

streifen erwartungsgemäß nach den Absätzen entstanden sind. Bemerkenswerterweise sind sie auf dem waagrechten Haupt-Whisker nicht zu finden. Die mit zunehmender Dicke immer größere Zahl von Aufwachsungen (Abb. 17 a und 17 b) entstehen dann wohl um Versetzungen, die sich in der nun stark gestörten Oberfläche leicht bilden können. Sie sind vor allem nahe den Whisker-Kanten zu finden.

Die lamellenförmigen Aufwachsungen von Abb. 7 wurden durch mehrfaches Behauchen der Nadel, also durch die Einwirkung feuchter Luft erzeugt. Derartige Aufwachsungen können auch als Auf- oder Abdampfstrukturen auftreten²⁰.

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL danke ich sehr für die Förderung dieser Arbeit.

²⁰ E. KERN u. H. PICK, Z. Phys. **134**, 610 [1953].

Die Orientierung von Silberaufdampfschichten auf im Vakuum gespaltenen Steinsalz

Von M. HARSORFF und H. RAETHER

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1497—1502 [1964]; eingegangen am 3. Oktober 1964)

In the present paper the epitaxial growth of silver on rocksalt crystals cleaved in vacuum has been investigated. If one presumes, that the orientation of the metal foils is strongly influenced by gas layers growing on the crystal surface after cleavage, it is possible to predict the dependence of the crystal-orientation on the deposition conditions. Systematical investigations of silverfoils demonstrated the validity of this presumption. Beyond this it was possible to observe the gradual deposition of gas layers by varying the time between cleavage of the substrate and the beginning of silver-deposition.

In zwei vorangegangenen Arbeiten wurde die Abhängigkeit der Kristallorientierung epitaktisch auf Einkristallspaltflächen gewachsener Metallfolien von den Herstellungsparametern bei der Hochvakuumbedampfung untersucht. Zur Beurteilung der Orientierung wurde ein Winkel φ verwendet, der die Verdrehung der Schichtkristallite um eine in der Schichtebene liegende Achse angibt. Die Versuchsergebnisse, wie z. B. die oszillierende Abhängigkeit der mittleren Kristallitverdrehung φ von der Temperatur der Unterlage, konnten durch Annahme von Gas-Adsorptionsschichten auf den Einkristallspaltflächen gedeutet werden^{1, 2}. Die Spaltung der Unterlagekristalle erfolgte in Luft bzw. in definierten Gasatmosphären. Vor der Bedampfung wurden die Spaltflächen den betreffenden Gasen bzw. Dämpfen solange ausgesetzt, bis sich sicher ein Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hatte.

Im folgenden werden Versuche an Silber beschrieben, bei denen vor Beginn der Bedampfung das Belegungsgleichgewicht mit adsorbierten Gasschichten noch nicht erreicht ist. Die Spaltflächen wurden da-

her im Vakuum erzeugt und nach definierten Wartezeiten dem Metaldampfstrahl ausgesetzt. Da die beiden Prozesse des Schichtwachstums und der Bildung von Adsorptionsschichten konkurrieren und das Schichtwachstum von der Aufdampfgeschwindigkeit, die Aufbauzeit der Belegung vom Restgasdruck im Rezipienten und von der Spaltflächen-temperatur abhängen, ist eine charakteristische Beeinflussung der Orientierung durch alle diese Aufdampfparameter zu erwarten.

Zur Beurteilung der Schichtorientierung wurde in der vorliegenden Arbeit die von INO, WATANABE und OGAWA angegebene Methode verwendet³. Dazu wurden die Folien von der Unterlage abgelöst und in einer Elektronenbeugungsanlage in Durchstrahlung untersucht. Erhält man ein reines LAUE-Punktdiagramm, so sei der Orientierungsgrad R gleich 100%. Bei reinen Ringdiagrammen sei $R = 0\%$. Zwischenwerte für R werden bei diesem empirischen Verfahren durch Abschätzen des Verhältnisses von Punkt- zu Ringintensität im Interferenzdiagramm ermittelt.

¹ M. HARSORFF, Solid State Comm. **1**, 218 [1963].

² M. HARSORFF, Solid State Comm. **2**, 133 [1964].

³ S. INO, D. WATANABE u. S. OGAWA, J. Phys. Soc., Japan **17**, 1074 [1962].



