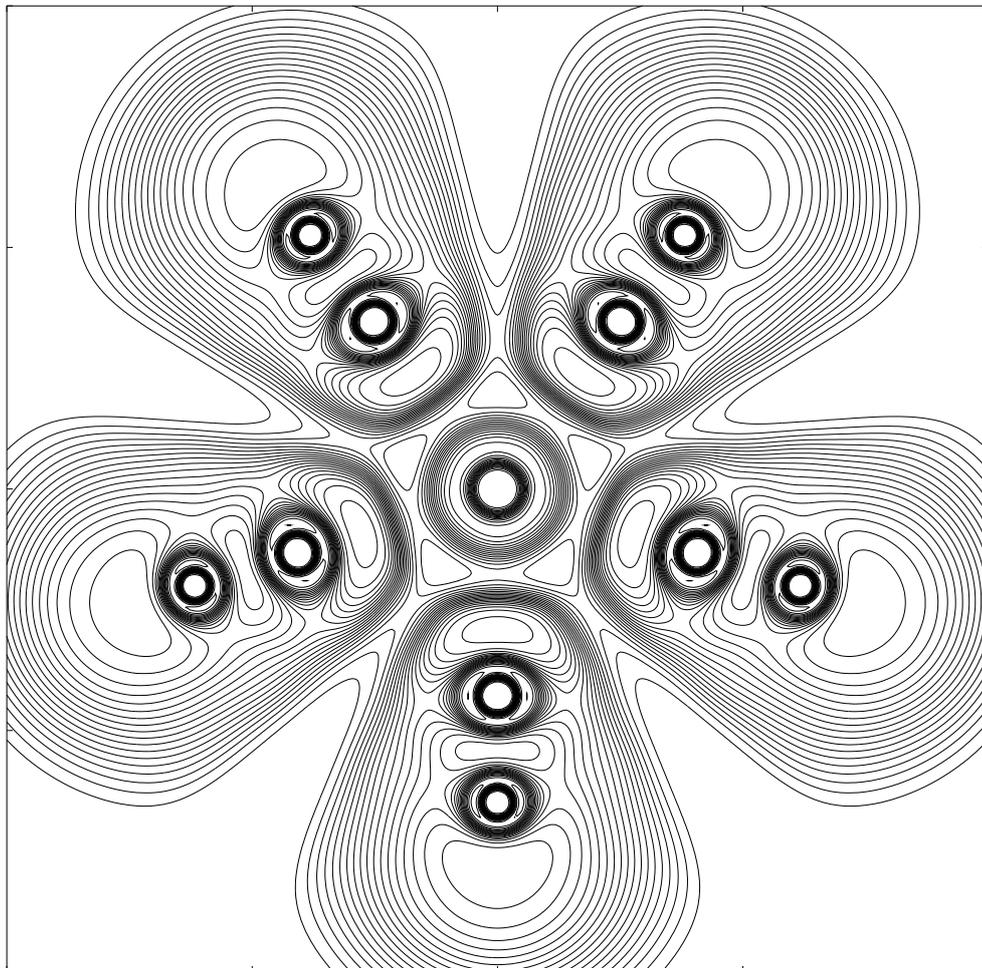


Volker Schmid

**Das Heptacyanovanadat(III)
Eine theoretische Studie**



Das Heptacyanovanadat(III)

Eine theoretische Studie

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Volker Schmid
aus Düsseldorf

Düsseldorf 2001

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Referent:	Prof. Dr. Degen
Korreferent:	PD Dr. Jansen
Korreferent:	Prof. Dr. Hägele
Tag der mündlichen Prüfung:	12. Juli 2001

<http://www.ulb.uni-duesseldorf.de/diss/mathnat/2001/schmid.html>

Für Pilar und Christel,
denen ich die erfolgreiche
Fertigstellung dieser Arbeit
verdanke.

Vorwort

Lieber Leser,

die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der quantenchemischen Untersuchung des Heptacyanovanadat(III). Für mich als Theoretischer Chemiker ist gerade die Frage nach dem Grund für die siebenfache Koordination des Vanadium(III) die ausschlaggebende Motivation gewesen. Komplexe mit Koordinationszahl sieben stellen die Ausnahme unter den vielen Komplexverbindungen dar. Zudem wird die siebenfache Koordination als Übergangszustand bei der Substitutionsreaktion von sechsfach koordinierten Komplexen angenommen. Allein diese Umstände wecken die Neugierde für die Erforschung der Ursache der siebenfachen Koordination des Vanadium(III). Neben den physikalisch chemischen Erkenntnissen sind die Erfahrungen in den Anwendungen der modernen Methoden an Übergangsmetallkomplexen hilfreich, um die Grenzen der Anwendbarkeit sowie die Potentiale für Weiterentwicklungen aufzudecken. Diese Arbeit hat in beiden Disziplinen für die Erweiterung meines Wissenshorizontes gesorgt. In diesem Sinne wünsche ich dem Leser viel Freude bei der Lektüre der theoretischen Studie am Heptacyanovanadat(III).

