

# 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. Naturforsch. **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

ROOHAANS<sup>1</sup> SCF-LCAO-MO-Verfahren ist von YAMAZAKI<sup>2</sup> und DAHL und BALLHAUSEN<sup>3</sup> auf  $\text{FeCp}_2$  ( $\text{Cp} \triangleq \text{Cyclopentadienylring } \text{C}_5\text{H}_5$ ) und von SHUSTOROVICH und DYATKINA<sup>4</sup> auf  $\text{FeCp}_2$  und  $(\text{CoCp}_2)^+$  angewendet worden. Ergebnisse der beiden letztgenannten Arbeiten<sup>3, 4</sup> sind die Grundlage der folgenden Rechnungen.

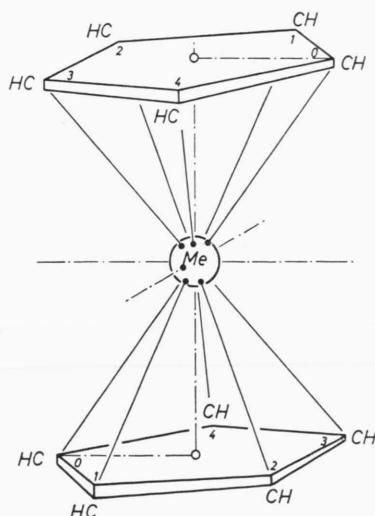


Abb. 1. Modell von  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  und  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ .

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

<sup>1</sup> C. C. J. ROOHAAN, Revs. Modern Phys. **23**, 69 [1951].

<sup>2</sup> M. YAMAZAKI, J. Chem. Phys. **24**, 1260 [1956].

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):

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

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

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

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

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

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

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

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



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 digitized 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.

zusammengefaßt. Wie die „closed-shell“-Konfiguration mit den  $2 \times 9$  Elektronen aufgebaut ist, zeigt Tab. 1. Dort ist die Symmetriegruppe jedes bindenden MO  $\psi_j$ , 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 ZENER<sup>5</sup> verwendet. Bei SHUSTOROVICH und DYATKINA<sup>4</sup> sind die Metall-STO's nach den SLATER-Regeln<sup>6</sup> bestimmt worden. Ein analytisches HARTREE-FOCK-Verfahren (HF) liefert dagegen für die Metall-3d- und 4s-Orbitals wesentlich kontrahiertere Radialfunktionen (WATSON<sup>7, 8</sup>). DAHL und BALLHAUSEN benutzten diese Ergebnisse für Fe I 3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>, 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-Orbitals wurde die gleiche Radialverteilung wie für 4s gewählt.

## II. Populationsanalyse der Moleküle

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

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

so daß in einem MO  $\psi_j$  mit der Besetzungszahl  $N(j)$  die „atomare Population“<sup>9</sup> des Orbitals  $s^a$

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

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  $\text{FeCp}_2$  und  $(\text{CoCp}_2)^+$  die Werte der Tab. 2,

<sup>5</sup> C. ZENER, Phys. Rev. **36**, 51 [1930].

<sup>6</sup> J. C. SLATER, Phys. Rev. **36**, 57 [1930].

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

j	s <sup>a</sup>	N(j, s <sup>a</sup> )		
		FeCp <sub>2</sub> <sup>4</sup>	(CoCp <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> <sup>4</sup>	FeCp <sub>2</sub> <sup>3</sup>
a <sub>1g</sub>	4s	0,480	0,768	0,802
a <sub>2u</sub>	4p0	0,020	0,336	0,444
e <sub>1u</sub>	4p $\pm$ 1	1,392	1,638	1,396
a' <sub>1g</sub>	3d0	2	2	2
e <sub>1g</sub>	3d $\pm$ 1	0,548	0,776	0,824
e <sub>2g</sub>	3d $\pm$ 2	2,892	3,612	3,224
	<i>N</i> (3d)	5,440	6,388	6,048
	<i>N</i> (4s)	0,480	0,768	0,802
	<i>N</i> (4p)	1,394	1,974	1,840
	<i>N</i> (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  $\text{FeCp}_2$ <sup>4</sup> Fe 3d<sup>5,44</sup> 4s<sup>0,48</sup> 4p<sup>1,39</sup> Fe<sub>S</sub>

in  $(\text{CoCp}_2)^+$ <sup>4</sup> Co 3d<sup>6,39</sup> 4s<sup>0,77</sup> 4p<sup>1,98</sup> im Co<sub>S</sub>

in  $\text{FeCp}_2$ <sup>3</sup> Fe 3d<sup>6,05</sup> 4s<sup>0,80</sup> 4p<sup>1,84</sup> folgenden Fe<sub>B</sub>

und versuchsweise auch bezeichnet

in  $(\text{CoCp}_2)^+$  Co 3d<sup>6,05</sup> 4s<sup>0,80</sup> 4p<sup>1,84</sup> mit Co<sub>B</sub>

Fragen der Populationsanalyse wurden in einer zusammenfassenden Arbeit von MULLIKEN diskutiert<sup>10</sup>.

## 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 ( $\chi_i$ ) abhängig, und zwar einmal von den Symmetrieeigenschaften ( $n l m$ ) der ausgewählten AO's  $\chi_i$ , 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 sind<sup>10</sup>. 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 NIEUWPOORT<sup>11</sup>

<sup>8</sup> R. E. WATSON, Phys. Rev. **119**, 1960 [1960].

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

<sup>10</sup> R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **36**, 3428 [1962].

