

Werte: $g_{||} = 2,00$, $g_{\perp} = 2,07$. Mit dem von LEVY verwendeten $\zeta_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \zeta$ kann man hieraus $D = 0,1513 \text{ cm}^{-1}$ für VCp_2 und $D = 5,88 \text{ cm}^{-1}$ für NiCp_2 ableiten. Das Verhältnis dieser beiden D -Werte ist somit nahezu das gleiche wie bei uns. Der LEVY noch nicht bekannte experimentelle Wert von $D = 0,833 \text{ cm}^{-1}$ für VCp_2 ist jedoch um den Faktor 5,5 größer, woraus folgt, daß man dann für NiCp_2 ein D von $32,4 \text{ cm}^{-1}$ anzunehmen hätte, was, wie bei uns, zu der bereits geschilderten Diskrepanz zwischen dem theoretischen und experimentellen Wert für das magnetische Moment des NiCp_2 führt.

Dem Institutedirektor, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. G.-M. SCHWAB, danken wir für sein stets wohlwollendes Interesse, das er den Arbeiten entgegenbrachte, Herrn Prof. Dr. C. J. BALLHAUSEN (Kopenhagen) und beson-

ders Herrn Dr. R. E. ROBERTSON (General Electric, Schenectady) für die mit ihnen geführte Korrespondenz, die uns oft eine unentbehrliche Hilfe war, Herrn Dr. J. S. VAN WIERINGEN (Eindhoven) und Herrn Dipl.-Phys. F. KÜCH (Darmstadt) für die bei ihnen ausgeführten Tieftemperaturmessungen, sowie Herrn Dipl.-Phys. G. SCHMID (München) für den Bau einer 0,8 cm-Apparatur, die damit ausgeführten Messungen und Unterstützung in Fragen der Elektronik.

Des weiteren dankt der eine von uns (M. N.) der Studienstiftung des deutschen Volkes und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine mehrjährige Förderung, sowie den Herren Dr. M. RUF und Dr. C. STEINBRÜCKNER von der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt (München) für ihr Entgegenkommen bei der Abfassung der Dissertation.

Beschreibung des Feldgradienten in $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ durch die Ligandenfeldtheorie

JOHANN SCHRAML * und JÜRGEN VOITLÄNDER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. 20 a, 1424—1430 [1965]; eingegangen am 21. Juli 1965)

The electric field gradients at the metal nuclei in the isoelectronic compounds $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ and $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ are computed, using a modified electrostatic model (Ligand Field Theory). The direct contribution of the ($^1\text{S} 3\text{d}^6$) state is diminished by the influence of the lattice, covalency, and STERNHEIMER polarization. The results of this work are, expressed in a. u., at the Co^{3+} site 1.81 and at the Fe^{2+} 1.37, which are to be compared with the experimental ones, 1.67 and 1.25 ($Q=0.18 \text{ b}$) resp. 0.78 ($Q=0.29 \text{ b}$). The behaviour of the 3d electrons in the strong crystalline field is also used to explain the spectra of ferrocene.

Für die beiden isoelektronischen, metallorganischen Verbindungen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ ist der Feldgradient, welchen wir ferner mit FG abkürzen wollen, schon durch das LCAO-MO-Modell beschrieben worden¹⁻³. Die komplexbildenden Zentralmetallionen sind Elemente der ersten Übergangsserie; daher können ihre Eigenschaften auch durch die Kristallfeldtheorie (KFT), bzw. bei Berücksichtigung von Kovalenzeffekten durch die Ligandenfeldtheorie (LFT) gedeutet werden. Dabei beschränken sich die Überlegungen auf das Verhalten der Elektronen in der teilweise gefüllten 3d-Schale. Auf mathematisch viel einfachere Weise wurde durch solch ein elektrostatisches Modell der FG für anorganische Eisenkomplexe ausgezeichnet wiedergegeben⁴. Ziel dieser Arbeit ist es, dieses Verfahren

auf die beiden oben angeführten Verbindungen zu übertragen.

1. Ursachen des Feldgradienten

Das elektrische Kernquadrupolmoment Q ist ein Maß für die Abweichung der Ladungsverteilung eines Atomkernes von der Kugelsymmetrie. In Abwesenheit äußerer elektrischer und magnetischer Felder verursacht diese Abweichung eine Hyperfeinstruktur der Energieniveaus, welche von den verschiedenen Einstellmöglichkeiten der Kernsymmetriechse in dem elektrischen Feld am Kernort stammt. Dieses Feld wird sowohl von den Elektronen der eigenen Hülle als auch von den Liganden erzeugt; sphärische äußere Ladungsverteilungen werden dazu

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

¹ B. HÖFFLINGER u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforsch. 18 a, 1065 [1963].

² B. HÖFFLINGER u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforsch. 18 a, 1074 [1963].

³ B. HÖFFLINGER u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforsch. 18 a, 1185 [1963].