An dieser Stelle möchte ich auch die Gelegenheit nutzen, all den guten Geistern, die meine Arbeit begleiteten, zu danken. Denn angeregte Diskussionen, aus denen viele Ideen geboren werden, mentale Unterstützungen bei den häufigen Frustmomenten sowie ein sehr angenehmes Arbeitsklima sind das Öl, das den Motor der Forschung schmiert. So danke ich Herrn Prof. Joachim Degen für die Übernahme des Referats und seinem Pragmatismus, der einen manche Hürde überwinden läßt. Herrn Dr. Georg Jansen danke ich für die Übernahme des Korreferates sowie ganz herzlich für die vielen anregenden Diskussionen. Herrn Prof. Gerhard Hägele danke ich für die Übernahme des Korreferates sowie der

guten Kooperation. Für die Zusammenarbeit sowie die Standpunkte eines „Advokats des Teufels“, welche mich immer in verschiedene Richtungen blicken ließen, danke ich Herrn Dr. Thomas Schönherr. Für den Durchbruch zum Erfolg danke ich besonders herzlich Frau Dr. Christel Marian, mit der ich intensiv diskutieren konnte und die mir die nötigen Rechenkapazitäten in Bonn verschaffte, um mit den Programmen zu rechnen, die ich in Düsseldorf nicht zur Verfügung hatte. Ganz herzlich sei auch dem Institut für Theoretische Chemie gedankt, das mir ein sehr gutes und angenehmes Arbeitsumfeld geboten hat. Besonders sei hier Frau Karin Schuck als Großorganisatorin unseres Institutes gedankt. Ein riesiges Dankeschön gebührt vor allem Rolf Linder, der so etwas wie mein großer Bruder im Institut war. Der wichtigste Dank gilt aber meiner Partnerin Pilar, meiner Familie und meinen Freunden, mit denen ich in den letzten Jahren immer die Glücksmomente und auch Enttäuschungen teilen durfte.

Düsseldorf, im Juni 2001

Volker Schmid

Inhaltsverzeichnis

1	Warum gerade $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$?	1
1.1	Am Anfang war das Experiment	2
1.1.1	Struktur und Spektren der einfachsten APC-Komplexe des Vanadiums	3
1.1.2	Die Deutung durch die Ligandenfeldtheorie	6
1.2	Verständnis durch Vereinfachung?	8
1.2.1	Die experimentelle Struktur des $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$	9
1.2.2	Ein neues Rätsel	10
2	Die Struktur des $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$	15
2.1	Die Güte der Rechnungen	15
2.2	Eine Einführung in die DFT	17
2.3	Rechentechnische Details	20
2.3.1	Das B3-LYP-Funktional	21
2.3.2	Die Basisfunktionen	22
2.4	Der Vergleich mit dem Experiment	23
2.5	Der Bindungspolyeder	26
2.5.1	Die drei Favoriten	27
2.5.2	Der Vergleich im Rechnerexperiment	29
2.5.3	Die favorisierte Polyederform	31
2.6	Der Zwang des Systems	31
3	Die Informationen der Elektronendichte	35
3.1	Was ist AIM?	35
3.1.1	Die Topologie der Ladungsdichte	36
3.1.2	Die Analyse der Topologie der Ladungsdichte	37
3.1.3	Molekülstruktur und Chemische Bindung	39

Inhaltsverzeichnis

3.2	Die Theorie der ELF	43
3.2.1	Theoretische Grundlagen der ELF	43
3.3	Die Charakterisierung von Chemischer Bindung	45
3.4	Die Analyse der Elektronendichte des Heptacyanovanadat(III) . .	47
3.4.1	Die Charakterisierung der Elektronendichte	48
3.4.2	Die Informationen aus der ELF	48
3.4.3	Die Analyse der Ladungen nach AIM	55
3.4.4	Die Ergebnisse der Untersuchung der Elektronendichte . .	59
4	Die Untersuchung der Elektronenstruktur	61
4.1	Die MRCI-DFT	61
4.2	Die MRCI-DFT-Rechnungen am $K_4[V(CN)_7]$	63
4.2.1	Das theoretische Spektrum vom $K_4[V(CN)_7]$	64
4.2.2	Die Elektronenstruktur des $K_4[V(CN)_7]$	68
4.2.3	Die Konsequenz aus dem Ergebnis der MRCI-DFT	70
5	Zusammenfassung	71