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

nach einem vereinfachten Variationsprozeß Radialfunktionen berechnet, die gerade für die Diskussion von Bindungsproblemen geeignet erscheinen. Von den 4s- und 4p-Funktionen werden nur die äußeren Bahnschleifen als wesentlich betrachtet<sup>11</sup>. Abb. 2 zeigt, wie für nicht ganzzahlige Konfigurationen  $Z_{nl}$ -Werte

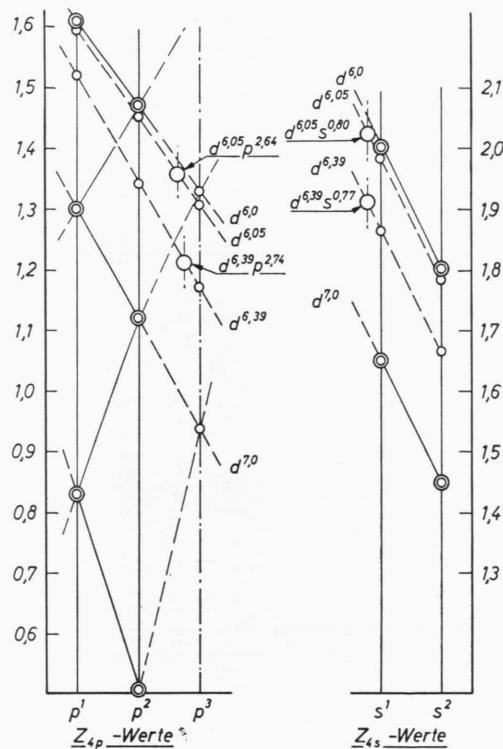


Abb. 2. Interpolation von  $Z_{nl}$ -Werten für effektive Konfigurationen von Co.

Werte interpoliert werden können. Die 4p-Funktionen werden nach der Beziehung

$$R_{4p}(3d^x 4s^y 4p^z) \approx R_{4p}(3d^x 4p^{y+z})$$

bestimmt, die im Teil I<sup>12</sup> der hier wiedergegebenen Arbeit angedeutet wurde. Im Fall der 3d-Funktionen wird zunächst mit den Doppel-Z-Formen für ganzzahlige Konfigurationen gerechnet, die RICHARDSON, NIEUWPOORT, POWELL und EDGE<sup>13</sup> durch Näherung an die WATSON-3d-Funktionen<sup>7</sup> erhielten, und erst zwischen den mit diesen Funktionen erhaltenen Observablen interpoliert. Alle wichtigen Größen enthält Tab. 3.

<sup>12</sup> B. HÖFFLINGER u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforsch. **18a**, 1065 [1963], voranstehend.

	$C_{3d}^{(1)}$	$Z_{3d}^{(1)}$	$C_{3d}^{(2)}$	$Z_{3d}^{(2)}$
Fe 3 d <sup>5</sup>	0,5828	5,35	0,5428	2,40
3 d <sup>6</sup>	0,5661	5,35	0,5860	2,20
Co 3 d <sup>6</sup>	0,598	5,55	0,526	2,50
3 d <sup>7</sup>	0,582	5,55	0,565	2,30
Fe 3 d <sup>5,44</sup> 4 s <sup>0,48</sup> 4 p <sup>1,39</sup>			$Z_{4s}$	$Z_{4p}$
3 d <sup>6,05</sup> 4 s <sup>0,80</sup> 4 p <sup>1,84</sup>			1,9	0,97
Co 3 d <sup>6,39</sup> 4 s <sup>0,77</sup> 4 p <sup>1,98</sup>			1,6	1,29
3 d <sup>6,05</sup> 4 s <sup>0,80</sup> 4 p <sup>1,84</sup>			1,9	1,21
			2,0	1,35

Tab. 3. Radialfunktionen.

Die Basisfunktionen für Fe I 3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup> von SHUSTOROVICH und DYATKINA<sup>4</sup> und DAHL und BALLHAUSEN<sup>3</sup> sind von letzteren in graphischen Darstellungen verglichen worden: Die HF-Funktionen waren kontrahierter, vor allem fielen die 3d-Funktionen außerhalb des Maximums steiler ab als die Funktionen, die nach den SLATER-Regeln gewonnen waren. Gegenüber diesem Bild weist eine von der Populationsanalyse bestimmte Basis Unterschiede auf, die für die Fe-3d-Funktion gegenüber der von DAHL und BALLHAUSEN<sup>3</sup> nur gering, dagegen im Fall der 4s- und 4p-Funktionen wesentlich größer sind: Die neuen 4s-Funktionen sind kontrahierter, die 4p-Funktionen viel diffuser.

Mit dieser Basis sollte nun das Variationsverfahren neu durchgeführt werden. Die nach dem Erreichen der Selbstkonsistenz erhältliche Populationsanalyse würde sicher von der Ausgangsanalyse abweichen. Demgemäß müßte eine neue Basis konstruiert und durchvariiert werden. Es kann vermutet werden, daß schließlich auch eine Selbstkonsistenz der Populationsanalyse erreicht würde, was bedeutet würde, daß bei erneuter Variation die Elektronenverteilung im Molekül unverändert bliebe. Hier soll nur eine erste Abschätzung dieser Situation geben werden, indem mit den Radialfunktionen der Tab. 3 die Überlappungsintegrale mit den Ringfunktionen berechnet werden.