⁴ R. INGALLS, Phys. Rev. 133, A 787 [1964].



jedoch nichts beitragen. Zwischen den Energieniveaus können Übergänge induziert und durch Resonanzmethoden gemessen werden.

Der HAMILTON-Operator für diese Wechselwirkung lautet⁵:

$$\mathcal{H} = \frac{e^2 Q q}{4 I(2I-1)} [3 \mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}(\mathbf{I}+1) + \eta(\mathbf{I}_x^2 - \mathbf{I}_y^2)]. \quad (1)$$

Darin bedeuten \mathbf{I} den Kernspinoperator, Q das Kernquadrupolmoment, $e q$ den FG und η dessen Asymmetrieparameter.

Der FG ist die 2. Ableitung des Potentials V der äußeren Ladungsverteilung nach der Koordinate in Richtung der Molekülachse (z) und der Asymmetrieparameter die Abweichung von der Zylindersymmetrie um diese Achse.

$$e q = V_{zz} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_{r=0},$$

$$e \eta q = V_{xx} - V_{yy} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_{r=0}. \quad (2)$$

Von den in Molekülen vorhandenen Ladungsverteilungen können folgende einen Beitrag zum FG hervorrufen⁶:

a) ($e q_{ij}^{3d} = V_{ij}^{3d}$). Im Falle der ersten Übergangsreihe stammt der größte Beitrag von nicht vollbesetzten, asphärischen Elektronenschalen der Hülle des betrachteten Atoms selbst, also hier von den 3d-Elektronen. Durch die Wirkung des kristallelektrischen Feldes (KEF), erzeugt von den Liganden, kann in starkem KEF die Grundkonfiguration des Metallions in der Molekel von der des freien Ions verschieden sein und damit ein ganz anderer FG resultieren (primärer Effekt des KEF).

b) ($e q_{ij}^{\text{Gitter}} = V_{ij}^{\text{Gitter}}$). Das KEF selbst, der Gitterbeitrag also, braucht nicht kugelsymmetrisch zu sein (sekundärer Effekt des KEF).

c) Durch die Wechselwirkung mit den geladenen Ligandenionen kann die Kugelsymmetrie einer geschlossenen Elektronenschale zerstört werden und davon ein Beitrag zum FG herrühren. Dieser Effekt ist der Quelle b) proportional, der Proportionalitätsfaktor $-\gamma_\infty$ wird allgemein als Gitter-STERNHEIMER-Faktor bezeichnet.

d) Auch die nichtsphärischen Elektronenverteilungen desselben Atoms können die Rumpfelektronen

polarisieren. Dieser Beitrag ist der Quelle a) proportional, der Faktor $-R_Q$ heißt Atom-STERNHEIMER-Faktor.

Sammelt man die Beiträge a) bis d) in einer Gleichung zusammen, so ergibt sich für die Feldgradiententensorkomponenten

$$e q_{ij} = V_{ij} = (1 - R_Q) V_{ij}^{3d} + (1 - \gamma_\infty) V_{ij}^{\text{Gitter}}. \quad (3)$$

2. Das kristallelektrische Feld

In den beiden Molekülen sind die Atome in einer geraden, regelmäßigen Doppelpyramide angeordnet mit den beiden C_5H_5 -Ringen als Grund- bzw. Deckfläche und dem Metall im Schnittpunkt der Mantellinien. z -Achse ist die 5-zählige Molekülachse (Abb. 1).

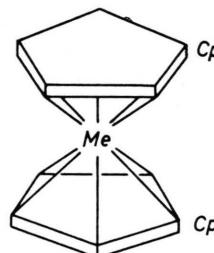


Abb. 1. Struktur der beiden MeCp_2 .

Ihre röntgenographischen Strukturdaten sind

$$\text{FeCp}_2^7: \text{C} - \text{C} = 1,43 \text{ \AA}; \quad \text{Fe} - \text{C} = 2,03 \text{ \AA}.$$

$$[\text{CoCp}_2]^8: \text{C} - \text{C} = 1,43 \text{ \AA}; \quad \text{Co} - \text{C} = 2,10 \text{ \AA}.$$

Wir sind von folgendem Modell ausgegangen; die beiden Cyclopentadienylringe (Cp) besitzen jeweils sechs π -Elektronen, sind also einfach negativ geladen. Das Zentralatom ist zwei- bzw. dreifach ionisiert, in unseren beiden Verbindungen hat es daher zu der Ar-Konfiguration noch sechs 3d-Elektronen.

Die Störung durch das Potential $K(r, \vartheta, \varphi)$ des Feldes der π -Elektronen hebt die Entartung der 3d-Orbitale des freien Zentralions teilweise auf. Das Potential kann in Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ entwickelt werden und muß die Symmetrie der Ligandenanordnung widerspiegeln. Zur Durchführung der Störungsrechnung werden jedoch nur Matrixelemente zwischen den 3d-Funktionen k

$$\langle k' | K | k \rangle, \quad (4)$$

$$k = R_{3d}(r) Y_2^k(\vartheta, \varphi) \quad (5)$$

⁷ E. A. SEYBOLD u. L. E. SUTTON, J. Chem. Phys. **23**, 1967 [1955].