Abbildungsverzeichnis

1.1	Struktur von $[\text{V}(\text{tmdta})]^-$	3
1.2	Struktur von $[\text{V}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$	4
1.3	Elektronenanregungsspektrum von $\text{Na}[\text{V}(\text{tmdta})]$	4
1.4	Elektronenanregungsspektrum von $\text{Na}[\text{V}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]$	5
1.5	Vergleich der Anregungsspektren der EDTA- und TMDTA-Komplexe	5
1.6	Korrelation Spektrum/Elektronenstruktur der EDTA- und TMDTA-Komplexe	7
1.7	Die Bildung der pentagonalen Bipyramide aus dem Oktaeder . . .	8
1.8	Struktur von $\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_7]$	10
1.9	d^2 -Konfigurationen in D_{5h}	12
2.1	Die Bindungspolyeder für KZ 7	27
2.2	Die Bildung der Polyeder für KZ 7 aus dem Oktaeder	28
2.3	Orbitalaufspaltung der Bindungspolyeder	29
2.4	Scheitern der Geometrieoptimierung am überkappten trigonalen Prisma	30
3.1	Projektion der Elektronendichte von H_2	38
3.2	Veranschaulichung der Trajektorien am H_2	38
3.3	Projektion der negativen Laplaceverteilung von H_2	41
3.4	Schnitt durch die Laplaceverteilung von H_2	41
3.5	Projektion der negativen Laplaceverteilung von NaCl	42
3.6	Schnitt durch die Laplaceverteilung von NaCl	42
3.7	Die Charakterisierung der Bindung durch ρ und ELF	46
3.8	Schnitt durch die Elektronendichte von $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ entlang der equatorialen Ebene	49

Abbildungsverzeichnis

3.9	Schnitt durch die Elektronendichte von $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ entlang der axialen Ebene	50
3.10	Schnitt durch die ELF von $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ entlang der equatorialen Ebene	51
3.11	Schnitt durch die ELF von $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ entlang der axialen Ebene	52
3.12	ELF-Profil von $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ entlang der equatorialen Bindungsachse	53
3.13	ELF-Profil von $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ entlang der axialen Bindungsachse . .	53
4.1	Korrelation von D_{5h} mit C_{2v}	65
4.2	Korrelation der Konfigurationen und Zustände von D_{5h} mit denen aus C_{2v}	65

Tabellenverzeichnis

1.1	AOM-Parameter der V-APC Komplexe	8
1.2	Gemessene und errechnete Übergangsenergien in $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$	11
2.1	Vergleich der errechneten mit den experimentellen Bindungslängen des $\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_7]$	24
2.2	Vergleich der errechneten mit den experimentellen Bindungswinkel des $\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_7]$	25
2.3	Kristallfeldstabilisierungsenergien von O_h und D_{5h}	32
3.1	Berechnete Ladungen im $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ für die TZVP-Basis	57
3.2	Korrigierte berechnete Ladungen im $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$ für die TZVPP-Basis	58
4.1	Theoretisches Spektrum für $\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_7]$ aus den Triplett-Zuständen der MRCI-DFT	64
4.2	Vergleich der theoretischen mit den experimentellen d-d-Übergängen im Festkörperspektrum von $\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_7]$	68

1 Warum gerade $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$?

Die Rolle von Vanadium in biologischen Prozessen ist eine in der aktuellen Forschung präsenste Fragestellung. Es wird berichtet, daß im Blut von Aszidien¹ Vanadium in der Oxidationsstufe III in einmolarer Konzentration vorliegt [1]. Zuerst ist die Verantwortung des Vanadiums für den Sauerstofftransport angenommen worden, was jedoch widerlegt wurde [2]. Welche Rolle nun das Vanadium in der Biochemie der Seescheiden spielt, ist bislang ungeklärt. Interessant ist dabei die Tatsache, daß das Vanadium(III) die Koordinationszahl, im folgenden KZ (**K**oordinations**z**ahl) genannt, sieben ausbildet [3]. Nun stellt sich die Frage, warum gerade Vanadium die Koordinationszahl sieben bevorzugt, die im Vergleich zu vier und sechs viel seltener auftritt. Neben der Beantwortung dieser Frage bietet sich hier zudem die Chance, generell etwas über die KZ 7 zu lernen, welche in Übergangszuständen bei Substitutionsreaktionen an oktaedrischen Komplexen eine wichtige Rolle spielt ([4], Kap. XX.1.3; [5], S. 120ff.).