#### IV. Überlappungsintegrale

Zur Berechnung der molekularen Überlappungsintegrale

$$\langle s^a | p^b \rangle$$

in  $FeCp_2$  und  $(CoCp_2)^+$  müssen zunächst die Zentralatom-AO's und die C-2p-Orbitals auf die Ver-

<sup>13</sup> J. W. RICHARDSON, W. C. NIEUWPOORT, R. R. POWELL u. W. F. EDGE, J. Chem. Phys. **36**, 1057 [1962].

bindungsachsen  $\text{Fe}-\text{C}$  bzw.  $\text{Co}-\text{C}$  transformiert werden (Abb. 3)<sup>14, 15</sup>. Aus den Tabellen<sup>16</sup> liest man dann für die Zentralatom-Funktionen der Tab. 3 und die Molekülabmessungen

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

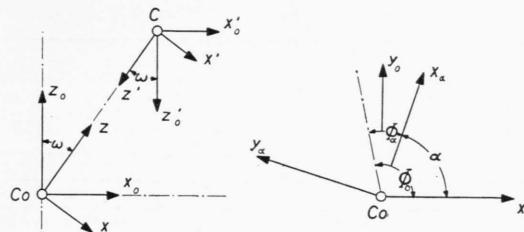


Abb. 3. Koordinatentransformation.

z. B. die einfachen Überlappungsintegrale der Tab. 4 ab<sup>20</sup>. Die resultierenden Überlappungsintegrale<sup>14, 15</sup> mit Ringkorrektur<sup>14</sup> sind in Tab. 5 zusammengestellt. In der letzten Spalte sind die Ergebnisse von SHUSTOROVICH und DYATKINA<sup>4</sup> und DAHL und BALLHAUSEN<sup>3</sup> hinzugefügt.

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

Tab. 4. Zweizentrenüberlappungsintegrale.

Aus dem Vergleich werden folgende Schlüsse gezogen:

1.  $\langle 4\text{s} | \text{a}_{1g} \rangle$ : 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 BALLHAUSEN<sup>3</sup>, jedoch viel größer als die von SHUSTOROVICH und DYATKINA<sup>4</sup>.

2.  $\langle 4\text{p}_0 | \text{a}_{2u} \rangle$ : Hier treten die größten Unterschiede auf. Auffallend ist, daß für die  $\text{Fe}_{\text{B}}$ -Konfigu-

$\langle 4\text{s}   \text{a}_{1g} \rangle$	FeCp <sub>2</sub>	Fes	0,572	0,359 <sup>4</sup>
		Feb	0,548	0,527 <sup>3</sup>
	$(\text{CoCp}_2)^+$	Cos	0,534	0,443 <sup>4</sup>
		Cob	0,542	(0,527) <sup>3</sup>
$\langle 4\text{p}_0   \text{a}_{2u} \rangle$	FeCp <sub>2</sub>	Fes	0,172	0,063 <sup>4</sup>
		Feb	-0,094	0,236 <sup>3</sup>
	$(\text{CoCp}_2)^+$	Cos	0,142	0,209 <sup>4</sup>
		Cob	0,228	(0,236) <sup>3</sup>
$\langle 4\text{p} \pm 1   \text{e}_{1u} \rangle$	FeCp <sub>2</sub>	Fes	0,416	0,380 <sup>4</sup>
		Feb	0,335	0,468 <sup>3</sup>
	$(\text{CoCp}_2)^+$	Cos	0,388	0,409 <sup>4</sup>
		Cob	0,423	(0,468) <sup>3</sup>
$\langle 3\text{d}0   \text{a}_{1g} \rangle$			< 0,009	
$\langle 3\text{d} \pm 1   \text{e}_{1g} \rangle$	FeCp <sub>2</sub>	Fes	0,152	0,339 <sup>4</sup>
		Feb	0,173	0,148 <sup>3</sup>
	$(\text{CoCp}_2)^+$	Cos	0,122	0,276 <sup>4</sup>
		Cob	0,113	(0,148) <sup>3</sup>
$\langle 3\text{d} \pm 2   \text{e}_{2g} \rangle$	FeCp <sub>2</sub>	Fes	0,108	0,192 <sup>4</sup>
		Feb	0,125	0,079 <sup>3</sup>
	$(\text{CoCp}_2)^+$	Cos	0,082	0,140 <sup>4</sup>
		Cob	0,078	(0,079) <sup>3</sup>

Tab. 5. Resultierende Überlappungsintegrale.

ration der antibindende Charakter der  $\pi$ -Komponente der Orbitaltransformation<sup>14</sup> so stark ist, daß das resultierende Überlappungsintegral negativ wird. Gut ist die Übereinstimmung zwischen dem Wert für die Cob-Konfiguration und dem von DAHL und BALLHAUSEN<sup>3</sup>.

3.  $\langle 4\text{p} \pm 1 | \text{e}_{1u} \rangle$ : Die Ergebnisse für Fes und Cos sind einigermaßen konsistent mit denen von SHUSTOROVICH und DYATKINA<sup>4</sup>. Der Wert von DAHL und BALLHAUSEN<sup>3</sup> für FeCp<sub>2</sub> liegt wieder wesentlich höher, ist aber in der Nähe des Cob-Ergebnisses.

4.  $\langle 3\text{d}0 | \text{a}_{1g} \rangle$ : Die Überlappungsintegrale sind so klein, daß der Schluß auf nicht-bindenden Charakter des 3d0-AO naheliegt.

5.  $\langle 3\text{d} \pm 1 | \text{e}_{1g} \rangle$  und  $\langle 3\text{d} \pm 2 | \text{e}_{2g} \rangle$ : Die diffusen SLATER-Orbitals bei SHUSTOROVICH und DYATKINA<sup>4</sup> lassen sämtliche Überlappungsintegrale wesentlich größer ausfallen als die neuen Ergebnisse. Die Werte von DAHL und BALLHAUSEN<sup>3</sup> für FeCp<sub>2</sub> sind etwas kleiner als die für die Fe<sub>B</sub>-Konfiguration, aber in auffallender Übereinstimmung mit den Cos- und Cob-Ergebnissen.

Die Situation in  $(\text{CoCp}_2)^+$  mit Cob-Konfiguration ist somit, was die Überlappungsintegrale betrifft, in

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

<sup>15</sup> D. A. BROWN, J. Chem. Phys. **29**, 1086 [1958].

<sup>16</sup> 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].