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

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

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

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

Die Bedampfung der Unterlage erfolgte in Richtung der Spaltflächennormalen; die Schichtdicke der Silberfolien betrug bei allen Versuchen etwa 450 Å.

Ergebnisse

1. Einfluß der Spaltflächenbelegung auf die Orientierung

Es ist plausibel, daß der Grad der Orientierung beeinflußt wird von der Größe der Platzwechselwahrscheinlichkeit der Metallatome auf der Spaltfläche (vgl. ⁴ und ⁵), die gegeben ist durch

$$w(T) = C \cdot \exp \left\{ -E/kT \right\}, \quad (1)$$

wobei E die Platzwechselenergie ist und C eine schwach von der Temperatur abhängige Größe, die im folgenden als konstant angenommen wird. Der Betrag der Platzwechselenergie E bzw. die Tiefe des Potentialfeldes der Unterlage wird durch Adsorptionsschichten stark verändert. Daraus folgt aber, daß bei Experimenten an nicht freien Oberflächen die Platzwechselwahrscheinlichkeit und damit auch die Orientierung nicht nur temperaturabhängig sein kann, sondern wegen der starken Beeinflussung der Platzwechselenergie durch die Dicke der Adsorptionsschicht und damit durch die übrigen Aufdampfparameter wie Druck, Aufdampfgeschwindigkeit, Restgaszusammensetzung im Rezipienten etc., auch von diesen Größen in charakteristischer Weise abhängen muß. Die oben angegebene Gleichung für die Platzwechselwahrscheinlichkeit muß daher modifiziert werden:

$$w(T, p, v, \dots) = C \cdot \exp \left\{ -\frac{E(T, p, v, \dots)}{kT} \right\}, \quad (2)$$

p = Druck im Rezipienten während der Bedampfung, v = Aufdampfgeschwindigkeit.

Aus diesen Überlegungen kann man den Einfluß der Spaltflächenbedeckung auf die Schichtorientierung im einzelnen entnehmen. Es existieren zwei extreme Fälle: Dampft man das Metall bei relativ niedriger Unterlagentemperatur auf eine von Adsorptionsschichten freie Spaltfläche auf, so wird das Potentialfeld der Unterlage sehr tief sein, so daß die resultierende geringe Platzwechselwahrscheinlichkeit zu einem niedrigen Orientierungsgrad R führt. Bedampft man unter sonst gleichen Bedingungen eine sehr stark belegte Spaltfläche, so ist wegen des ge-

ringen Wertes von E zwar die Platzwechselwahrscheinlichkeit hinreichend hoch, aber die orientierenden Kräfte der Unterlage sind so klein, daß ein epitaktisches Wachstum der Schicht nicht mehr möglich ist. Das Ergebnis ist wie im vorigen Fall eine Metallfolie mit geringem Orientierungsgrad R . Zwischen diesen beiden Extrembedeckungen muß es eine Belegung geben, bei der die Funktion R ein ausgeprägtes Maximum aufweist. Zum experimentellen Nachweis dieses Kurvenverlaufs wurde die Belegung der Spaltfläche mit Adsorptionsschichten durch die Zeitdauer vorgegeben, die die Unterlage nach der Spaltung und vor der Bedampfung den Restgasen im Rezipienten ausgesetzt wurde. Eine Abschätzung ergibt, daß bei einem Druck von 10^{-6} mm Hg in ca. einer Sekunde eine monoatomare Schicht aufwächst, wenn man annimmt, daß die Haftwahrscheinlichkeit der Gasmoleküle auf der Spaltfläche gleich eins ist. Diese Voraussetzung ist zumindest beim Aufbau weiterer Fremdschichtlagen nicht mehr erfüllt, so daß die berechneten Werte eine untere Grenze der Aufbauzeiten darstellen. Da über die Größe der Haftwahrscheinlichkeit keinerlei Angaben vorliegen, wurde der Orientierungsgrad R nicht über der Bedeckung, sondern über der Wartezeit zwischen Spaltung und Bedampfung aufgetragen. Die Abb. 1 zeigt die Meßkurve, die mit ihrem Verlauf die Richtigkeit der oben entwickelten und den folgenden Experimenten zugrunde liegenden Vorstellungen beweist.

