

Prozesse im Höchtvakuum 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 ($10^{-4} \dots 10^{-6}$ Torr) durch die Annahme, daß das Metall auf extrem reinen Oberflächen kondensiert wird³. Eine Überprüfung der Ergebnisse im Höchtvakuum (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 Adsorptionsschichthypothese^{1, 2} die auftretenden Effekte qualitativ deutet 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. Naturforschg. **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 $\Delta/\Delta_{\text{Oh}}$, partially including π - and δ -antibonding effects, are $-\frac{4}{9}$ for the tetrahedron, $-\frac{8}{9}$ for the cube, $-\frac{1}{3}$ for the tetrahedron, $+\frac{1}{3}$ for the tetrakisoctahedron and triakisoctahedron when equal central atom ligand distances are considered. The proposed procedure, including also lower symmetries, is compared with the Ξ -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

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

Das negative Vorzeichen bedeutet, daß im Tetraeder die Folge der Einelektronenterme 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 Spaltterminen der d-Niveaus, sondern von antibindenden Einelektronenzuständen, 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 Ξ -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. K. JØRGENSEN, R. PAPPALARDO u. H.-H. SCHMIDTKE, Z. Phys. Chem., N. F. **38**, 118 [1963].

⁴ 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].



mung der Bahnenergiedifferenzen (orbital energy differences) die Winkelanteile von Funktionen des Zentralatoms, die symmetrieadaptierten Ligandenfunktionen und die aus der MO-LCAO-Theorie und der MULLIKENSchen Näherung⁵ abgeleiteten Annahme, daß der σ -Antibindungscharakter eines Ein-elektronenmolekülzustandes dem Quadrat des Überlappungsintegrals zwischen Zentralatom- und Ligandenfunktion proportional ist.

Da alle genannten Theorien im Rahmen der MO-LCAO-Näherung (auch die Kristallfeldtheorie kann als eine ihrer Grenzfälle angesehen werden) die Punktsymmetrie des Moleküls und die Transformationseigenschaften der Zentralatomfunktionen gleichermaßen enthalten, kann gefolgert werden, daß sich relative Aussagen, wie etwa die in Gl. (1), auch aus gruppen- und darstellungstheoretischen Betrachtungen allein ergeben. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß aus Symmetriebetrachtungen und aus den Matrizen der irreduziblen Darstellungen der Kugeldrehgruppe die obige Beziehung leicht abgeleitet werden kann und daß sie auch dann gilt, wenn π - und δ -Bindungseffekte wirksam sind. Für andere kubische Symmetrien (Würfel, Kubo-Oktaeder, Tetrakis-hexaeder etc.) ergeben sich ähnliche Relationen. Daneben sollen Beziehungen zwischen der vorliegenden Arbeit und der Ξ -Methode, die zunächst nur für σ -Wechselwirkungen entwickelt wurde, aufgezeigt und diskutiert werden. Beide Verfahren erweisen sich formal besonders für niedere Symmetrien und unter gewissen Bedingungen als identisch. Dadurch erhält die Ξ -Methode, die auf Grund von gewissen, die Rechnung vereinfachenden Modellvorstellungen konzipiert wurde, eine bessere physikalische Begründung.

Bindungscharakter

Um den in dieser Arbeit verwendeten Begriff des σ -, π - und δ -Bindungscharakters (oder -effekts) zu erläutern, beginnen wir zum besseren Verständnis mit dem einfachen, allgemein bekannten Fall einer Zerlegung von p-Funktionen in bestimmte Richtungen. Abb. 1 erklärt die Zerlegung einer p-Funktion bei Auszeichnung einer in der $x-y$ -Ebene gelegenen Richtung L und zeigt die Analogie zu einer

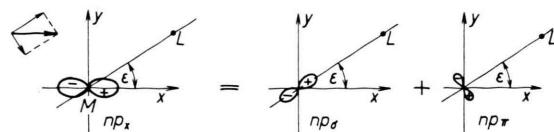


Abb. 1. Die Zerlegung einer p-Funktion in der $x-y$ -Ebene bezüglich einer Richtung L und die analoge Vektorzerlegung.

entsprechenden Vektorzerlegung. Der analytische Ausdruck hierfür lautet bekanntlich

$$p_x = p_\sigma \cos \varepsilon - p_\pi \sin \varepsilon. \quad (2)$$

Wir sagen nun, die Funktion p_x habe bezüglich der durch den Winkel ε gegebenen Richtung $\cos^2 \varepsilon$ σ - und $\sin^2 \varepsilon$ π -Bindungscharakter. Die p_y -Funktion zerlegt sich entsprechend nach

$$p_y = p_\sigma \sin \varepsilon + p_\pi \cos \varepsilon. \quad (3)$$

Die aus Gl. (2) und (3) gebildete unitäre Matrix ist aber gleich der Reziproken einer Transformationsmatrix, die sich aus der Drehung des x, y -Achsenkreuzes um den Winkel ε im mathematisch positiven Sinn ergibt. Entsprechendes gilt für die dreidimensionale Matrix, die bei Zerlegungen im Raum entsteht. Diese Matrix läßt sich leicht mit der dreidimensionalen Darstellung $\mathfrak{D}^{(1)}$ der Kugeldrehgruppe in Zusammenhang bringen. Nach ROSE⁶ liefert die durch die EULERSchen Winkel α, β, γ gegebene Drehung $R(\alpha, \beta, \gamma)$, angewandt auf die reelle Basis p_x, p_y, p_z , eine Matrix \mathfrak{M} , die bis auf eine Ähnlichkeitstransformation $\mathfrak{M}_s = \mathfrak{U} \mathfrak{M} \mathfrak{U}^{-1}$ mit der transponierten, von WIGNER⁷ definierten Darstellungsmatrix $D_{m'm}^{(1)}$ identisch ist. Die unitäre Transformation \mathfrak{U} ist durch den Wechsel der Basis von komplexen zu reellen Funktionen gegeben (s. mathematischen Anhang). Gleichzeitig wird mit den d, f, ...-Funktionen verfahren. Die Zerlegung der d-Funktionen durch Auszeichnung einer Richtung liefert den σ -, π - und δ -Bindungscharakter einer solchen Funktion. Die 5-dimensionale Zerlegungsmatrix $\mathfrak{B}^{(2)}$ findet man aus der Darstellungsmatrix $\mathfrak{D}^{(2)}$ durch Transposition, Ähnlichkeitstransformation mit \mathfrak{U} und anschließender Inversion. Allgemein gilt

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_s^{(j)} &= \mathfrak{D}^{(j)\prime}, & (\text{Transposition}), \\ \mathfrak{M}^{(j)} &= \mathfrak{U}^{-1} \mathfrak{M}_s^{(j)} \mathfrak{U} & \text{mit } \psi_s = \mathfrak{U} \psi, \\ \mathfrak{B}^{(j)} &= [\mathfrak{M}^{(j)}]^{-1}. & (4) \end{aligned}$$

⁵ R. S. MULLIKEN, J. Phys. Chem. **56**, 295 [1952].