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

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

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

<sup>20</sup> Nach den SLATER-Regeln<sup>6</sup> sind die 4s- und 4p-Funktionen der Tab. 3 SLATER-5s- bzw. -5p-Funktionen.

direkter Nähe der Ausgangssituation für  $\text{FeCp}_2$  von DAHL und BALLHAUSEN<sup>3</sup>. 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  $\text{Co}_B$ -Konfiguration bestimmten AO-Basis die selbstkonsistenten Koeffizienten ergeben wird, die DAHL und BALLHAUSEN<sup>3</sup> für  $\text{FeCp}_2$  erhielten. Damit wäre zugleich die angestrebte Selbstkonsistenz der Populationsanalyse erreicht. Im folgenden werden daher für  $(\text{CoCp}_2)^+$  die Koeffizienten von DAHL und BALLHAUSEN<sup>3</sup> benutzt. Sie sollen auch weiterhin für  $\text{FeCp}_2$  gelten, obwohl hier die Konsistenz nicht mehr so gut erscheint. In Abb. 4 sind die Radialfunktionen für  $(\text{CoCp}_2)^+$  dargestellt.

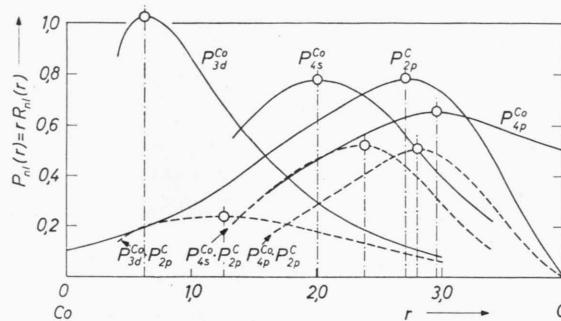


Abb. 4. Co- und C-Radialfunktionen in  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ .

## V. Nicht-orthogonale Orbitals

Ein MO  $\psi$ , aus OSO's  $\chi_s^a$  und  $\chi_p^b$  zusammengesetzt:

$$\psi = \hat{c}_s^a \chi_s^a + \hat{c}_p^b \chi_p^b$$

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

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

und die Koeffizienten sind durch die Aufhebung der Orthogonalisierung

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

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

In der Annahme, daß die Variationsrechnung an  $(\text{CoCp}_2)^+$  die OSO-Koeffizienten von DAHL und BALLHAUSEN<sup>3</sup> 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  $\text{FeCp}_2$  wird so vorgefahren, als ob durch Einsetzen der Überlappungsintegrale von DAHL und BALLHAUSEN<sup>3</sup> 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  $\text{FeCp}_2$  eine gewisse Unsicherheit. In Tab. 6 sind die „rein atomaren Populationen“ ( $c_s^a$ )<sup>2</sup> bzw. ( $c_p^b$ )<sup>2</sup> und die „Überlappungspopulationen“  $2 \cdot c_s^a c_p^b \langle s^a | p^b \rangle$  angegeben, wenn die betreffenden MO's mit je einem Elektron besetzt sind.

	$(\text{CoCp}_2)^+$	$\text{FeCp}_2$
$(c_s^a)^2$	4 s	0,214
	4 p0	0,142
	$4 p \pm 1$	0,173
	$3 d \pm 1$	0,164
	$3 d \pm 2$	0,779
	$a_{1g}$	0,450
	$a_{2u}$	0,713
	$e_{1u}$	0,571
	$e_{1g}$	0,756
	$e_{2g}$	0,165
$(c_p^b)^2$	$4 s, a_{1g}$	0,336
	$4 p0, a_{2u}$	0,145
	$4 p \pm 1, e_{1u}$	0,266
	$3 d \pm 1, e_{1g}$	0,080
	$3 d \pm 2, e_{2g}$	0,056
$2 \cdot c_s^a c_p^b \langle s^a   p^b \rangle$		0,100

Tab. 6. Einzelpopulationen.

## VI. Der Feldgradient

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

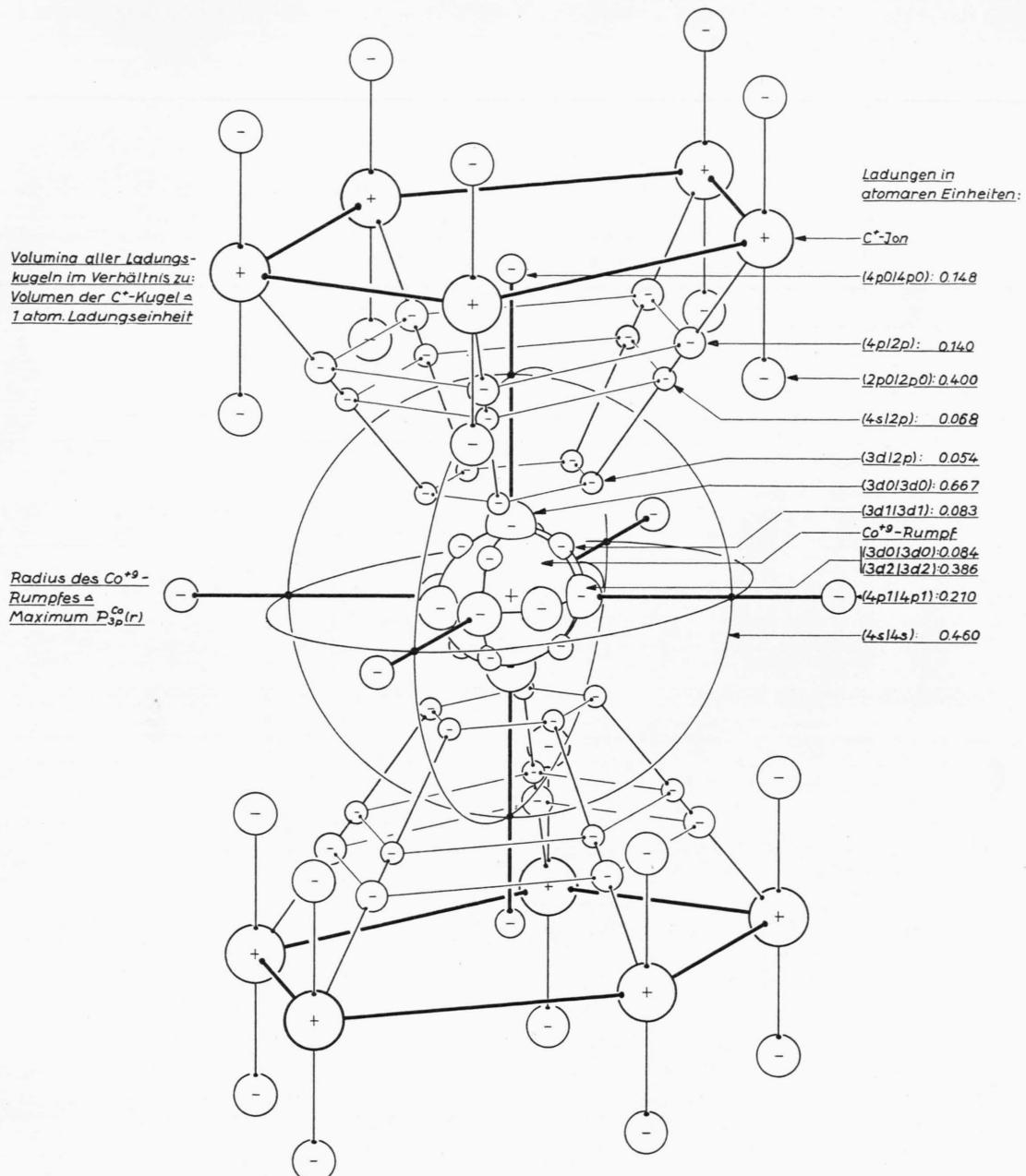
1. dem  $\text{Co}^{+9}$ -Rumpf, einschließlich der 3p-Elektronen. Er hat zunächst Kugelsymmetrie<sup>21</sup> und liefert keinen Beitrag zum Feldgradienten,