⁸ W. P. FAB u. E. O. FISCHER, Z. Anorg. Allg. Chem. **274**, 317 [1953].

⁵ M. H. COHEN u. F. REIF, Solid State Phys. **5**, 339 [1957].

⁶ R. G. BARNES, R. L. MÖSSBAUER, E. KANKELEIT u. J. M. POINDEXTER, Phys. Rev. **136**, A 175 [1964].

Orbital	Y_2^0	V_2	V_{zz}	Y_4^0	V_4	$3 Y_2^2$	$e\eta q$
3d 0	$\frac{4}{7}$	$\frac{4}{7}A_2\langle r^2 \rangle$	$-\frac{4}{7}\langle r^{-3} \rangle$	$\frac{4}{2}1$	$\frac{4}{2}8A_4\langle r^4 \rangle$	0	0
3d ± 1	$\frac{2}{7}$	$\frac{2}{7}A_2\langle r^2 \rangle$	$-\frac{2}{7}\langle r^{-3} \rangle$	$-\frac{3}{2}1$	$-\frac{3}{2}1A_4\langle r^4 \rangle$	0	0
3d ± 2	$-\frac{4}{7}$	$-\frac{4}{7}A_2\langle r^2 \rangle$	$\frac{4}{7}\langle r^{-3} \rangle$	$\frac{8}{2}1$	$\frac{8}{2}1A_4\langle r^4 \rangle$	0	0
xz	$\frac{2}{7}$	$\frac{2}{7}A_2\langle r^2 \rangle$	$-\frac{2}{7}\langle r^{-3} \rangle$	$-\frac{3}{2}1$	$-\frac{3}{2}1A_4\langle r^4 \rangle$	$\frac{6}{7}$	$-\frac{6}{7}\langle r^{-3} \rangle$
yz	$\frac{2}{7}$	$\frac{2}{7}A_2\langle r^2 \rangle$	$-\frac{2}{7}\langle r^{-3} \rangle$	$-\frac{2}{2}1$	$-\frac{2}{2}1A_4\langle r^4 \rangle$	$-\frac{6}{7}$	$\frac{6}{7}\langle r^{-3} \rangle$

Tab. 1. Matrixelemente zwischen 3d-Funktionen.

benötigt; da das Potential bei den verschiedenen möglichen Symmetrieeoperationen stets in sich selbst übergehen muß, verbleiben schließlich als einzige wesentliche Entwicklungsglieder, welche zu verschiedenen Aufspaltungen führen können^{9, 10}

$$-K(r, \vartheta, \varphi) = A_2 r^2 Y_2^0(\vartheta, \varphi) + A_4 r^4 Y_4^0(\vartheta, \varphi). \quad (6)$$

Die Koeffizienten A hängen nur vom Ringabstand ab.

Die 3d-Elektronen sehen ein rein zylindersymmetrisches Potential. Es treten keine Nichtdiagonalglieder in (4) auf, m wird deshalb auch eine gute Quantenzahl genannt. Zustände mit gleichem Betrag der magnetischen Quantenzahl bleiben entartet. Die Erwartungswerte der verschiedenen vorkommenden Operatoren sind alle in Tab. 1 zusammengestellt. Darin beziehen sich die radialen Mittelwerte stets auf die 3d-Radialfunktionen.

Am Beispiel des Fe III im FeCp₂ mit $\langle r^2 \rangle = 1,4$ at. E und $\langle r^4 \rangle = 4,5$ at. E, gewonnen aus WATSONS SCF-Radialfunktionen¹¹, sind die so erhaltenen Aufspaltungen in Abb. 2 wiedergegeben. Die Korrekturen, welche für die Bereiche $r_{3d} > R_{\text{Ring}}$ anzubringen sind, sind klein und wir haben sie in Abb. 2 nicht berücksichtigt*.