⁶ M. E. ROSE, Elementary Theory of Angular Momentum, John Wiley, New York 1957.

⁷ E. WIGNER, Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren, Vieweg, Braunschweig 1931.

Daraus ergibt sich

$$\mathfrak{D}^{(j)} = [\mathfrak{U}^{-1} \mathfrak{D}^{(j)'} \mathfrak{U}]^{-1} = \mathfrak{U}^{-1} \mathfrak{D}^{(j)*} \mathfrak{U}, \quad (5)$$

da $\mathfrak{D}^{(j)}$ eine unitäre Matrix ist. Die Zerlegungsmatrix läßt sich also formal recht einfach durch die WIGNER-sche Darstellungsmatrix ausdrücken. In der Praxis bereitet die Durchführung der Ähnlichkeitstransformation für $j \geq 2$ wegen der höheren Dimensionen der Matrizen einige Schwierigkeiten. Im Falle der d-Funktionen geht man deshalb zweckmäßiger von den Transformationseigenschaften eines Tensors zweiten Grades mit den Komponenten T_{ij} aus. Die Ausreduktion ergibt neben dem totalsymmetrischen und dem schiefen Tensor einen weiteren, dessen Komponenten eine irreduzible Darstellung induzieren, die mit $\mathfrak{D}^{(2)}$ äquivalent ist. Bekanntlich sind die reellen fünf d-Funktionen Komponenten eines irreduziblen, symmetrischen Tensors zweiten Grades. Wählt man die Tensorkomponenten so, wie die Winkelanteile der d-Funktionen, nämlich

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{2}\sqrt{15}(x^2 - y^2)/r^2, \\ \psi_2 &= \sqrt{5}(z^2 - \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{2}y^2)/r^2, \\ \psi_3 &= \sqrt{15}xy/r^2, \quad \psi_4 = \sqrt{15}xz/r^2, \quad \psi_5 = \sqrt{15}yz/r^2,\end{aligned}\quad (6)$$

so errechnet sich die Matrix $\mathfrak{Z}^{(2)}$ mit Hilfe der Zerlegungseigenschaften von x , y , z , die durch die Matrix $\mathfrak{Z}^{(1)}$ [s. Gl. (32) im Anhang] gegeben sind. Die explizite Zerlegungsmatrix für d-Funktionen in Abhängigkeit von den EULERSchen Winkeln α , β , γ , die auch für andere Probleme interessant sein dürfte, ist im mathematischen Anhang angegeben. Durch sie wird die Zerlegung der Funktionen Gl. (6) bezüglich einer durch α , β , γ gegebenen Richtung angegeben, bei der zwei Komponenten σ - und gleichzeitig δ -Bindungen (die Quantenzahl λ der Drehimpulskomponente ist nicht definiert), zwei andere π -Bindungen und die letzte Komponente reine δ -Bindungen bilden können. Die Quadrate der Matrixelemente $z_{mm'}^{(j)}$ sind ein Maß für den Bindungscharakter oder, wenn die Molekülfunktion antibindend ist, für den Antibindungscharakter. Das Quadrat ergibt sich durch die Energieintegrale, die im Einelektronenbild die Funktion quadratisch enthält. Nichtdiagonalterme entfallen wegen der Orthogonalität der Funktionen, solange bei Ausreduktion von $\mathfrak{D}^{(j)}$ jede Rasse nur einmal vorkommt. Weiterhin gilt wegen der Normierungsbedingung

$$\sum_m z_{mm'}^{(j)} = 1 \quad \text{für jedes } m'. \quad (7)$$

Die Summe über die möglichen Bindungscharaktere ist also 1. Dabei muß auf die Einschränkung hingewiesen werden, daß eine Funktion besonders mit höherem j bezüglich einer Richtung gleichzeitig Bindungen verschiedenen Charakters eingehen kann. Diese Bindungen werden nur dann betätigt, wenn der Bindungspartner besetzte Funktionen passender Symmetrie anbietet kann.

Soweit die Betrachtung der Eigenschaften der Zentralatomfunktion. Wenden wir uns nun ihrer Umgebung zu. Bisher haben wir nur eine Richtung ausgezeichnet. Gehen wir jetzt über zu dem Fall mehrerer solcher Richtungen, wie es für die Theorie der Komplexverbindungen interessant ist. Die Frage, welche Funktionen bei gegebener Koordinationszahl und Symmetrie kombinieren können, beantwortet die Gruppentheorie. In den Tabellen von EISENSTEIN⁸ sind nicht nur die irreduziblen Darstellungen angegeben, die durch s-, p-, d- und f-Funktionen bei Reduktion der Symmetrie induziert werden, sondern es sind auch die σ - und π -Funktionen des Liganden-systems ausreduziert. Tab. 1 stellt eine solche Reduktionstabelle für das Oktaeder (Gruppe O_h , Koordinationszahl K.Z.=6) dar. Am Beispiel der d-Elek-

	a _{1g}	a _{2g}	e _g	t _{1g}	t _{2g}	a _{1u}	a _{2u}	e _u	t _{1u}	t _{2u}
s	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
p	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
d	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0
f	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1
σ	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0
π	0	0	0	1	1	0	0	0	1	1

Tab. 1. Reduktionstabelle für die Gruppe O_h und K.Z.=6.

tronen ist ersichtlich, daß die beiden e_g -Funktionen „reine“ σ -Bindungen und die drei t_{2g} -Funktionen „reine“ π -Bindungen bilden. Unter „rein“ wird hier verstanden, daß die e_g -Zustände keine π -Bindungsanteile, die t_{2g} -Zustände keine σ -Bindungsanteile enthalten. Beide können jedoch noch δ -Bindungen eingehen, was aus der Tabelle nicht ersichtlich ist. Beim Würfel (Tab. 2) enthalten die t_{2g} -Funktionen σ - und π -Bindungsanteile, die e_g -Funktionen sind dagegen

	a _{1g}	a _{2g}	e _g	t _{1g}	t _{2g}	a _{1u}	a _{2u}	e _u	t _{1u}	t _{2u}
σ	1	0	0	0	1	0	1	0	1	0
π	0	0	1	1	1	0	0	1	1	1

Tab. 2. Reduktionstabelle für die Gruppe O_h und K.Z.=8 nach EISENSTEIN⁸.