2. den 18 Elektronen in den MO's  $\psi_j$ ,
3. den 10 C<sup>+</sup>-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

$$e \mathbf{q} = -e \sum_j N(j) \int \psi_j V_{z_0 z_0}^a \psi_j d^3 \mathbf{r}_a + 10 e \frac{3 \cos^2 \omega - 1}{\varrho^3}, \quad (1)$$

<sup>21</sup> Bei einer genaueren Analyse müssen jedoch Rumpfpolarisierungen 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

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

gliedert sich gemäß

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

folgendermaßen auf:

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

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.

$$\begin{aligned} q^{3d0} &= \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle_{3d}, & q^{4p0} &= \frac{4}{5} \langle r^{-3} \rangle_{4p}, \\ q^{3d\pm 1} &= \frac{1}{2} q^{3d0}, & q^{4p\pm 1} &= -\frac{1}{2} q^{4p0}, \\ q^{3d\pm 2} &= -q^{3d0}, \end{aligned}$$

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 EDGE<sup>13</sup>, wie sie Tab. 3 wiedergibt, die genauen mehrkomponentigen HF-Funktionen von WATSON<sup>7</sup> eingesetzt werden. Diesbezügliche  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ -Werte enthält Tab. 1 im Teil I<sup>12</sup> der hier wieder-

gegebenen Arbeit. Für die Co<sub>B</sub>-Konfiguration ergibt sich

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

Dagegen ist

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

Ebenso liefert die äußere Schleife von 4p in der Co<sub>B</sub>-Konfiguration nach Tab. 3 nur

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

während nach dem eingehenderen Verfahren von Teil I<sup>12</sup>

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

erhalten wird<sup>25</sup>.

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:

$j$	$s^a$	$N(j)$	$N(j) (c_{js}^a)^2 q_{z,z_0}^{nlm}$
$a'_{1g}$	$3d0$	2	$2,000 q^{3d0}$
$e_{1g}$	$3d\pm 1$	4	$0,328 q^{3d0}$
$e_{2g}$	$3d\pm 2$	4	$-3,116 q^{3d0} \quad -2,979 \text{ at. E.}$
$a_{2u}$	$4p0$	2	$0,284 q^{4p0}$
$e_{1u}$	$4p\pm 1$	4	$-0,346 q^{4p0} \quad -0,175 \text{ at. E.}$

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

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 Überlappungsbeitrag

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

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

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

<sup>22</sup> H. LEFEBVRE-BRION, C. MOSER, R. K. NESBET u. M. YAMAZAKI, J. Chem. Phys. **38**, 2311 [1963].

<sup>24</sup> J. W. RICHARDSON, Revs. Modern Phys. **32**, 461 [1960].

<sup>25</sup> Dort werden zunächst Spin-Bahnkopplungsparameter  $\zeta_{4p}$  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

$$q_{zz0} = q_{zz} \cos^2 \omega + q_{xx} \sin^2 \omega, \quad (7)$$

und mit den in Abschnitt IV erwähnten Transformationsgleichungen erhält man schließlich

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

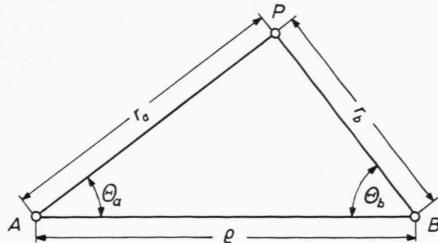


Abb. 6. Bezeichnung der Zweizentrenkoordinaten.