Die effektiven magnetischen Momente aller ferromähnlichen MeCp₂ können nur durch die Annahme erklärt werden, daß die (3d0)- und (3d ± 2)-Orbitale eine Unterschale bilden, innerhalb der allein die Hundsche Regel gilt, und die ganz deutlich von den (3d ± 1)-Zuständen getrennt liegt. So verhalten sich z. B. die beiden zu behandelnden Verbindungen diamagnetisch, ihre Konfiguration ist (3d0)² (3d ± 2)⁴. Dies kann in Abb. 2 nur für Ringabstände zwischen 1,5 und 1,65 Å eintreten, also bei kleineren Werten als den röntgenographisch ermittel-

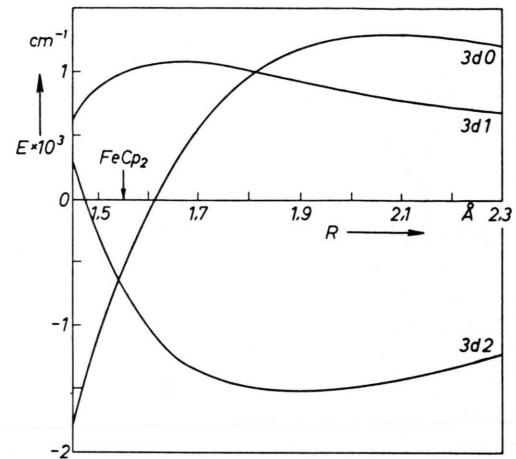


Abb. 2. Aufspaltung der 3d-Orbitale im kristallelektrischen Feld in Abhängigkeit vom Abstand Metall-Ladungsschwerpunkt der π -Elektronen des (C₅H₅)-Ringes. Dimension: $R = [\text{\AA}]$; $E = [\text{cm}^{-1}]$.

ten C-Atomlagen. Das wiederum ist physikalisch verständlich, da ja die π -Ringe näher beim Zentralion liegen.

Auch die geforderte Eindringtiefe scheint vernünftig zu sein. Der Radialteil einer C-2p-Funktion vom SLATER-Typ lautet

$$R_{2p}(r) = N r e^{-\alpha r}. \quad (7)$$

Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen r und $r + dr$ gilt:

$$w_{2p}(r) = R_{2p}^2 r^2 = N^2 r^4 e^{-2\alpha r}. \quad (8)$$

Deren Maximum liegt bei $r = 2/\alpha$; für den üblichen α -Wert von ZENER¹² $\alpha = 1,6$ ist der Abstand des Maximums der Ladungsverteilung der π -Elektronen des Ringes von den C-Atomen 1,25 at. E = 0,66 Å. Von den Metallen beträgt der Abstand $R_{\text{Fe}} = 1,55$ Å, $R_{\text{Co}} = 1,60$ Å.

⁹ R. E. ROBERTSON u. H. M. McCONNELL, J. Phys. Chem. **64**, 70 [1960].

¹⁰ M. NUSSBAUM, Dissertation, Universität München 1964.

¹¹ R. E. WATSON, Technical Report 12, Solid State and Molecular Theory Group, MIT [1959].

* Die Werte der Abb. 1 in ⁹ sind inkorrekt (priv. Mitteilung Dr. ROBERTSON).

¹² C. ZENER, Phys. Rev. **36**, 51 [1930].

3. Optische Spektren der Dicyclopentadienyle

In Abb. 3 sind die 3d-Energieniveaus im zylindersymmetrischen KEF und ihre Besetzung im $^1\Sigma$ -Grundzustand gezeichnet. Zwischen dem Grundterm und den Termen angeregter Konfigurationen sind optische Übergänge möglich, und man kann daraus die Größe der Aufspaltung ermitteln.

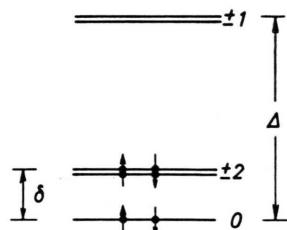


Abb. 3. Diamagnetischer Grundzustand.

Um zu den angeregten Konfigurationen zu gelangen muß deshalb, je nach Herkunft des Elektrons, der Betrag Δ oder $\Delta - \delta$ aufgebracht werden. Die optisch gemessenen Übergangsfrequenzen sind jedoch nicht mit diesen Übergangenergien zu identifizieren.

In Tab. 2 sind für verschiedene Konfigurationen in Spalte (1) die zugehörigen Wellenfunktionen (2), die notwendige Anregung (3) und die aus der KFT gewonnenen Korrelationsenergien (4)¹³ angegeben. Die Energiedifferenz vom Grundzustand wurde für die CONDON-SLATER-Parameter¹³ $F_2 = 1430 \text{ cm}^{-1}$ und $F_4 = 105 \text{ cm}^{-1}$ (5) berechnet.

Durch eine vorhandene Kovalenz wird die Korrelationsenergie in zweierlei Weise modifiziert.

a) Die einzelnen Orbitale sind nur noch mit dem Quadrat ihrer Koeffizienten der Linearkombination (C^2) an dem Zustandekommen der Korrelationsenergie beteiligt; aus einer SCF-Rechnung¹⁴ wurde $C(3d0) = 1$, $C(3d1) = 0,9$ und $C(3d2) = 0,9$ entnommen. Der Koeffizient $C(3d1)$ ist der des antibindenden Orbitals, in den ja das Elektron angeregt werden soll. Die so berechneten Werte sind in Spalte (6) und (7) aufgeführt.

b) Die CONDON-SLATER-Parameter selbst werden kleiner, weil nur ein Teil der gesamten Elektronenladung eines Orbitals mit einem Teil der Ladung eines anderen in Wechselwirkung tritt. Die Parameter werden daher mit einem nephelauxetischen Faktor¹⁵ versehen. Für Spalte (8) wurde der Wert¹³ 0,85 benutzt.