⁸ J. C. EISENSTEIN, J. Chem. Phys. **25**, 142 [1956].

nur π -bindend. Andere Fälle werden später unter den verschiedenen Symmetrien gesondert diskutiert.

Damit ist die Frage geklärt, welche Bindungsarten wir für eine Symmetrie und Koordinationszahl zu erwarten haben und welcher irreduziblen Darstellung (Rasse) sie angehören. Weiterhin ist zu untersuchen, wieviele Ligandenfunktionen gegebener Rasse mit den Zentralatomfunktionen kombinieren. Beim Oktaeder treten bei d-Elektronen jeweils nur $N=4$ Ligandenfunktionen an Stelle der möglichen 6 (K.Z.) mit den t_{2g} - und e_g -Funktionen des Zentralatoms in Wechselwirkung, und zwar in gleicher Weise. Zum Beispiel kombiniert die Funktion $\psi_3 = \sqrt{15} xy/r^2$ [Gl. (6)] nur mit π -Ligandenfunktionen, die in den vier Zentren auf der x, y -Ebene liegen. Gleiches gilt für die Funktion ψ_1 , nur daß es sich hier um σ -Ligandenfunktionen handelt. Die Funktion ψ_2 kombiniert zwar mit allen 6 Ligandenfunktionen, jedoch in unterschiedlicher Weise, wie die Symmetriefunktion zu e_g zeigt

$$(1/\sqrt{3}) (\sigma_1 + \sigma_2 - \frac{1}{2} \sigma_3 - \frac{1}{2} \sigma_4 - \frac{1}{2} \sigma_5 - \frac{1}{2} \sigma_6) \quad (8)$$

(bei Vernachlässigung der Liganden-Liganden-Überlappung). Ihr σ -Bindungscharakter ist jedoch wegen der Entartung mit ψ_1 der gleiche. Infolgedessen definieren wir die Kombinationszahl N der Ligandenfunktionen, die mit den Zentralfunktionen gegebener Rasse gleichartig kombinieren, stets als deren Minimum. Für das Oktaeder ergibt sich sowohl für den Zustand e_g als auch t_{2g} $N=4$. Beim Würfel sind die entsprechenden Werte $N=8$ für e_g und t_{2g} . Da die Zerlegung der Funktion mit Hilfe der Matrizen $\mathcal{B}^{(j)}$ bezüglich aller Koordinationsstellen bei kubischer Symmetrie gleichartig erfolgt, muß der oben definierte Bindungscharakter bezüglich eines Zentrums einfach mit N multipliziert werden, um den gesamten Bindungs- oder Antibindungseffekt für alle Zentren zu erhalten. Damit werden Ligandenwechselwirkungen untereinander vernachlässigt.

Somit ist das vorliegende Verfahren definiert, und wir können als Beispiel nun spezielle Symmetrien diskutieren.

Tetraedersymmetrie T_d

Der Reduktionstabelle (Tab. 3) für tetraedrische Koordination entnehmen wir, daß aus den d-Spaltterminen Molekülfunktionen resultieren, die einmal reine π -Bindungen (e), das andere Mal σ - und π -Bindungsanteile (t_2) enthalten. Da es sich bei

	a_1	a_2	e	t_1	t_2
s	1	0	0	0	0
p	0	0	0	0	1
d	0	0	1	0	1
f	1	0	0	1	1
σ	1	0	0	0	1
π	0	0	1	1	1

Tab. 3. Reduktionstabelle für die Gruppe T_d und K.Z.=4.

den Ligandenfunktionen im wesentlichen um anti-bindende Zustände handelt, erwarten wir die Niveaus mit σ -Bindungsanteilen im Termschema höher als solche mit reinem π -Bindungsanteil. Nach der in der Einleitung gegebenen Festsetzung ergibt sich im Falle des Tetraeders also ein negativer Kristallfeldparameter A . Wenden wir uns nun der Frage zu, wie groß die σ - und π -Antibindungseffekte für Funktionen der Rasse t_2 sind. Dazu zerlegen wir die fünf d-Funktionen Gl. (6) in der oben angegebenen Weise. Führen wir etwa eine Zerlegung $\mathcal{B}^{(2)}$ mit dem Winkelsatz $\alpha = -\pi/4$, $\beta = \pi/2$, $\gamma = \varepsilon$ durch, der einer Drehung der y -Achse in Richtung der Tetraederedecke No. 1 (s. Abb. 2) entspricht, ergibt sich nach Gl.(33) folgende Matrix

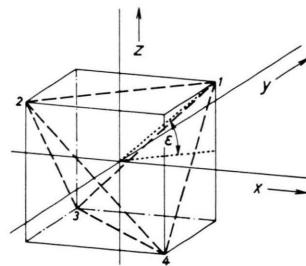


Abb. 2. Der Würfel und ein eingeschriebenes Tetraeder (K.Z.=4), so daß sich ihre Symmetriearchen in identischer Lage befinden.