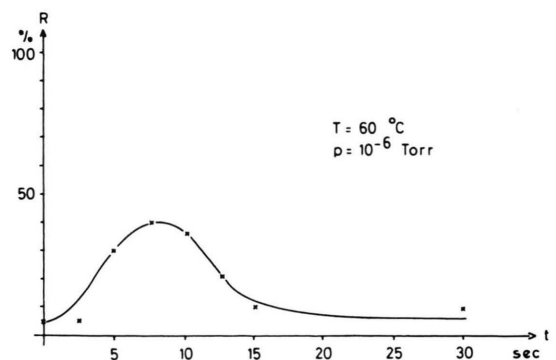


Abb. 1. Abhängigkeit der Folienorientierung R von der Wartezeit t und damit von der Dicke der Adsorptionsschicht.

Die Unterlagentemperatur wurde bei diesen Messungen relativ niedrig gewählt, um den Aufbau einer über die optimale hinausgehende Belegung zu ermöglichen. Bei heißeren Spaltflächen bewegt man

⁴ H. RAETHER, Handbuch der Physik, Bd. XXXII, Springer-Verlag, Heidelberg 1957.

⁵ H. MAYER, Physik dünner Schichten II, Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft mbH., Stuttgart 1955.

sich im allgemeinen nur auf dem linken, ansteigenden Kurvenast, so daß das charakteristische Maximum nicht mehr beobachtet werden kann. Ein Gasdruck von 10^{-6} Torr ermöglicht die Verwendung verhältnismäßig langer und damit genau meßbarer Wartezeiten.

2. Einfluß der Aufdampfgeschwindigkeit und des Restgasdrucks im Rezipienten auf die Schichtorientierung

Aus dem Verhalten der Kurve in der Abb. 1 lassen sich nun Schlüsse ziehen, wie sich eine Änderung von Aufdampfgeschwindigkeit und Druck auf die Orientierung der Schicht auswirken werden.

Bei den folgenden Überlegungen und den entsprechenden Experimenten sei vorausgesetzt, daß man soweit vom Belegungsgleichgewicht entfernt experimentiert, daß lediglich der linke Kurvenast der Abb. 1 diskutiert werden muß.

Nach der Spaltung des Kristalls werden zwei Vorgänge gleichzeitig einsetzen, und zwar einmal der Aufbau von Gasadsorptionsschichten und zum zweiten die Metалldampfkondensation. Bei relativ hohen Restgasdrücken kann die Aufbaugeschwindigkeit von Adsorptionsschichten vergleichbar werden mit der Aufdampfgeschwindigkeit. Da die adsorbierten Gasmoleküle mit zunehmender Entfernung von der Spaltfläche schwächer gebunden werden, nimmt mit ansteigender Adsorptionsschichtdicke die Haftwahrscheinlichkeit und damit die Wachstumsrate der Fremdschicht ab. Im ersten Stadium der raschen Bildung von Adsorptionsschichten wird zunächst die Wechselwirkung von Metallatomen untereinander und damit die Keimbildungswahrscheinlichkeit gering sein, weil das die Platzwechselwahrscheinlichkeit beeinflussende Potentialfeld der Unterlage noch sehr tief ist. Wegen der kleiner werdenden Haftkoeffizienten wird die Wachstumsrate der Fremdschichten mit der Zeit abnehmen und der Anteil der durch Metallatome besetzten Potentialfeldminima in einer definierten Entfernung von der Spaltfläche stark ansteigen. Im durch die Adsorptionsschichten verflachten Potentialfeld der Unterlage werden sich orientierte Keime bilden und das eigengesetzliche Wachstum der Metallschicht beginnt. Bei höheren Drücken wird nach dieser Überlegung vor der Bildung orientierter Metallkeime eine dickere Fremdschicht aufwachsen, so daß gemäß der Kurve in der Abb. 1 einem höheren Restgasdruck und damit einer größeren Bedeckung bei sonst konstanten Bedingun-

gen ein höherer Orientierungsgrad zugeordnet ist, wenn man sich nach unserer Voraussetzung auf die Diskussion des linken Kurvenastes beschränkt.

In der durchgeführten Überlegung ist der Einfluß der Aufdampfgeschwindigkeit auf die Schichtorientierung enthalten. Erhöht man diese Größe bei festgehaltenem Druck, so wird die Ausbildung von Metallkeimen in geringerem Abstand von der Spaltfläche einsetzen. Da dies einer Vertiefung des Potentialfeldes entspricht, führt eine Vergrößerung der Aufdampfgeschwindigkeit zu einer Verringerung des Orientierungsgrades R .