Für das FeCp_2 sind folgende gemessene Energien in¹⁴ angegeben:

1. Übergangsgruppe	2. Übergang	3. Übergangsgruppe
2,75	3,10	3,82

2,75 3,10 3,82 4,77 6,17 eV

Der 3. Übergang erfolgt im π -System der Ringe. Die beiden anderen Übergänge haben wir mit den Werten der Spalte (8) gedeutet. Das Spektrum wird am besten für die Aufspaltungen $\Delta = 2,8 \text{ eV}$ und $\delta = -0,4 \text{ eV}$ wiedergegeben [Spalte (9)]. Spinverbotene Übergänge erscheinen dann bei 2,2 und 3,7 eV. Die Aufspaltungen liegen um eine Größen-

Konfig.	Wellenfunktion	Anreg.	Kristallfeldtheorie ¹³		Ligandenfeldtheorie (diese Arbeit)			
			$15F_0-$	eV	$15F_0-$	eV	eV	eV
$^1\Sigma$	$ 0\bar{0}2\bar{2}\cdot 2\bar{2}\rangle$	0	$-20F_2 - 110F_4$	0	$-18,8F_2 - 60,8F_4$	0	0	0
$^1\Phi$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(0\bar{0}2\bar{2}\cdot 2\bar{1}\rangle + 0\bar{0}2\bar{2}\bar{1}\cdot 2\rangle)$	$\Delta - \delta$	$-29F_2 - 100F_4$	-1,46	$-22,4F_2 - 65,4F_4$	-0,69	-0,55	2,8
$^1\Pi$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(0\bar{0}2\bar{2}\cdot 2\cdot \bar{1}\rangle + 0022\cdot 1\cdot 2\rangle)$	$\Delta - \delta$	$-17F_2 - 160F_4$	-0,12	$-14,6F_2 - 104,6F_4$	0,18	0,14	2,7
$^1\Pi$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(0\bar{1}2\bar{2}\cdot 2\cdot \bar{2}\rangle + 1\bar{0}2\bar{2}\cdot 2\cdot \bar{2}\rangle)$	Δ	$-11F_2 - 190F_4$	0,56	$-10,3F_2 - 123,7F_4$	0,72	0,58	3,9
Φ_ϵ	$^1\Pi^1\Pi'$		$-4\sqrt{6}F_2 + 20\sqrt{6}F_4$	-1,10	$-7,1F_2 + 35,4F_4$	-0,79	-0,63	
	$ \bar{2}\bar{2}\cdot 21\bar{0}\rangle$	$\Delta - \delta$	$-29F_2 - 170F_4$	-2,35	$-22,4F_2 - 111,0F_4$	-1,28	-1,01	2,2
$^3\Pi$	$ \bar{2}\bar{2}\cdot 2\cdot 100\rangle$	$\Delta - \delta$	$-29F_2 - 170F_4$	-2,35	$-22,4F_2 - 111,0F_4$	-1,28	-1,01	2,2
$^3\Pi$	$ \bar{2}\bar{2}\cdot 2\cdot \bar{2}01\rangle$	Δ	$-13F_2 - 250F_4$	-0,46	$-11,9F_2 - 171,0F_4$	-0,19	-0,15	2,7
Δ^5	$^3\Pi^3\Pi$		$-2\sqrt{6}F_2 + 10\sqrt{6}F_4$	-0,55	$-3,5F_2 + 17,7F_4$	-0,39	-0,31	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)

Tab. 2. Korrelationsenergien.

¹³ D. A. LEVY u. L. E. ORGEL, The Electronic Spectra of Sandwich Molecules, unveröffentlicht.

¹⁴ J. P. DAHL u. C. J. BALLHAUSEN, Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat. Fys. Medd. **33**, no. 5 [1961].

¹⁵ C. K. JØRGENSEN, J. Inorg. Nucl. Chem. **8**, 143 [1958].

ordnung über den aus Abb. 2 ablesbaren. Es ist bekannt, daß Energien aus einer rein elektrostatischen Rechnung nicht besser mit dem Experiment übereinstimmen¹⁶. Zur Anpassung daran sind jedoch die radialen Mittelwerte abzuändern und nicht die Koeffizienten A aus geometrischen Überlegungen, welche allein zur Berechnung des Gitterbeitrages zum FG benötigt werden.