$$\mathcal{B}^{(2)}(\alpha = -\pi/4, \beta = \pi/2, \gamma = \varepsilon) =$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}} \\ \sqrt{\frac{1}{12}} & -\frac{1}{2} & -\sqrt{\frac{2}{3}} & 0 & 0 \\ \frac{1}{6} & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & \frac{1}{3}\sqrt{2} & 0 & 0 \\ -\frac{2}{3} & 0 & \sqrt{\frac{1}{18}} - \sqrt{\frac{1}{3}} & \sqrt{\frac{1}{6}} & \\ -\frac{2}{3} & 0 & -\sqrt{\frac{1}{18}} & \sqrt{\frac{1}{3}} & -\sqrt{\frac{1}{6}} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Diese Matrix ist in folgender Weise zu interpretieren: Die ersten beiden Reihen gehören zu den e -Funktionen, die anderen drei zu den t_2 -Funktionen. Die Elemente in den Spalten ergeben quadriert den Bindungscharakter für die jeweilige Funktion. Explizite bedeutet etwa die vierte Reihe die Zerlegung in

Tensorkomponenten:

$$\begin{aligned} \sqrt{15} x z / r^2 = & -\frac{2}{3} \left\{ \frac{\sqrt{15}}{2} (x'^2 - y'^2) / r^2 \right\} \\ & + \sqrt{\frac{1}{18}} \{ \sqrt{15} x' y' / r^2 \} - \sqrt{\frac{1}{3}} \{ \sqrt{15} x' z' / r^2 \} \\ & + \sqrt{\frac{1}{6}} \{ \sqrt{15} y' z' / r^2 \}. \end{aligned} \quad (10)$$

Die Funktion $x'^2 - y'^2$ hat bezüglich des Punktes 1 von Abb. 2 σ - und gleichzeitig δ -Bindungs- oder Antibindungscharakter, die Funktionen $x'y'$ und $y'z'$ haben reinen π -Bindungs-, und $x'z'$ hat δ -Bindungscharakter. Die erste und zweite Spalte der Matrix Gl. (9) ergeben σ - und δ -Bindungseffekte, die 3. und 5. Spalte π -Bindungseffekte, die 4. Spalte reine δ -Bindungen. Der σ -Antibindungseffekt für die t_2 -Funktionen ist also $\frac{4}{9}$, für die e_g -Funktionen ist er erwartungsgemäß gleich Null. Die π -Antibindungseffekte summieren sich für die t_2 -Funktionen entsprechend zu $\frac{1}{18} + \frac{1}{6} = \frac{2}{9}$; für die e_g -Funktionen ergibt sich $\frac{2}{3}$. Wie ersichtlich, sind die Quadrate der Matrixelemente für Funktionen gegebener Rasse nicht alle gleich. Das hat Orthogonalitätsgründe. Wegen der Entartung der zu derselben irreduziblen Darstellung gehörenden Funktionen müssen alle Bindungs- oder Antibindungseffekte gleich sein. Es läßt sich auch leicht zeigen, daß die Linearkombination der ersten beiden Glieder der 2. Zeile von Gl. (9)

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{1}{12}} \left\{ \frac{\sqrt{15}}{2} (x'^2 - y'^2) / r^2 \right\} - \frac{1}{2} \{ \sqrt{5} (z'^2 - \frac{1}{2} x'^2 - \frac{1}{2} y'^2) / r^2 \} \\ = \sqrt{\frac{1}{3}} \left\{ \frac{\sqrt{15}}{2} (x'^2 - z'^2) / r^2 \right\} \end{aligned}$$

in der Tat eine δ -Funktion ist. In ähnlicher Weise kann man die dritte Reihe der Matrix interpretieren. Ebenfalls ist leicht nachzuprüfen, daß Zerlegungen durch Drehung der Achsen in andere Tetraederecken gleiche oder äquivalente Matrizen ergeben, was sich auch aus Symmetriegründen ergeben muß. Die Zerlegung in ihre Komponenten erfolgt also für alle Funktionen bezüglich aller Koordinationspunkte in gleicher Weise. Zur Ermittlung des gesamten Bindungscharakters ist mit der oben definierten Zahl N der Ligandenfunktionen zu multiplizieren, die mit den Zentralfunktionen kombinieren. Sie ist für σ - und π -Bindungen jeweils $N = 4$ (vgl. die Symmetriefunktionen bei WOLFSBERG und HELMHOLZ⁹) und ist damit der entsprechenden Zahl des Oktaeders gleich. Hierdurch erhalten die Matrixelemente Gl. (9) eine

zusätzliche Bedeutung. Die Quadrate dieser Elemente repräsentieren damit gleichzeitig das Verhältnis der gesamten Antibindungseffekte für das Tetraeder im Vergleich zum Oktaeder. Es ergibt sich also bei Be-tätigung von reinen σ -Bindungen:

$$\Delta_{\text{Td}}^{\sigma} / \Delta_{\text{Oh}}^{\sigma} = -\frac{4}{9}. \quad (11)$$

Nach der MO-Definition des Kristallfeldparameters Δ , der gleich der Energiedifferenz von antibindenden σ^* - und π^* -Bahnen ist, gilt für das Oktaeder

$$\Delta_{\text{Oh}}^{\sigma, \pi} = (\sigma^* - \pi^*) N \quad (12)$$

(mit σ^* , π^* bezeichnen wir gleichzeitig die Bahnennergien – orbital energies). Entsprechend wird bei Bildung von lockernden σ - und π -Bindungen für das Tetraeder nach Gl. (9)

$$\Delta_{\text{Td}}^{\sigma, \pi} = -(\frac{4}{9} \sigma^* + \frac{2}{9} \pi^* - \frac{2}{3} \pi^*) N = -\frac{4}{9} (\sigma^* - \pi^*) N, \quad (13)$$

so daß auch unter Berücksichtigung von π -Antibindungseffekten der Faktor $-\frac{4}{9}$ erhalten bleibt. Gleiches gilt auch für δ -Bindungen. Wenn wir gleiche Kombinationszahlen N für e - und t_2 -Funktionen voraussetzen, so zeigt es sich, daß zwar die Differenz aus der reinen δ -Komponente nach Spalte 4 der Matrix Gl. (9) Null ergibt, jedoch erhalten wir für δ -Antibindungseffekte, die aus Spalte 1 und 2 mit den σ -Bindungen gemeinsam resultieren, wieder den Faktor $-\frac{4}{9}$. Damit gilt die Gleichung

$$\Delta_{\text{Td}}^{\sigma, \pi, \delta} / \Delta_{\text{Oh}}^{\sigma, \pi, \delta} = -\frac{4}{9} \quad (14)$$

allgemein bis zur höchst möglichen Bindungsform, die eine d-Atomfunktion zu bilden vermag. Zum gleichen Ergebnis kommt eine erweiterte Ξ -Methode¹⁰.