Zum Nachweis der aus dem Modell folgenden Abhängigkeit des Orientierungsgrades von der Aufdampfgeschwindigkeit und vom Druck wurden eine Reihe von Silberschichten bei einer Unterlagentemperatur von 60°C auf Steinsalz hergestellt und vermessen. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in der Abb. 2 dargestellt und bestätigt den vorausgesagten Verlauf von $R(p, v)$.

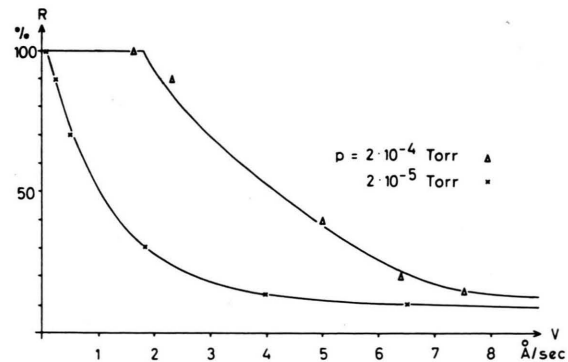


Abb. 2. Abhängigkeit des Orientierungsgrades von der Aufdampfgeschwindigkeit und vom Druck.

Aus der Abbildung entnimmt man außerdem, daß bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-4}$ Torr und einer Aufdampfgeschwindigkeit von ca. 2 Å/sec die Epitaxietemperatur für die Kombination Silber-Steinsalz bei Spaltung der Unterlage im Dampfstrahl bei 60°C liegt ($R=100\%$). Dieses Ergebnis zeigt, daß die Epitaxietemperatur keineswegs eine nur von der Metall-Unterlagekombination abhängige Größe ist, sondern daß sie stark von der Belegung der Spaltfläche mit Adsorptionsschichten beeinflusst wird (vgl. ³).

3. Abhängigkeit des Orientierungsgrades R von der Spaltflächentemperatur

Der Einfluß der Temperatur auf die Schichtorientierung ist der oben angegebenen Beziehung für

die Platzwechselwahrscheinlichkeit (Gl. 2) zu entnehmen. Eine erhöhte Temperatur vergrößert $w(T)$ und damit den Orientierungsgrad R bei konstanten Werten für p und v . Allerdings ändert sich mit der Temperatur auch der Wert für die Gleichgewichtsbedeckung der Spaltfläche und die Haftkoeffizienten, da aber fern vom Belegungsgleichgewicht experimentiert wird (Spaltung der Unterlage im Metaldampfstrahl), kann dieser Einfluß in erster Näherung vernachlässigt werden. Auch der bei wechselnder Aufdampfgeschwindigkeit sich ändernde zusätzliche Energiebetrag durch die Metaldampfkondensation ist aus den gleichen Gründen unberücksichtigt geblieben. Bei Experimenten im Gebiet des Adsorptionsgleichgewichtes muß hingegen die gegenseitige Beeinflussung der Aufdampfparameter unbedingt beachtet werden. In diesem Zusammenhang muß auf eine später erscheinende, zusammenfassende Darstellung verwiesen werden.

Da es schwierig ist, bei der Herstellung mehrerer Schichten die Aufdampfgeschwindigkeit hinreichend konstant zu halten, wurden zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Orientierungsgrades R für verschiedene Unterlagetemperaturen die Kurven $R(v, p)$ ermittelt (vgl. Abb. 2). Diesen Kurvenscharen wurde dann die in der Abb. 3 dargestellte Beziehung $R(T)$ entnommen.

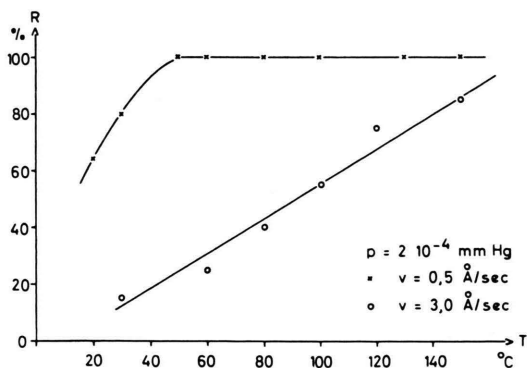


Abb. 3. Abhängigkeit der Folienorientierung R von der Spaltflächentemperatur.

Die aus der Formel für die Platzwechselwahrscheinlichkeit sich ergebende Ungleichung $R(T_1) \leq R(T_2)$ für $T_1 < T_2$ wird durch den Kurvenverlauf bestätigt.