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

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

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

$$r_b \cos \Theta_b = \rho - r_a \cos \Theta_a,$$

$$r_b \sin \Theta_b = r_a \sin \Theta_a,$$

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 COULSON<sup>26</sup> nach Kugelfunktionen  $P_\nu(\cos \Theta_a)$  entwickelt

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

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

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

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

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

so daß entgegen der sonst üblichen numerischen Integration der  $\mathbf{P}_{\nu, \lambda+1/2}(\zeta, \tau)$  eine analytische Behandlung mit Hilfe von Rekursionstechniken<sup>26, 27</sup> 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 größerenordnungsmäßige 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

$$\langle p^b | V_{z,z_0}^a | p^b \rangle$$

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<sup>28, 29</sup>. 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:

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

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-

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

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

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

<sup>29</sup> 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.	MULLKEN	Separation		
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	-0,0106	-0,0128	
2 p 1, 2 p 1	0,0247	0,0268					

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

tigste anzusehen ist. Mit den Koeffizientenprodukten der Tab. 6 ist dann der Überlappungsbeitrag 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 $\pm$ 1, e <sub>1g</sub>	0,06508 at. E.	4	0,3835 at. E.
3 d $\pm$ 2, e <sub>2g</sub>	0,02367	4	0,1761
4 s, a <sub>1g</sub>	0,00786	2	0,0251
4 p 0, a <sub>2u</sub>	0,01120	2	0,0369
4 p $\pm$ 1, e <sub>1u</sub>	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

$$\begin{aligned} \text{Co-Valenzelektronen} & 3,154 \text{ at. E.} \\ \text{Überlappungsbereich} & -0,672 \\ \text{Ligandenelektronen} & -0,274 \\ e q_{el} & = 2,208 \text{ at. E.} \end{aligned}$$

und für den gesamten Feldgradienten  $e q$  am Co-Kern in  $(\text{CoCp}_2)^+$  ergibt sich theoretisch

$$\begin{aligned} e q_{el} & = 2,208 \text{ at. E.} \\ 10 \text{ C}^+ \text{-Ionen} & = 0,159 \\ e q & = 2,367 \text{ at. E.} \end{aligned}$$

Für  $\text{FeCp}_2$  mit  $\text{Fe}_B$ -Konfiguration ist gemäß Teil I (s. Anm. <sup>12</sup>) einzusetzen:

$$\begin{aligned} \text{Fe } 3d^{6,05} & \langle r^{-3} \rangle_{3d} = 5,05 \text{ at. E.,} \\ \text{Fe } 3d^{6,05} 4p^{2,64} & \langle r^{-3} \rangle_{4p} = 1,34. \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \langle r^{-3} \rangle_{3d} & = 4,73 \text{ at. E.,} \\ \langle r^{-3} \rangle_{4p} & = 0,051 \end{aligned}$$

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  $(\text{CoCp}_2)^+$  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 $\pm$ 1, e <sub>1g</sub>	0,46 at. E.
3 d $\pm$ 2, e <sub>2g</sub>	0,21
4 s, a <sub>1g</sub>	0,03
4 p 0, a <sub>2u</sub>	0,00
4 p $\pm$ 1, e <sub>1u</sub>	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  $\text{FeCp}_2$  der theoretische Feldgradient  $e q$ :

$$\begin{aligned} e q_{\text{el}} &= 1,41 \text{ at. E.} \\ 10 \text{ C}^+ \text{Ionen} &= 0,17 \\ e q &= 1,58 \text{ at. E.} \end{aligned}$$

Der Kernspin von  $\text{Fe}^{57m}$  ist  $I = 3/2$ , seine Projektion  $|M| = 3/2$ , so daß  $W_M = \frac{1}{2} e^2 q Q$  ist. Mit dem Quadrupolmoment  $Q = 0,18 \text{ b}$ <sup>34</sup> ist als experimenteller Feldgradient am Fe-Kern in  $\text{FeCp}_2$

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

anzunehmen.

## VII. Experimentelle Werte der Feldgradienten

An  $(\text{CoCp}_2)\text{ClO}_4$  wurde von VOITLÄNDER, LONGINO, KLOCKE und THIEME<sup>30</sup> die Quadrupolkopplungskonstante  $e^2 q Q/h = 170 \text{ MHz}$

und der Asymmetrieparameter  $\eta = 0$  gemessen. In einem Atomstrahlresonanzversuch erhielten v. EHRENSTEIN, KOPFERMANN und PENSELIN<sup>31</sup> 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  $q_{JJ} = 4F_{9/2}$   $q_{JJ} = -\frac{2}{7} \langle r^{-3} \rangle_{3d}$

gesetzt werden darf. Aus der Tab. 1 von Teil I<sup>12</sup> liest man ab:

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

Das elektrische Quadrupolmoment des Co-Kerns ist dann  $Q = 0,343 \text{ b}$ <sup>32</sup>,

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  $\gamma$ -Linie von  $\text{Fe}^{57m}$  ergab in  $\text{FeCp}_2$  nach KIENLE, ZAHN und EICHER<sup>33</sup> die Quadrupolwechselwirkungsenergie

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

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

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

<sup>32</sup> Im Gegensatz zu v. EHRENSTEIN, KOPFERMANN und PENSELIN<sup>31</sup>, die  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$  aus dem Spin-Bahnkopplungsparameter  $\zeta_{3d}$  und  $(Z-\sigma)$  mit  $\sigma = 9,7$  bestimmten und dann  $Q = 0,4 \text{ b}$  erhielten.

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

<sup>34</sup> S. DE BENEDETTI, L. G. LANG u. R. L. INGALLS, Phys. Rev. **128**, 1155 [1962]. — L. G. LANG, S. DE BENEDETTI u. R. L. INGALLS

## VIII. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde als Grundlage einer theoretischen Berechnung des Feldgradienten in  $\text{FeCp}_2$  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 WATSON<sup>35</sup> an den Spin-Bahnkopplungsparametern  $\zeta_{4p}$  feststellten. Die Berechnung der relativistischen und Korrelationsenergien gestattet hier erste Eindrücke (CLEMENTI<sup>36</sup>, an dieser Stelle auch weitere Hinweise). Wie sich diese Energien schließlich in Molekülen auswirken, wird in der nächsten Zeit an einfachen Beispielen bekannt werden<sup>36</sup>. Die Einführung von Konfigurationswechselwirkung hatte z. B. auf den Feldgradienten am O-Kern in CO nur geringen Einfluß<sup>23</sup>. 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 erschöpft<sup>37</sup>.