Würfel, Tetrakis hexaeder, Triakisoktaeder

Mit den Ergebnissen, die wir bei der Diskussion des Tetraeders gewonnen haben, lassen sich nun leicht die entsprechenden Kristallfeldparameter für den Würfel (K.Z. = 8), das Tetrakis hexaeder und das Triakisoktaeder (K.Z. = 14), letztere unter der Voraussetzung gleicher Ligandenabstände, ableiten. Den Würfel können wir als zwei ineinander gestellte Tetraeder betrachten (s. Abb. 2). Die zugehörige Punktgruppe ist O_h . Aus Tab. 2 ist ersichtlich, daß die e_g -Zustände π -, die t_{2g} ebenso wie beim Tetraeder σ - und π -Charakter haben. Die Zerlegungsmatrizen

⁹ M. WOLFSBERG u. L. HELMHOLZ, J. Chem. Phys. **20**, 837 [1952].

¹⁰ C. K. JØRGENSEN u. C. SCHAEFFER, Mol. Phys., im Druck.

sind natürlich dieselben; nur die Kombinationszahlen N_W sind, wie oben ausgeführt, für e_g - und t_{2g} -Bahnen doppelt so hoch wie beim Tetraeder und Oktaeder. Damit ergibt sich unter Berücksichtigung aller möglichen Antibindungseffekte

$$\Delta_{\text{W}}/\Delta_{\text{Oh}} = -\frac{4}{9} N_W/N_{\text{Oh}} = -\frac{8}{9}. \quad (15)$$

Das Tetrakisoktaeder und das Triakisoktaeder (K.Z. = 14, Abb. 3 a und b) gehören zur Punktgruppe O_h . In beiden Fällen sind sowohl die e_g - als die t_{2g} -Funktionen σ -, π - und δ -bindend. Man kann

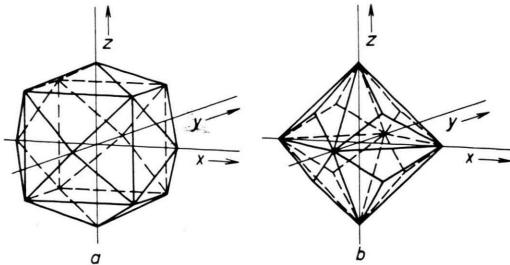


Abb. 3. Tetrakisoktaeder (a) und Triakisoktaeder (b) (K.Z.=14).

die Körper sich zusammengesetzt denken durch Ineinanderstellen eines Würfels und eines Oktaeders. Im allgemeinen ist die Koordination jedoch zweiparametrisch, da die Entfernung vom Schwerpunkt zu den Würfel- bzw. Oktaederecken verschieden groß sein kann. Für den Sonderfall gleicher Abstände lässt sich ebenfalls eine Verhältnisgleichung angeben. Betrachten wir σ - und π -Antibindungseffekte gleichzeitig, so ergibt die Bahnenergie mit den Kombinationszahlen $N=4$ für die Oktaeder- und $N=8$ für die Würfecken

$$E_{e_g} = 4 \sigma^* + 8 \frac{2}{3} \pi^*,$$

$$E_{t_{2g}} = 4 \pi^* + 8 \frac{2}{3} \pi^* + 8 \frac{4}{9} \sigma^*.$$

Der Ligandenfeldparameter für das Tetrakisoktaeder oder Triakisoktaeder ist dann

$$\Delta_{\text{Tk}} = E_{e_g} - E_{t_{2g}} = \frac{1}{9} (4 \sigma^* - 4 \pi^*). \quad (16)$$

Mit Hilfe von Gl. (12) ergibt sich damit

$$\Delta_{\text{Tk}}/\Delta_{\text{Oh}} = +\frac{1}{9}. \quad (17)$$

Für δ -Bindungseffekte lassen sich ähnliche Überlegungen anstellen. Wir wollen jedoch darauf nicht näher eingehen, da diese, wenn sie tatsächlich auftreten, ohnehin klein sind. Bei ungleichen Abständen zwischen Zentralatom-Ligand für den Würfel- und Oktaederteil des Tetrakisoktaeders und Triakisoktaeders ergibt sich entsprechend

$$\Delta_{\text{Tk}}/\Delta_{\text{Oh}} = 1 - \frac{8}{9} (\sigma_{\text{W}}^* - \pi_{\text{W}}^*)/(\sigma_{\text{Oh}}^* - \pi_{\text{Oh}}^*). \quad (18)$$

Für den Sonderfall

$$(\sigma_{\text{W}}^* - \pi_{\text{W}}^*)/(\sigma_{\text{Oh}}^* - \pi_{\text{Oh}}^*) = \frac{9}{8}$$

ist der Kristalfeldparameter $\Delta_{\text{Tk}} = 0$; es liegt dann eine zufällige Entartung der e_g - und t_{2g} -Funktionen vor, oder man sagt, die Symmetrie ist bezüglich der d-Funktionen pseudosphärisch.

Kubo-Oktaeder

Das Kubo-Oktaeder (Tetraedraeder) gehört ebenfalls zur Punktgruppe O_h , die Koordinationszahl ist K.Z. = 12 (s. Abb. 4). Nach der Reduktionstabelle (Tab. 4) haben beide d-Spaltterme e_g , t_{2g} σ - und π -Antibindungscharakter.

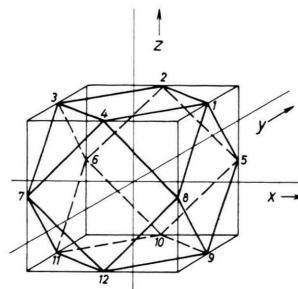


Abb. 4. Das in einen Würfel einbeschriebene Kubo-Oktaeder (K.Z.=12).

	a_{1g}	a_{2g}	e_g	t_{1g}	t_{2g}	a_{1u}	a_{2u}	e_u	t_{1u}	t_{2u}
σ	1	0	1	0	1	0	0	0	1	1
π	0	1	1	2	1	1	0	1	2	1

Tab. 4. Reduktionstabelle für das Kubo-Oktaeder nach LIEHR¹¹.