Die Epitaxietemperatur für die Kombination Silber-Steinsalz wird in der Literatur mit 150 °C angegeben. Unter Verwendung der bisher ermittelten Daten wurde versucht, eine vollständig orientierte

Silberfolie bei einer Unterlagentemperatur von 30 °C herzustellen. Die Abb. 4 zeigt das Interferenzbild der Folie.

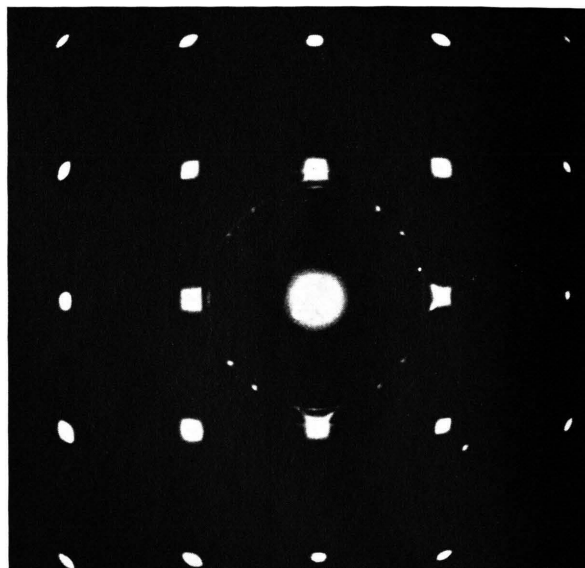


Abb. 4. Interferenzdiagramm einer auf Steinsalz hergestellten Silberschicht. Unterlagentemperatur $T = 30$ °C.

Der Abbildung entnimmt man, daß eine vollständige, achsenparallele Verwachsung der Silberschicht mit der Unterlage selbst unter diesen extremen Bedingungen möglich ist. Die Reflexverbreiterung zeigt allerdings, daß die Einzelkristallite der Folie sehr klein sind. Auch die Verzwillingung nach (111) ist bei den so hergestellten Schichten besonders stark ausgeprägt.

4. Abhängigkeit der Folienorientierung R von der Restgaszusammensetzung

Da die Belegung der Spaltfläche mit Adsorptionsschichten für die Orientierung epitaktisch aufgewachsener Metallschichten von entscheidender Bedeutung ist, muß erwartet werden, daß die Restgaszusammensetzung im Rezipienten während der Spaltung den Orientierungsgrad bestimmt. Die Haftwahrscheinlichkeit von Molekülen an Oberflächen hängt von ihrer Bindungsenergie und damit von ihrem Dipolmoment, der Polarisierbarkeit und Größe der Bindungspartner ab, so daß die Art der Restgase die Zusammensetzung und Stärke der Adsorptionsschichten stark beeinflusst. Eventuelle katalytische Reaktionen der adsorbierten Gase mit den aufgebrachtten Metallatomen sollen hier nicht diskutiert werden.

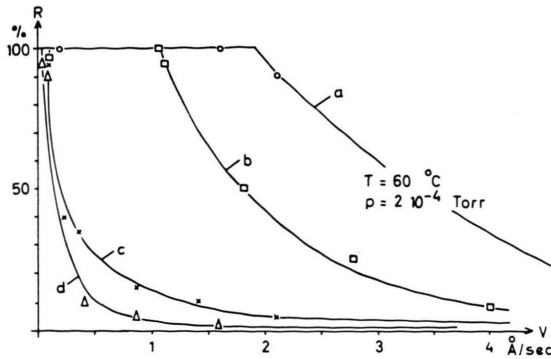


Abb. 5. Abhängigkeit des Orientierungsgrades von der Aufdampfgeschwindigkeit bei Spaltung der Unterlage in verschiedenen Gasen.

Den gemessenen Einfluß der Restgaszusammensetzung entnimmt man der Abb. 5. Aufgetragen sind die Orientierungskurven über der Aufdampfgeschwindigkeit bei einem Druck von $p = 2 \cdot 10^{-4}$ Torr und einer Temperatur von $T = 60^\circ \text{C}$ bei Spaltung der Unterlagekristalle in den folgenden Restgasen:

- Luft normaler Feuchte,
- Luft, die durch Ausfrieren von kondensierbaren Bestandteilen befreit wurde (Vergleiche: Einfluß des Wasserdampfs auf die Schichtorientierung in ²,
- Wasserstoff,
- Helium.