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

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].

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

<sup>36</sup> E. CLEMENTI, J. Chem. Phys. **38**, 2248 [1963].

<sup>37</sup> 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 Polarisationen der Zentralatomrumpfe 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  $\hat{\chi}_s^a$  und  $\hat{\chi}_p^b$  und den AO's  $\chi_s^a$  bzw.  $\chi_p^b$  ist mit  $S = \langle \hat{\chi}_s^a | \hat{\chi}_p^b \rangle$

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

Für

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

ergibt sich dann

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

In Abschnitt II wurde  $(\hat{c}_s^a)^2$  als „atomare Population“  $N(s^a)$  im MO (A 2) definiert<sup>38</sup>. Da die Umkehrung von (A 1)

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

lautet, ist gemäß (A 2)

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

Die „atomare Population“ von  $s^a$  ist jetzt

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

was mit MULLIKENS Definition<sup>9</sup>

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

nur für verschwindendes  $S$  übereinstimmt. Verschiedene Definitionsänderungen erläutert PAOLINI<sup>39</sup>. Sie röhren von den unterschiedlichen Zuordnungen der

<sup>38</sup> Die Besetzungszahl des MO soll hier und im folgenden eins sein.

„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 MULLIKEN<sup>9</sup>

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

setzt, bestimmt LÖWDIN<sup>40</sup>

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

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 Winkelintegrationen<sup>26</sup> ist das zu diesen Integralen gehörige System der Basisintegrale

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

Aus den Tabellen<sup>27</sup> dieser Integrale sind Interpolationen nur mit geringer Genauigkeit möglich, so daß Einzelberechnungen erforderlich sind. Das analytische Verfahren geht aus von

$$\begin{aligned} P'_{\lambda+1/2, \nu+1/2}(\varkappa, \tau) &\equiv \int_0^\tau e^{-\varkappa t} t^{\lambda+1/2} I'_{\nu+1/2}(t) dt; \\ I'_{\nu+1/2}(t) &\equiv \sqrt{2\pi} I_{\nu+1/2}(t), \\ S'_{\lambda+1/2, \nu+1/2}(\varkappa, \tau) &\equiv \int_\tau^\infty e^{-\varkappa t} t^{\lambda+1/2} K'_{\nu+1/2}(t) dt; \\ K'_{\nu+1/2}(t) &\equiv \sqrt{\frac{2}{\pi}} K_{\nu+1/2}(t). \end{aligned}$$

Dann ist nämlich

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

<sup>39</sup> L. PAOLINI, J. Chem. Phys. **30**, 1045 [1959].

<sup>40</sup> P. O. LÖWDIN, J. Chem. Phys. **18**, 365 [1950].

Bei der Berechnung der  $K'_{\nu+1/2}(\tau)$  und  $I'_{\nu+1/2}(\tau)$ <sup>26, 27</sup> ist in den Ordnungen  $(\nu+1/2)$  immer so fortzuschreiten, daß keine Subtraktionseffekte<sup>28</sup> auftreten können. Für die  $P'$  und  $S'$  besteht das Indexnetz der Abb. 7. Für den unteren und oberen Rand berechnet man sie ana-

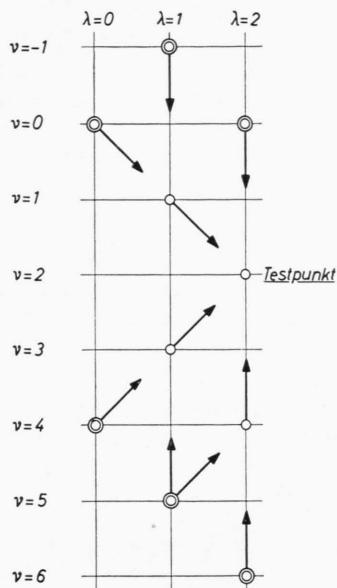


Abb. 7. Indexnetz der Hilfsintegrale  $P'_{\lambda+1/2, \nu+1/2}(z, \tau)$  und  $S'_{\lambda+1/2, \nu+1/2}(z, \tau)$ .

lytisch mit unvollständigen  $\Gamma$ -Funktionen und verallgemeinerten Exponentialintegralen<sup>26, 27, 41</sup>. Zum Innern des Netzes schreitet man gemäß

$$\begin{aligned} P'_{\lambda+1/2, \nu+1/2}(z, \tau) &= P'_{\lambda+1/2, \nu-3/2}(z, \tau) - (2\nu-1) P'_{\lambda-1/2, \nu-1/2}(z, \tau) \\ \text{und} \\ S'_{\lambda+1/2, \nu+1/2}(z, \tau) &= S'_{\lambda+1/2, \nu-3/2}(z, \tau) + (2\nu-1) S'_{\lambda-1/2, \nu-1/2}(z, \tau) \end{aligned}$$

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  $\mathbf{P}_{\nu, \lambda+1/2}(z, \tau)$  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 D<sup>42</sup> und Anhang E angewendet.

### C. Die Punktladungsnäherung

Auf die vorliegenden Zweizentrenprobleme mit dem Operator

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

angewendet, soll gelten<sup>43</sup>: Wenn  $(R_a^{\text{sp}}, \Theta_a^{\text{sp}})$  der Schwerpunkt der Überlappungsverteilung  $\chi_s^a \chi_p^b$  ist, wird

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

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

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

$V_{zz}$  gewichtet Ladungsverteilungen besonders stark nach Achsennähe ( $\Theta_a$  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  $\pi$ -Überlappungen werden die Schwerpunkte grob nach Abb. 8 geschätzt: Die  $q_{zz}$  sind Größenordnungsmäßig richtig geschätzt, jedoch zeigen die  $q_{xx}$  die starke  $\Theta_a$ -Abhängigkeit der Approximation.