Die Zerlegungsmatrix Gl. (33) im Anhang liefert für die Winkel $\alpha = 0$, $\beta = -\pi/4$, $\gamma = 0$, wodurch die z -Achse in Richtung des Punktes 3 in Abb. 4 gedreht wird,

$$e_g: \sqrt{5}(z^2 - \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{2}y^2)/r^2 = \frac{\sqrt{3}}{4} \left[\frac{\sqrt{15}}{2} (x'^2 - y'^2)/r^2 \right] + \frac{1}{4} \{ \sqrt{5}(z'^2 - \frac{1}{2}x'^2 - \frac{1}{2}y'^2)/r^2 \} + \frac{\sqrt{3}}{2} \{ \sqrt{15}x'z'/r^2 \}. \quad (19)$$

Der σ -Antibindungseffekt ist also bezüglich einer Richtung $\frac{3}{16} + \frac{1}{16} = \frac{1}{4}$. Da die t_{2g} -Funktionen jeweils mit vier Koordinationsstellen voll in σ -Wechselwirkung treten, ergibt sich mit den Kombinationszahlen $N=4$ für t_{2g} und $N=8$ für e_g für das Kubo-Oktaeder

$$\Delta_{\text{K0}}^{\sigma} = \frac{1}{4} \cdot 8 \sigma^* - 1 \cdot 4 \sigma^* = -2 \sigma^* \quad (20)$$

¹¹ A. D. LIEHR, Progr. Inorg. Chem. 4, 455 [1962].

$$\text{und } \Delta_{K0}^{\sigma}/\Delta_{0h}^{\sigma} = -2 \sigma^*/4 \sigma^* = -\frac{1}{2}. \quad (21)$$

Die Frage, ob π - und δ -Antibindungseffekte den gleichen Faktor wie in Gl. (21) ergeben, läßt sich wegen der fehlenden Linearkombinationen der Ligandenfunktionen für solche Wechselwirkungen nicht ohne weiteres beantworten.

Symmetrien von der Art eines Kubo-Oktaeders mit der Koordinationszahl K.Z. = 12 sind durch Verbindungen AB_3 (AuCu_3 -Typ) realisiert¹². Bei metallischen Elementen liegen Kubo-Oktaeder in kubisch dichten Kugelpackungen vor. Ebenso ist in UB_{12} und ZrB_{12} kubo-oktaedrische Koordination beobachtet worden¹³.

Rhombendodekaeder

Das Rhombendodekaeder (K.Z. = 14) ist ein weiterer Fall eines zweiparametrischen kubischen Körpers der Symmetrie O_h . Sechs Punkte liegen auf den Oktaederpositionen, die acht weiteren in anderer Entfernung zum Zentralatom auf den Mitten der halben Raumdiagonalen des zugehörigen Würfels (vgl. Abb. 5). Wegen der ungleichen Abstände

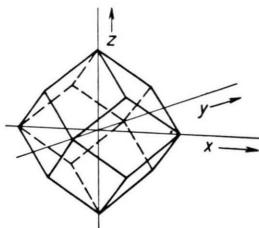


Abb. 5. Rhombendodekaeder (K.Z.=14).

zu den Liganden lassen sich im Rahmen der vorliegenden Theorie keine quantitativen Aussagen machen. Sowohl e_g - als auch t_{2g} -Funktionen haben σ - und π -Antibindungscharakter. Vernachlässigen wir die π -Bindungseffekte, so erhält man nach dem oben dargelegten Verfahren

$$E_{eg} = 4 \cdot \sigma_{0h}^*, \quad E_{t_{2g}} = 8 \frac{4}{9} \sigma_w^*, \\ \Delta_{RD} = E_{eg} - E_{t_{2g}} = 4(\sigma_{0h}^* - \frac{8}{9} \sigma_w^*). \quad (22)$$

Da das Verhältnis der Abstände vom Zentralatom zur Würfel- bzw. Oktaederkoordinationsstelle $\frac{1}{2} \sqrt{3}$ ist, gilt

$$\sigma_w^* > \sigma_{0h}^*.$$

¹² P. NIGGLI, Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie, Gebr. Borntraeger Verlag, Berlin-Zehlendorf 1941, S. 295.

¹³ I. R. CANON u. G. H. DUFFEY, J. Chem. Phys. **35**, 1657 [1961].

Wir dürfen also annehmen, daß im Rhombendodekaeder die t_{2g} -Niveaus wenig stärker antibindend sind als die e_g -Zustände. Das heißt

$$\Delta_{RD} < 0 \text{ und klein.}$$

Rhombendodekaedrische Koordination ist in der Theorie der Borane von Interesse^{14, 15}.

Niedere Symmetrie

Die hier diskutierte Methode läßt sich prinzipiell auch auf Systeme niederer Symmetrie anwenden. Jedoch zeigt es sich, daß entweder die Interpretation der Zerlegungsmatrizen zunehmend schwieriger wird oder die Funktionen verschiedenartig mit den Ligandenfunktionen kombinieren, so daß die Heranziehung symmetrischer Ligandenfunktionen in expliziter Form erforderlich wird. Wir wollen die Verhältnisse am Beispiel der Symmetrie D_{3h} mit K.Z. = 5 (trigonale Bipyramide) studieren, für die eine Diskussion mit Hilfe der Ξ -Methode schon vorliegt⁴. Aus der EISENSTEINSchen Reduktionstabelle⁸ (Tab. 5)

	a_1'	a_2'	e'	a_1''	a_2''	e''
s	1	0	0	0	0	0
p	0	0	1	0	1	0
d	1	0	1	0	0	1
f	1	1	1	0	1	1
σ	2	0	1	0	1	0
π	0	1	2	0	1	2

Tab. 5. Reduktionstabelle für die trigonale Bipyramide, Gruppe D_{3h} , K.Z.=5.

ist ersichtlich, daß die d-Spalterme a_1' reinen σ -Charakter, e' σ - und π - und e'' nur π -Antibindungscharakter haben. Die d-Funktionen aus Gl. (6) transformieren sich mit der durch Abb. 6 gegebenen An-

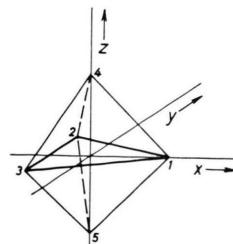


Abb. 6. Trigonale Bipyramide (K.Z.=5).