Die starke Abhängigkeit der Orientierung von der Gasart ist evident; auf die quantitativen Beziehungen zwischen Folienorientierung und Dipolmoment bzw. Polarisierbarkeit sowie Größe der adsorbierten Teilchen soll im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden.

5. Nachweis der beobachteten Effekte als Grenzschichtphänomen

In den vorangegangenen Betrachtungen wurden lediglich Vorgänge an der Grenzschicht zwischen Metall und Unterlage diskutiert. Eventuelle Änderungen der Orientierung durch Einbau von Fremdatomen in das Metallgitter wurden vernachlässigt. Will man den Einfluß dieser Volumeneffekte nicht berücksichtigen, so muß nachgewiesen werden, daß die Orientierung der Metallschichten durch die Bedingungen vorgegeben wird, die bei Bildung der ersten Metallatomlagen geherrscht haben. Daraus folgt aber, daß eine Änderung der Aufdampfpara-

meter nach dem Aufbringen der ersten Metallkeime den Orientierungsgrad der Folien nicht mehr beeinflussen darf.

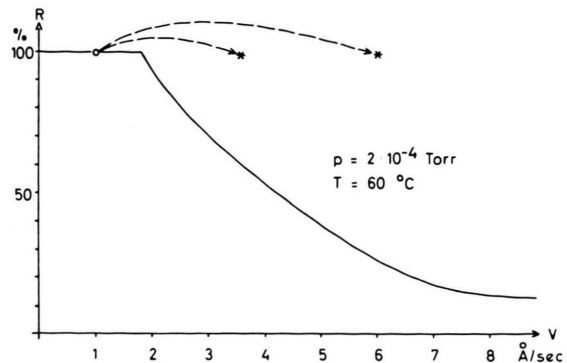


Abb. 6. Abhängigkeit der Folienorientierung von der Anfangsaufdampfgeschwindigkeit.

Die in der Abb. 6 durch Sterne gekennzeichneten und mit dem Kreis durch Pfeile verbundenen Meßpunkte sind das Ergebnis des folgenden Experiments: Zunächst wurde bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-4}$ Torr eine ca. 30 \AA starke Silberschicht aufgebracht bei einer Aufdampfgeschwindigkeit, die eine Folie mit dem Orientierungsgrad $R = 100\%$ erwarten läßt ($v_{\text{Anfang}} = 1 \text{ \AA/sec}$).

Der Rest der Schicht bis zu einer Enddicke von 450 \AA wurde dann mit erhöhter Aufdampfgeschwindigkeit ($v_D = 3,6$ bzw. 6 \AA/sec) kondensiert. Wenn der Orientierungsgrad R von den Bedingungen bestimmt würde, die während des eigengesetzlichen Wachstums der Silberschicht herrschten, so sollte man Orientierungswerte von ca. 60% bzw. 25% erwarten. Die auf diese Weise hergestellten Folien zeigten aber keinerlei DEBYE-SCHERRER-Ringe. Das entsprechende Experiment, durch eine plötzliche Druckänderung nach Aufbringen der ersten Silberatomlagen die Orientierung zu beeinflussen, zeigte das gleiche negative Ergebnis. Damit ist sichergestellt, daß die Orientierung vorwiegend durch die Größe der Aufdampfparameter bei der Bildung der ersten Metallatomlagen vorgegeben ist.

Vergleich mit älteren Arbeiten

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durchgeführt, um die bisher gültige Deutung der Versuchsergebnisse bei Aufdampfexperimenten an im Hochvakuum gespaltenen Alkalihalogeniden zu überprüfen, da die Resultate bei der Durchführung der

Prozesse im Höchstvakuum mit Hilfe dieser Vorstellungen nicht zu erklären waren. INO, WATANABE und OGAWA deuteten die von ihnen beobachtete und in dieser Arbeit bestätigte Herabsetzung der Epitaxietemperatur bei der Spaltung der Unterlage im Hochvakuum (10^{-4} 10^{-6} Torr) durch die Annahme, daß das Metall auf extrem reinen Oberflächen kondensiert wird³. Eine Überprüfung der Ergebnisse im Höchstvakuum (10^{-9} Torr) zeigte aber, daß diese Erklärung nicht richtig sein kann. Es gelang den genannten Autoren beispielsweise nicht, vollständig orientierte Kupferfolien auf Steinsalz zu erhalten, obwohl bei Spaltung der Unterlagekristalle bei diesen niedrigen Drucken die Spaltflächen sicher frei von adsorbierten Stoffen sind⁶.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß bei Anwendung der entwickelten Adsorptionsschicht-hypothese^{1,2} die auftretenden Effekte qualitativ gedeutet werden können. Insbesondere ist es möglich, den Verlauf der Orientierungskurve bei Variation aller Aufdampfparameter anzugeben.