4. Spin-Bahn-Kopplung

Durch die Spin-Bahn-Kopplung werden dem diamagnetischen Grundzustand nur paramagnetische Terme beigemischt. Endgültig lautet dieser, mit Hilfe der ausführlichen Tabellen in¹⁰ berechnet

$$\begin{aligned} \Phi = & |0\bar{0}2\bar{2}-2-\bar{2}\rangle + \frac{\frac{1}{2}\sqrt{6}\xi}{E(^3\Pi)-E(^1\Sigma)} \\ & (|0-12\bar{2}-2-\bar{2}\rangle + |\bar{0}12\bar{2}-2-\bar{2}\rangle) \quad (9) \\ & + \frac{\xi}{E(^3\Pi)-E(^1\Sigma)} (|0\bar{0}2\bar{2}-\bar{2}-1\rangle + |0\bar{0}21-2-\bar{2}\rangle). \end{aligned}$$

Wegen der großen Energiedifferenzen der spinverbotenen Übergänge und dem kleinen Wert⁴ $\xi = 100 \text{ cm}^{-1}$ sollten die Beimischungen kleiner als 10^{-2} sein, der Beitrag zu den Erwartungswerten also kleiner als 10^{-4} . Auf der magnetischen Waage wurden auch keine paramagnetischen Anteile gefunden. Die Spin-Bahn-Kopplung kann man daher vernachlässigen.

5. Feldgradient

Zur Berechnung des Feldgradienten haben wir Gl. (3) verwendet,

$$V_{ij} = (1 - R_Q) V_{ij}^{3d} + (1 - \gamma_\infty) V_{ij}^{\text{Gft}}. \quad (3)$$

Da das Potential des Ligandenfeldes K in analytischer Form bekannt ist, läßt sich der Gitterbeitrag leicht angeben, und er lautet mit $z = r \cos \vartheta$

$$K = -[A_2(3z^2 - r^2) + A_4(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4)], \quad (10)$$

$$[K_{zz}]_{\vartheta=0} = -4A_2, [K_{xx} - K_{yy}]_{\vartheta=0} = 0. \quad (11), \quad (12)$$

Der Valenzelektronenbeitrag stammt von ihrem Kernattraktionspotential und ist quantenmechanisch über die SLATER-Determinante Φ der Gesamtelektronenfunktion des Atoms zu mitteln

$$V_{ii}^{3d} = \langle \Phi | \sum_i \text{3d besetzt} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_i} \left(-\frac{e^2}{r_i} \right) | \Phi \rangle. \quad (13)$$

¹⁶ M. T. HUTCHINGS, Solid State Phys. **16**, 227 [1964].

Für SLATER-Determinanten aus Einelektronenfunktionen wird aus dem Erwartungswert einer Summe von Einelektronenoperatoren eine Summe von Erwartungswerten zwischen diesen Funktionen. Nach der Differentiation bleibt also

$$e q^{3d} = V_{zz}^{3d} = e^2 \sum_k \langle k | \frac{3z^2 - r^2}{r^5} | k \rangle, \quad (14)$$

$$e \eta q^{3d} = (V_{xx} - V_{yy})^{3d} = e^2 \sum_k \langle k | \frac{3x^2 - 3y^2}{r^5} | k \rangle. \quad (15)$$

a) Asymmetrieparameter η

Das KEF selbst erzeugt keinen Asymmetrieparameter (12). Nach Tab. 1 ist auch von den 3d-Elektronen keiner zu erwarten. Dies beruht auf dem primären Effekt des KEF. Geht man nämlich von der komplexen Schreibweise der 3d-Funktionen zu deren reellen über,

$$|xz\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |-1\rangle), \quad (16)$$

$$|yz\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |-1\rangle),$$

so könnte nach Tab. 1 ein Asymmetrieparameter auftreten. Sind jedoch die $(3d \pm 1)$ -Orbitale gleich stark besetzt und damit auch xz und yz , so kompensieren sich die Beiträge gerade. Wegen der Entartung der $(3d \pm 1)$ -Orbitale in diesem KEF ist dies bei jeder Temperatur der Fall. Hier herrscht also völlige Übereinstimmung mit dem Experiment.

b) Feldgradient $e q$

Das Ergebnis der Integrationen V_{zz} ist für die einzelnen Orbitale in Tab. 1 mitaufgeführt. Sie sind für die besetzten Zustände aufzusummen. Darin unterscheiden sich die Kristall- und Ligandenfeldbetrachtungen.

In der KFT geht man von der Konfiguration $(3d0)^2(3d \pm 2)^4$ aus.

In der LFT berücksichtigt man die Kovalenz, d. h. die in Wirklichkeit vorliegende Linearkombination aus Ring- und Metallorbitalen. Die letzteren tragen nur noch mit dem Bruchteil C^2 zu dem FG bei. Im Gegensatz zu Kap. 3 ist auch für 3d1 der Koeffizient des bindenden Zustandes zu verwenden, da ja der FG im Grundzustand der Molekel gemessen wird.