¹⁴ R. HOFFMANN u. W. N. LIPSCOMB, J. Chem. Phys. **36**, 2179 [1962].

¹⁵ R. HOFFMANN u. M. GOUTERMAN, J. Chem. Phys. **36**, 2189 [1962].

ordnung der Koordinaten nach den irreduziblen Darstellungen

$$a_1': \psi_1; \quad e': \psi_2, \psi_3; \quad e'': \psi_4, \psi_5. \quad (23)$$

Nach Tab. 5 gibt es zwei Ligandenfunktionen der Symmetrie a_1' . Eine, die Funktionen an den Punkten 4 und 5 in Abb. 6 linear kombiniert und nur σ -antibindend ist, und eine andere, die Funktionen der Zentren 1, 2, 3 verknüpft und σ - und δ -antibindend ist. Aus der Störungstheorie folgt, daß beim Kombinieren mehrerer Funktionen gleicher Rasse mit der Zentralfunktion einfach die Summe der Bindungseffekte für das Gesamtsystem anzusetzen ist. Die Funktion ψ_1 in Gl. (23) kombiniert mit den beiden Punkten 4 und 5 in einfachen σ -Wechselwirkungen, bezüglich der Punkte 1, 2, 3 ergibt eine oben beschriebene Zerlegung ($\alpha = 0$, $\beta = \pi/2$, $\gamma = 0$)

$$\begin{aligned} \psi_1 = & -\frac{1}{2} \left\{ \sqrt{5} (z'^2 - \frac{1}{2} x'^2 - \frac{1}{2} y'^2) / r^2 \right\} \\ & + \frac{\sqrt{3}}{2} \left\{ \frac{\sqrt{15}}{2} (x'^2 - y'^2) / r^2 \right\}. \end{aligned} \quad (24)$$

Der σ -Antibindungscharakter ist also $\frac{1}{4}$. Mit den Kombinationszahlen $N_{4,5}=2$ und $N_{1,2,3}=3$ wird der gesamte σ -Antibindungscharakter des Komplexes für

$$a_1': \quad \sigma_{a_1'}^* = \frac{1}{4} \cdot 3 + 1 \cdot 2 = \frac{11}{4}. \quad (25)$$

Betrachten wir nun die e' -Funktionen, so kommt die schon erwähnte Schwierigkeit hinzu, daß die Zentralfunktionen wegen der niederen Symmetrie verschieden mit den Ligandenfunktionen kombinieren. Es ist also nötig, die explizite Symmetriefunktion der Ligandenatomfunktionen zu berücksichtigen. Sie lautet etwa $\sqrt{2/3}$ ($\sigma_3 - \frac{1}{2} \sigma_1 - \frac{1}{2} \sigma_2$). Eine Zerlegung mit $\alpha = \pi/3$, $\beta = \gamma = 0$ liefert

$$\begin{aligned} \psi_3 = & \sqrt{15} xy = \frac{\sqrt{3}}{2} \left\{ \frac{\sqrt{15}}{2} (x'^2 - y'^2) / r^2 \right\} \\ & - \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{15} x' y' / r^2 \right\}. \end{aligned} \quad (26)$$

Die Funktion ψ_3 hat also bezüglich Punkt 3 in Abb. 6 $\frac{3}{4}$ σ - und $\frac{1}{4}$ π -Antibindungscharakter. Da Punkt 3 voll und Punkt 1 und 2 nur je zu $\frac{1}{2}$ mit der Zentralfunktion kombinieren, wird der gesamte σ -Antibindungscharakter des Komplexes für

$$e': \quad \sigma_{e'}^* = \frac{3}{4} (1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{4}) = \frac{9}{4}. \quad (27)$$

Das Verhältnis der σ -Antibindungscharakter von a_1' in Gl. (25) und e' in Gl. (27) ergibt sich also zu

$$\sigma_{a_1'}^* / \sigma_{e'}^* = \frac{2}{9}, \quad (28)$$

ein Ergebnis, das auch die \mathcal{E} -Methode⁴ liefert. Mit Hilfe der vorliegenden Methode lassen sich darüber

hinaus noch Aussagen über die relativen π - und δ -Antibindungseffekte machen.

Die Äquivalenz der \mathcal{E} -Methode^{1, 4} mit dem vorliegenden Verfahren zeigt sich bei Systemen niederer Symmetrie deutlich. Beide Methoden benutzen Symmetriefunktionen des Ligandensystems. Während in der \mathcal{E} -Methode nur der Funktionswert in bestimmten, nämlich den Ligandenrichtungen betrachtet wird (Kontaktermmodell), schließt das vorliegende Verfahren die integrale Wechselwirkung der durch Symmetrierestriktionen in ihrer Zahl beschränkten Funktionen des Zentralatoms und der Liganden ein. Da bekanntlich der Funktionswert in einer gegebenen Richtung mit den Transformationseigenschaften dieser Funktion bezüglich dieser Richtung abgesehen von den Normierungsfaktoren in enger Beziehung steht, erhält die \mathcal{E} -Methode durch das vorliegende Verfahren eine bessere Grundlage, die im Rahmen der LCAO-Theorie vor allem gruppentheoretisch begründet ist. Weiterhin ist zu beachten, daß die \mathcal{E} -Methode wegen der MULLIKENSchen Näherung⁵ für die Nichtdiagonalelemente den Antibindungscharakter durch Überlappungsintegrale beschreibt. Durch die vorliegende Arbeit entfällt diese Einschränkung. Hier werden die Eigenschaften der Nichtdiagonalelemente ($\psi_M, H \psi_L$) bei Transformation der Zentralfunktionen direkt betrachtet, die mit denen der Überlappungsintegrale identisch sind.