Den Herren H. WOLGAST und P. KOCH danken wir herzlich für die sorgfältige Präparation und Vermessung von Aufdampfschichten. Sie haben durch eine größere Zahl von Versuchsreihen dazu beigetragen, die Richtigkeit der Vorstellungen über den Einfluß von Adsorptionsschichten auf die Orientierung der Metallfolien nachzuweisen.

⁶ S. INO, D. WATANABE u. S. OGAWA, Vortrag auf dem Internationalen Kongreß für Kristallographie in Rom 1963 und private Mitteilung.

Die Relationen zwischen den kubischen Ligandenfeldparametern und ihre Ableitung auf gruppentheoretischer Grundlage

VON HANS-HERBERT SCHMIDTKE

Cyanamid European Research Institute, Cologny, Genf, Schweiz

(Z. Naturforsch. **19 a**, 1502—1510 [1964]; eingegangen am 29. Juni 1964)

Relations between different cubic ligand field parameters Δ are derived in the framework of LCAO theory on the basis of group theory. From the symmetry of the ligand system and the transformation properties of the d-orbitals, the values of the Δ parameters are related to the octahedral parameter. These ratios Δ/Δ_{Oh} , partially including π - and δ -antibonding effects, are $-\frac{4}{9}$ for the tetrahedron, $-\frac{1}{9}$ for the cube, $-\frac{1}{2}$ for the tetradecahedron, $+\frac{1}{9}$ for the tetrakisohedron and triakisohedron when equal central atom ligand distances are considered. The proposed procedure, including also lower symmetries, is compared with the \mathcal{E} -method of JØRGENSEN, PAPPALARDO and SCHMIDTKE¹, giving it a more developed physical significance.

Seit einiger Zeit ist das Verhältnis der Kristallfeldparameter $\Delta = 10 Dq$, die nach Definition die Größe der Aufspaltung von d-Zuständen in kubischer Symmetrie angeben, für den Oktaeder- und Tetraederfall bekannt. Aus elektrostatischen Störungsrechnungen von BALLHAUSEN² ergibt sich im Falle gleicher Liganden und gleicher Abstände zwischen dem Zentralatom und den Liganden für beide Symmetrien die Beziehung

$$\Delta_{Td}/\Delta_{Oh} = -\frac{4}{9}. \quad (1)$$

Das negative Vorzeichen bedeutet, daß im Tetraeder die Folge der Eielektronenterme umgekehrt ist. Positives Δ heißt nach der Übereinkunft, daß der

dreifach entartete Term t_{2g} (bzw. t_2 beim Tetraeder) energetisch tiefer liegt als der andere Spaltterm e_g (bzw. e). In der Theorie der Molekülzustände (MO) spricht man in diesem Zusammenhang nicht von Spalttermen der d-Niveaus, sondern von antibindenden Eielektronenzuständen, die σ - oder (und) π -Bindungscharakter haben und die, da beide Theorien die Symmetrie des Moleküls enthalten, dieselbe Terminologie (e , t_2 etc.) besitzen. Auch das Experiment zeigt, daß die Relation Gl. (1) gemeinhin erfüllt ist³.

Die obige Beziehung ergibt sich ebenfalls aus der kürzlich von JØRGENSEN et al. entwickelten \mathcal{E} -Methode^{1,4}. Dieses Modell benutzt zur Bestim-

¹ C. K. JØRGENSEN, R. PAPPALARDO u. H.-H. SCHMIDTKE, J. Chem. Phys. **39**, 1422 [1963].

² C. J. BALLHAUSEN, K. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-Fys.

³ C. J. BALLHAUSEN, K. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-Fys.

³ Vgl. C. K. JØRGENSEN, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon Press, Oxford 1962, S. 129 ff.

⁴ C. K. JØRGENSEN u. H.-H. SCHMIDTKE, Z. Phys. Chem., N. F. **38**, 118 [1963].