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

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

$s^a p^b$	$\langle s^a   V_{zz}^a   p^b \rangle$		$\langle s^a   V_{xx}^a   p^b \rangle$	
	(CoCp) <sup>+</sup>	FeCp <sub>2</sub>	(CoCp) <sup>+</sup>	FeCp <sub>2</sub>
3d1, 2p1	$3,18 \cdot 10^{-3}$	$5,75 \cdot 10^{-3}$	$3,18 \cdot 10^{-3}$	$5,75 \cdot 10^{-3}$ at. E.
4p1, 2p1	$4,08 \cdot 10^{-3}$	$3,76 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$-2,5 \cdot 10^{-4}$

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

<sup>42</sup> Eine zusammenfassende Diskussion dieser Verfahren gibt PREUSS<sup>41</sup>, Bd. IV, S. 33 ff.

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

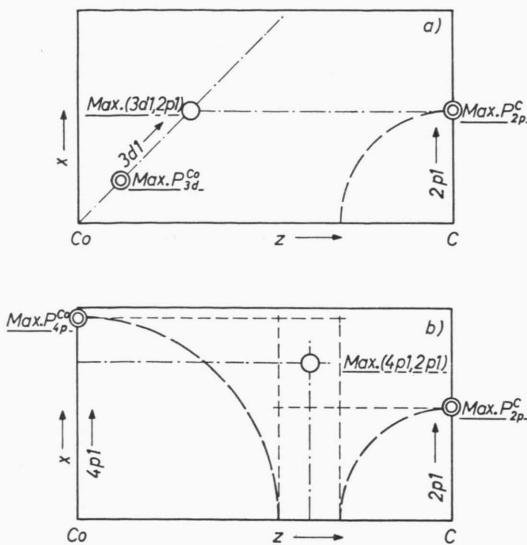


Abb. 8. Schätzung des Maximums einer  $\pi$ -Überlappung zwischen  
a) einer 3d1- und einer 2p1-Funktion,  
b) einer 4p1- und einer 2p1-Funktion.

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 gefolgt werden kann. Damit wird das Entwicklungsergebnis fragwürdig.

#### D. Die Mulliken-Näherung

Die von MULLIKEN<sup>44</sup> 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 Überlappungsintegralen 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 <sub>2</sub>	$(CoCp_2)^+$	FeCp <sub>2</sub>
3d0, 2p0	$1,26 \cdot 10^{-1}$	$1,51 \cdot 10^{-1}$		
3d1, 2p1	$3,11 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$4,35 \cdot 10^{-2}$
4s, 2p0	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$		
4p0, 2p0	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$		
4p1, 2p1	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$

Das größtenteils wesentlichste Ergebnis,  $\langle \chi_{3d0}^a | V_{zz}^a | \chi_{2p0}^b \rangle$ , wird vergleichsweise gut wiedergegeben, weil  $\chi_{3d0}$  (s. Abb. 4) die Überlappungsverteilung 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  $\pi$ -Symmetrien die  $\Theta_a$ -Abhängigkeit des Operators mit falschem Gewicht berücksichtigt wird.

#### E. Die Approximation durch Separation

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

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

eine Näherung durchgeführt, die zwei Eigenschaften haben soll:

1. Gute Wiedergabe des Maximums der Radialverteilung,

2. Schnell wachsende Genauigkeit für kleine Winkel  $\Theta_a$ .

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

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

ist. Dabei soll  $r_b' = \varrho - r_a$  und  $\Theta_b'$  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

<sup>44</sup> 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.

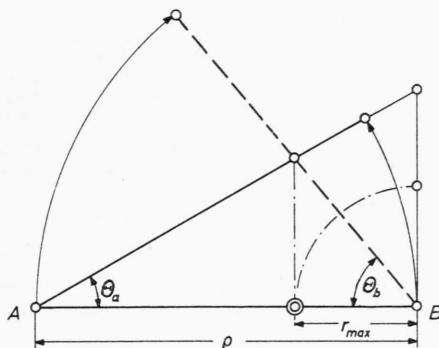


Abb. 9. Bestimmung von  $\Theta_b'$  in der Separationsnäherung. In der Abbildung muß es  $\Theta_b'$  statt  $\Theta_b$  heißen.

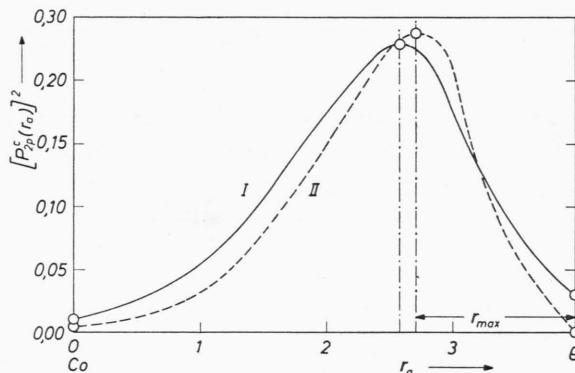


Abb. 10. Radialverteilung der C-2p-Funktion in der Richtung  $\Theta_a = 30^\circ$  (I) und die Separationsnäherung (II).

Das Schlechterwerden der Näherung für größere  $\Theta_a$  wirkt sich wegen des Angularteils ( $3 \cos^2 \Theta_a - 1$ ) 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  $\Theta_b'$  von 0 bis

$50^\circ$  läuft und damit bereits 75% der 2p0-Verteilung überstreicht.

Um Beiträge aus dem übrigen Raum zu erfassen, wird mit dem oben definierten  $\Theta_b'$  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

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

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

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

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 Punktladungsnäherung, 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  $\sigma$ -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 Ermöglichtung 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.