Mathematischer Anhang

1. Nach der WIGNERSchen Definition sind allgemein die Darstellungsmatrizen der Kugeldrehgruppe mit den Wellenfunktionen der Drehimpulsquantenzahl j wie folgt verknüpft:

$$R \psi_{jm} = \sum_m D_{m'm}^j \psi_{jm'}. \quad (29)$$

Die Transformationseigenschaften der Kugelfunktionen Y_{jm} sind aber definiert

$$Y_{jm}(\Theta', \Phi') = \sum_{m'} (M_s)_{mm'}^j Y_{jm'}(\Theta, \Phi). \quad (30)$$

Die Verknüpfung der $D_{m'm}^j$ -Matrix mit der $(M_s)_{mm'}^j$ -Matrix ergibt sich also einfach durch Transposition.

2. Nach Gl. (5) erhalten wir die Zerlegungsmatrix aus der konjugiert Komplexen der Darstellungsmatrix durch Ähnlichkeitstransformation mit U . Aus $\mathfrak{D}^{(1)}$, deren Form bei WIGNER (Anm.⁷, S. 182) ge-

geben ist, wird mit der Basistransformation

$$\mathfrak{U} = \begin{bmatrix} -1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \quad (31)$$

die Zerlegungsmatrix

$$\mathcal{Z}^{(1)}(\alpha, \beta, \gamma) =$$

$$\begin{bmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & \cos \alpha \sin \beta \\ \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \alpha \sin \beta \\ -\sin \beta \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma & \cos \beta \end{bmatrix} \quad (32)$$

Diese Matrix, ebenso wie die für d-Funktionen $\mathcal{Z}^{(2)}$, dürfte auch für andere Probleme in der MO-LCAO-Theorie interessant sein. Die Matrixelemente von $\mathcal{Z}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma)$ sind bezüglich der in Gl. (6) angegebenen Tensorkomponenten

$$\begin{aligned} z_{11}^{(2)} &= \cos 2\alpha (1 + \cos^2 \beta) (\cos^2 \gamma - \frac{1}{2}) \\ &\quad - \sin 2\alpha \cos \beta \sin 2\gamma, \\ z_{12}^{(2)} &= \frac{1}{2}\sqrt{3} \cos 2\alpha \sin^2 \beta, \\ z_{13}^{(2)} &= -\cos 2\alpha \sin 2\gamma + \frac{1}{2} \cos 2\alpha \sin^2 \beta \sin 2\gamma \\ &\quad - \sin 2\alpha \cos \beta \cos 2\gamma, \\ z_{14}^{(2)} &= \frac{1}{2} \cos 2\alpha \sin 2\beta \cos \gamma - \sin 2\alpha \sin \beta \sin \gamma, \\ z_{15}^{(2)} &= -\frac{1}{2} \cos 2\alpha \sin 2\beta \sin \gamma - \sin 2\alpha \sin \beta \cos \gamma, \\ z_{21}^{(2)} &= \sqrt{3} \sin^2 \beta (\frac{1}{2} - \sin^2 \gamma), \quad z_{22}^{(2)} = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \beta, \\ z_{23}^{(2)} &= -\frac{1}{2} \sqrt{3} \sin^2 \beta \sin 2\gamma, \\ z_{24}^{(2)} &= -\frac{1}{2} \sqrt{3} \sin 2\beta \cos \gamma, \\ z_{25}^{(2)} &= \frac{1}{2} \sqrt{3} \sin 2\beta \sin \gamma, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} z_{31}^{(2)} &= -\frac{1}{2} \sin 2\alpha \sin^2 \beta \cos 2\gamma + \sin 2\alpha \cos 2\gamma \\ &\quad + \cos 2\alpha \cos \beta \sin 2\gamma, \\ z_{32}^{(2)} &= \frac{1}{2} \sqrt{3} \sin 2\alpha \sin^2 \beta, \\ z_{33}^{(2)} &= -\frac{1}{2} \sin 2\alpha \sin 2\gamma (1 + \cos^2 \beta) \\ &\quad + \cos 2\alpha \cos \beta \cos 2\gamma, \\ z_{34}^{(2)} &= \frac{1}{2} \sin 2\alpha \sin 2\beta \cos \gamma + \cos 2\alpha \sin \beta \sin \gamma, \\ z_{35}^{(2)} &= -\frac{1}{2} \sin 2\alpha \sin 2\beta \sin \gamma + \cos 2\alpha \sin \beta \cos \gamma, \\ z_{41}^{(2)} &= -\frac{1}{2} \cos 2\alpha \sin 2\beta + \cos 2\alpha \sin 2\beta \sin^2 \gamma \\ &\quad + \sin 2\alpha \sin \beta \sin 2\gamma, \\ z_{42}^{(2)} &= \frac{1}{2} \sqrt{3} \cos 2\alpha \sin 2\beta, \\ z_{43}^{(2)} &= \frac{1}{2} \cos 2\alpha \sin 2\beta \sin 2\gamma + \sin 2\alpha \sin \beta \cos 2\gamma, \\ z_{44}^{(2)} &= -\sin 2\alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos 2\alpha \cos 2\beta \cos \gamma, \\ z_{45}^{(2)} &= -\sin 2\alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos 2\alpha \cos 2\beta \sin \gamma, \\ z_{51}^{(2)} &= -\frac{1}{2} \sin 2\alpha \sin 2\beta + \sin 2\alpha \sin 2\beta \sin^2 \gamma \\ &\quad - \cos 2\alpha \sin \beta \sin 2\gamma, \\ z_{52}^{(2)} &= \frac{1}{2} \sqrt{3} \sin 2\alpha \sin 2\beta, \\ z_{53}^{(2)} &= \frac{1}{2} \sin 2\alpha \sin 2\beta \sin 2\gamma - \cos 2\alpha \sin \beta \cos 2\gamma, \\ z_{54}^{(2)} &= \sin 2\alpha \cos 2\beta \cos \gamma + \cos 2\alpha \cos \beta \sin \gamma, \\ z_{55}^{(2)} &= -\sin 2\alpha \cos 2\beta \sin \gamma + \cos 2\alpha \cos \beta \cos \gamma. \end{aligned} \quad (33)$$

Mit Hilfe der Matrizen Gl. (32) und (33) lassen sich also die p- und d-Atomfunktionen bezüglich jeder Richtung in Komponenten zerlegen, die durch EULERSchen Winkel α, β, γ gegeben ist.

Herrn Dr. Ch. K. JØRGENSEN danke ich vielmals für anregende Diskussionen.