In¹⁷ sind durch ein SCF-Verfahren die C 's für beide Verbindungen gewonnen worden. Mit anderen Ausgangsfunktionen wurde in¹⁴ zwar nur das FeCp₂

¹⁷ E. M. SHUSTOROVICH u. M. E. DYATKINA, Dokl. Akad. Nauk SSSR. **128**, 1234 [1959].

berechnet, doch stimmen die Überlappungsintegrale des $[\text{CoCp}_2]^+$ mit den darin angegebenen gut überein². Nach der WOLFSBERG-HELMHOLTZ-Näherung darf man annehmen, daß eine SCF-Rechnung für Co dieselben Werte liefert hätte. Angegeben sind allerdings die Koeffizienten orthogonaler Symmetrieorbitale. Diese sind durch Linearkombination aus Metall- und Ringorbitalen entstanden. Durch Umkehr der Transformation sind in² die reinen, auch an dieser Stelle interessierenden Metallkoeffizienten zurückgewonnen worden. Die Quadrate der verwendeten Koeffizienten und ihre Herkunft haben wir unten angeführt.

Orbital Autor	FeCp_2		$[\text{CoCp}_2]^+$	
	nach ¹⁷	nach ²	nach ¹⁷	nach ²
C_{3d0}^2	1	1	1	1
C_{3d1}^2	0,137	0,153	0,194	0,165
C_{3d2}^2	0,723	0,779	0,903	0,779

Die berechneten FG haben wir in Tab. 3 zusammengestellt, zum Vergleich erscheinen darin auch der experimentelle Wert und die Ergebnisse der Arbeiten² und³.

c) Sternheimer-Korrekturen

In den ersten Zeilen der Tab. 3 haben wir die FG ohne Berücksichtigung der Polarisationseffekte mit den aus WATSONS SCF-Funktionen¹¹ erhaltenen $\langle r^{-3} \rangle$ gebildet.

Für das Fe haben WATSON und FREEMAN¹⁸ ein unrestricted HARTREE-FOCK (UHF)-Verfahren durchgeführt und daraus den Wert $(1 - R_Q) \langle r^{-3} \rangle = 3,3$ at. E erhalten, welchen auch wir verwendet haben. Diese Wahl ist etwas problematisch, da der UHF-Wert für die ⁵D-Grundkonfiguration berechnet wurde, in der ein Elektron mit β -Spin die inneren Schalen und die gesamte einfach besetzte 3d-Schale mit α -Spin polarisiert, was ja bei dem ¹ Σ -Zustand nicht der Fall ist. Für das Co existiert keine UHF-Rechnung. Wir haben deshalb angenommen, daß in der isoelektronischen Verbindung der Elektronenbeitrag um den gleichen Prozentsatz vermindert wird.

Als Gitterbeiträge haben wir benutzt:
für das Fe

$$(1 - \gamma_\infty) = 12^4; R = 1,55 \text{ \AA};$$

$$4(1 - \gamma_\infty) A_2 = 0,15 \text{ at. E.}$$

¹⁸ A. J. FREEMAN u. R. E. WATSON, Phys. Rev. **131**, 2566 [1963].

¹⁹ T. P. DAS u. M. POMERANTZ, Phys. Rev. **123**, 2070 [1961].

Orbital	Ergebnisse dieser Arbeit			Vergleich	
	KFT	LFT, Koeffizienten aus ¹⁷	aus ²	Rechnung ^{2,3}	Experiment
$[\text{CoCp}_2]^+$					
Winkelintegration					
3d 0	-8	-8	-8		
3d ± 1	0	-1,55	-1,32		
3d ± 2	16	14,45	12,45		
$\frac{1}{r} \times$	8	4,90	3,13		
Feldgradient in at. E.					
a) ohne STERNHEIMER-Korrektur, $\langle r^{-3} \rangle = 6,66$ at. E.					
	7,61	4,66	2,98	2,37	2,11
b) mit STERNHEIMER-Korrektur, $(1 - R_Q) \langle r^{-3} \rangle = 4,4$ at. E.					
	4,87	2,92	1,81	1,06	1,67
FeCp_2					
Winkelintegration					
3d 0	-8	-8	-8		
3d ± 1	0	-1,10	-1,22		
3d ± 2	16	11,56	12,45		
$\frac{1}{r} \times$	8	2,46	3,23		
Feldgradient in at. E.					
a) $\langle r^{-3} \rangle = 5,04$ at. E.					
	5,76	1,77	2,33	1,58	
b) $(1 - R_Q) \langle r^{-3} \rangle = 3,3$ at. E.					
	3,62	1,01	1,37	0,33	1,25 für $Q = 0,18$ 0,78 für $Q = 0,29$ b

Tab. 3. Ergebnisse der Feldgradientenberechnung.

