut wiedergegeben, weil χ_{3d0} (s. Abb. 4) die Überlappingsverteilung tatsächlich so stark bestimmt, daß sich eine Hauptbedingung der MULLIKEN-Näherung, nämlich

$$\langle s^a | V_{zz}^a | s^a \rangle \gg \langle s^a | V_{zz}^a | p^b \rangle,$$

günstig auswirkt. Die anderen Ergebnisse sind deswegen schlechter, weil teils diese Bedingung nicht erfüllt ist, teils gerade bei den π -Symmetrien die Θ_a -Abhängigkeit des Operators mit falschem Gewicht berücksichtigt wird.

E. Die Approximation durch Separation

Da die wesentlichsten Zweizentrenbeiträge zum Feldgradienten von Verteilungen mit σ -Symmetrie bezüglich der Verbindungsachse der beiden Zentren herrühren, wird für diese, hier am Beispiel

$$\langle \chi_{2p0}^b | V_{zz}^a | \chi_{2p0}^b \rangle = (N_{2p} N_1^0)^2 \cdot \int \frac{3 \cos^2 \Theta_a - 1}{r_a^3} r_b^2 e^{-2\beta r_b} \cos^2 \Theta_b d^3 r_a \quad (E 1)$$

eine Näherung durchgeführt, die zwei Eigenschaften haben soll:

1. Gute Wiedergabe des Maximums der Radialverteilung,
2. Schnell wachsende Genauigkeit für kleine Winkel Θ_a .

Angular- und Radialteil des Integrals (E 1) werden so separiert, daß bei festem Θ_a

$$\begin{aligned} & (3 \cos^2 \Theta_a - 1) \sin \Theta_a \cdot \int_0^\infty \frac{1}{r_a^3} r_b^2 e^{-2\beta r_b} \cos^2 \Theta_b r_a^2 dr_a \\ & \approx (3 \cos^2 \Theta_a - 1) \sin \Theta_a \cos^2 \Theta_b' \\ & \cdot \int_0^\infty \frac{1}{r_a^3} r_b'^2 e^{-2\beta r_b'} r_a^2 dr_a \end{aligned}$$

ist. Dabei soll $r_b' = \varrho - r_a$ und Θ_b' so bestimmt sein, daß

$$r_{\max} \tan \Theta_b' = (\varrho - r_{\max}) \tan \Theta_a$$

ist (s. Abb. 9), wenn r_{\max} das Maximum der Radialverteilung $r_b R_{2p}(r_b)$ bezeichnet. In Abb. 10 ist für

⁴⁴ R. S. MULLIKEN, J. Chim. Phys. 46, 497 [1949].

$\Theta_a = 30^\circ$, $\varrho = 3,97 a_0$ und $\beta = 1,59$ dargestellt, über welche Verteilung (Kurve I) das Radialintegral zwischen $0 \leq r_a \leq \varrho$ ausgeführt werden müßte und welche Näherung die angegebene Separation (Kurve II) bedeutet.

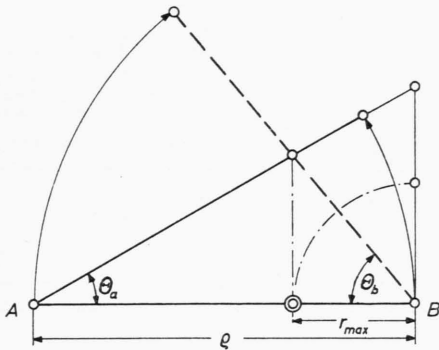


Abb. 9. Bestimmung von Θ_b' in der Separationsnäherung. In der Abbildung muß es Θ_b' statt Θ_b heißen.