für das Co

$$(1 - \gamma_\infty) = 8^{19}; R = 1,60 \text{ \AA};$$

$$4(1 - \gamma_\infty) A_2 = 0,16 \text{ at. E.}$$

d) Experimentelle Feldgradienten

In den Arbeiten² und³ wurde aus den Messungen von VOITLÄNDER, LONGINO, KLOCKE und THIEME²⁰ an $[\text{CoCp}_2]^+ [\text{ClO}_4]^-$ als experimenteller FG angegeben:

²⁰ J. VOITLÄNDER, H. KLOCKE, R. LONGINO u. H. THIEME, Naturwiss. **49**, 491 [1962].

ohne STERNHEIMER-Korrektur
des Quadrupolmomentes
mit STERNHEIMER-Korrektur
des Quadrupolmomentes

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

Für FeCp_2 aus den Messungen von KIENLE, ZAHN und EICHER²¹ mit dem Quadrupolmoment $Q = 0,18 \text{ b}$

$$e q = 1,67 \text{ at. E.}$$

Neuerdings hat INGALLS⁴ jedoch $Q = 0,29 \text{ b}$ gefunden. Damit wird der FG nur

$$e q = 0,78 \text{ at. E.}$$

e) Temperaturabhängigkeit

Die Frequenz der gemessenen Quadrupolkopplungskonstanten $e^2 q Q$ nimmt mit steigender Temperatur ab. Dafür sollte das Verhalten des FG verantwortlich sein. Qualitativ lässt sich diese Verminde rung unter der Annahme verstehen, daß Übergänge von $(3d \pm 2)$ nach $(3d \pm 1)$ stattfinden, doch die quantitative Behandlung gibt den gemessenen Wert von $10^{-4} [\text{°C}^{-1}]$ nicht richtig wieder. Möglich wäre auch eine Änderung des Anionenbeitrages (siehe unter f).

f) Diskussion der Ergebnisse

Es ist bemerkenswert, Welch gute Ergebnisse die gegenüber dem LCAO-MO-Modell mathematisch so viel einfache LFT liefert. Ist einmal das KEF berechnet, so lassen sich die Ergebnisse leicht auf eine ganze Klasse von Verbindungen übertragen. Sind dafür keine SCF-Koeffizienten bekannt, so wird man auch mit einer WOLFSBERG-HELMHOLTZ-Näherung viel besser auskommen als im Fall der LCAO-MO-Theorie. Andererseits darf man nicht vergessen, daß für so stark kovalent gebundene Moleküle die LCAO-Beschreibung sicherlich angepaßter ist.

Wir haben keine 4p-Besetzung in Betracht gezogen, obwohl diese in den SCF-Rechnungen auftritt.

²¹ P. KIENLE, U. ZAHN u. H. EICHER, Z. Phys. **166**, 221 [1962].

²² B. R. McGARVEY, J. Chem. Phys. **41**, 3743 [1964].

Diese ist stark in Zweifel zu ziehen²². Außerdem sind wir in der LFT konsequenterweise von den Atomfunktionen ausgegangen und nicht von den für die SCF-Rechnungen verwendeten.

Die Spektren würden mit SLATER-Funktionen besser wiedergegeben²³. Für den FG trifft das nicht so zu. Wir hätten aber einen nephelauxetischen Faktor der Art des Kap. 3 einführen können. Dadurch würde der FG für das $[\text{CoCp}_2]^+$ mit den Koeffizienten von² und das FeCp_2 mit denen von¹⁷ praktisch den experimentellen Wert liefern.

Vernachlässigt wurde für das Dicyclopentadienyl-kobaltkation der Einfluß des Anions. Das ist nicht ganz gerechtfertigt, denn man weiß von den Messungen am Ferrocinium, daß verschiedene Anionen unterschiedliche FG erzeugen. Dort tritt dies aber so stark in Erscheinung, weil der FG des Kations fast verschwindet. Letzteres kann man auch am Ergebnis der LFT ablesen, wenn man sich ein $3d \pm 2$ -Elektron abgespalten denkt. Eine Änderung des Anionenbeitrages könnte aber für das Temperaturverhalten verantwortlich sein.

Wir wollen an dieser Stelle bemerken, daß durch die Störungsrechnung verschiedene $\langle r^{-3} \rangle$ -Werte für verschiedene Orbitale nicht entstehen können. Allerdings könnte dies durch ein UHF-Verfahren geschehen.

Die hier durchgeführte KFT-Rechnung liefert das selbe Vorzeichen wie die Analyse nach dem LCAO-Modell; das in²⁴ erhaltene andere Vorzeichen des FG basiert auf einer unvollständigen Potentialentwicklung.

Dem Direktor des Physikal.-Chem. Instituts der Universität München, Herrn Prof. G.-M. SCHWAB, danken wir für das dieser Arbeit gezeigte Interesse.

²³ R. R. SHARMA u. T. P. DAS, J. Chem. Phys. **41**, 3581 [1964].

²⁴ R. L. COLLINS, J. Chem. Phys. **42**, 1072 [1965].