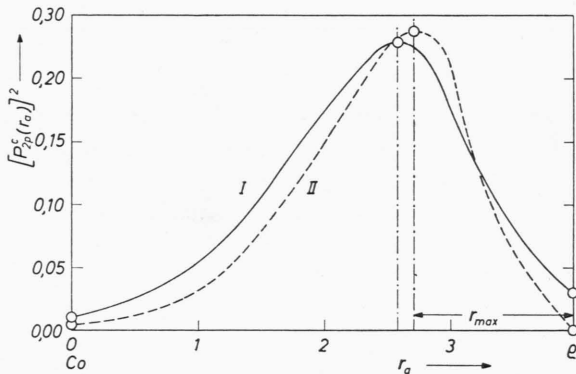


Abb. 10. Radialverteilung der C-2p-Funktion in der Richtung $\Theta_a = 30^\circ$ (I) und die Separationsnäherung (II).

Das Schlechterwerden der Näherung für größere Θ_a wirkt sich wegen des Angularanteils $(3 \cos^2 \Theta_a - 1)$ von V_{zz}^a nur sehr schwach aus, da der Operator zwischen $\Theta_a = 54,8^\circ$, wo er Null ist, und $\pi/2$ einen nur geringen Beitrag zum Feldgradienten erzeugt. Hinzukommt, daß für $0 \leq \Theta_a \leq 30^\circ$ im obigen Beispiel Θ_b' von 0 bis

50° läuft und damit bereits 75% der 2p0-Verteilung überstreicht.

Um Beiträge aus dem übrigen Raum zu erfassen, wird mit dem oben definierten Θ_b' und $r_b' = \varrho + r_a$ zwischen $0 \leq r_a \leq \varrho$ und $\pi/2 \leq \Theta_a \leq \pi$ integriert. Dabei kann günstigerweise der Term

$$\int_0^\tau \frac{e^{-t}}{t} dt \quad \text{mit dem schon oben auftretenden}$$

$$\int_0^\tau \frac{e^t}{t} dt \quad \text{zusammengefaßt und gemäß}$$

$$\text{Si}(\tau) = \frac{1}{2} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\int_{-\tau}^{-\varepsilon} \frac{e^t}{t} dt + \int_{\varepsilon}^{\tau} \frac{e^t}{t} dt \right) = \tau + \frac{\tau^3}{3! \cdot 3} + \frac{\tau^5}{5! \cdot 5} + \dots$$

behandelt werden. Über den Raumteil $\varrho \leq r_a \leq \infty$, $0 \leq \Theta_a \leq \pi/2$ integriert man mit $r_b' = r_a - \varrho$ und

$$r_{\max} \tan \Theta_b' = (\varrho + r_{\max}) \tan \Theta_a,$$

wobei schon mit $0^\circ \leq \Theta_a \leq 20^\circ$ etwa 80% der 2p0-Verteilung erfaßt sind.

Das Resultat $\langle \chi_{2p0}^b | V_{zz}^a | \chi_{2p0}^b \rangle$ fällt größer aus als das der Punktladungsnahe rung, was besonders auf die endliche 2p-Elektronendichte am Co-Kern zurückzuführen ist. Gerade wegen der guten Darstellungsmöglichkeit dieses Sachverhalts wird hier das Ergebnis der Separationsnäherung als das richtigste betrachtet. Im Fall der Integrale über Überlappungsverteilungen mit σ -Symmetrie reicht die Integration über $0 \leq r_a \leq \varrho$ und $0^\circ \leq \Theta_a \leq \pi/2$ aus. Je schärfer die Ladungen um die z-Achse gebündelt sind, um so besser fällt das Ergebnis aus [(3d0, 2p0) und (4p0, 2p0) in Tab. 7].

Dem Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts, Herrn Prof. Dr. G. M. SCHWAB, danken wir für die Ermöglichung dieser Arbeit und das Interesse, das er ihr entgegenbringt. Wertvolle Hinweise für die Berechnung der Zweizentrenintegrale und die Anwendung von Näherungsverfahren gab uns Herr Dr. H. PREUSS. Herrn Dr. R. E. WATSON sind wir dankbar für die Übersendung eines Vorabdrucks der Arbeiten über STERNHEIMER-Faktoren.