Übergangsmetallionen wie das Vanadium(III) sind in einem biochemischen System koordinativ gebunden. Ein möglicher Schritt, die Bindungsverhältnisse solch komplexer Systeme genauer zu verstehen, ist der Versuch, mit biogenen oder biomimetischen² Modellsystemen die Natur zu simulieren [6]. Biogene Liganden wären zum Beispiel Aminosäuren. Zu den biomimetischen Liganden werden vor allem die polycarboxylischen sowie die aminopolycarboxylischen Säuren (APC = **a**min**p**olycar**o**xylic) gezählt, welche mit den Übergangsmetallionen Chelatkomplexe ausbilden. Sehr bekannte Vertreter der polycarboxylischen sowie aminopolycarboxylischen Liganden sind das Oxalat sowie EDTA (**E**thylendiamintetra**a**ccetat). Für das Vanadium werden Komplexe gefunden, die

¹Der deutsche Begriff für Aszidien ist „Seescheiden“. Es handelt sich hierbei um sog. Manteltiere, die in küstennahen seichten Gewässern ihre Heimat haben.

²Mimetisch hat seinen Wortstamm aus dem Griechischen und bedeutet nachahmend, genere dagegen erzeugend.

1 Warum gerade $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$?

sowohl sechs- [7, 8, 9, 10, 11] als auch siebenfach [12, 13, 14, 8] koordiniert sind.

Vom Standpunkt eines Theoretikers sind Komplexe mit APC-Liganden bereits so groß, daß sie mit sehr akuraten Methoden, die das Handwerk zu bieten hat, schwer zu bearbeiten sind. Es bieten sich semiempirische Methoden an, um einen ersten Einblick zu bekommen. Darüber hinaus ist es für ein generelles Verständnis von KZ 7 unabdingbar, die Verhältnisse im System genauer zu beschreiben, womit ein alternativer Weg zur Bearbeitung der Fragestellung eingeschlagen werden muß.

Um die Hintergründe eines Sachverhaltes verstehen zu können, müssen die Informationen eliminiert werden, die den Blick vom Wesentlichen ablenken. In diesem Sinne muß ein Modellsystem gefunden werden, daß die gleichen Eigenschaften bezüglich der Fragestellung beinhaltet und dabei noch mit genauen Methoden handhabbar ist. Im Falle des Vanadium(III) hält die Natur für die Lösung dieses Problems die Existenz eines Komplexes mit sieben Cyanidliganden ($\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_7]$) bereit [12, 13]. Das Heptacyanovanadat(III) zeichnet sich durch seine siebenfache Koordination sowie durch eine relativ einfache Struktur aus, die auch mit anspruchsvollen Methoden zu bearbeiten ist. Folglich ist dieser Komplex für eine Untersuchung der KZ 7 am Vanadium prädestiniert.

1.1 Am Anfang war das Experiment

Es existieren sowohl sechs- als auch siebenfach koordinierte Vanadium-APC-Komplexe [14, 7]. Anfang der 90er Jahre wurde die Frage an unser Institut hergetragen, inwiefern die sechsfach von den siebenfach koordinierten APC-Komplexe des Vanadiums spektroskopisch unterscheidbar sind.

Das Ergebnis der Spektroskopie, die in gewisser Weise ein Fenster in den Mikrokosmos des zu beobachtenden Systems ist, besitzt für sich allein nur eine geringe Aussagekraft. Erst die Verbindung mit einem gut beschreibenden theoretischen Modell des Systems, läßt eine Aussage darüber zu, ob die gemachten Beobachtungen systematisch sind und welche Ursachen dafür verantwortlich sind.

Dementsprechend bestand der erste Schritt darin, einen Unterschied zwischen den Spektren der sechs- und siebenfach koordinierten Vanadium-APC-Komplexe zu finden und diese mit einem möglichst einfachen Modell zu erklären.

1.1.1 Struktur und Spektren der einfachsten APC-Komplexe des Vanadiums

Die Komplexe, auf die sich die Untersuchung beschränkte, stellen die einfachsten Vanadium-Verbindungen mit den APC-Liganden EDTA und TMDTA (**T**rimethylend**i**amintetra**a**ccetat) dar. Die Verbindung $[\text{V}(\text{tmdta})]^-$ (Abb. 1.1) besitzt KZ 6 und das $[\text{V}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$ (Abb. 1.2) KZ 7 [14,7]. Das TMDTA unterscheidet sich vom EDTA lediglich durch eine zusätzliche Methylengruppe in der Kette zwischen den Aminocarboxylatgruppen. Somit bietet sich hier die Möglichkeit, die Unterschiede zwischen KZ 6 und 7 an chemisch äquivalenten Systemen zu untersuchen.

Die verlängerte Methylenkette des TMDTA schiebt die Arme des Chelatliganden um das Zentralatom, was zu einer sterischen Abschirmung führt und das Andocken eines siebten Bindungspartner verhindert. Für eine siebenfache Koordinierung müssen die Öffnungswinkel des Chelatliganden am Zentralatom im Durchschnitt 76° unterschreiten [16]. Beim EDTA-Komplex betragen diese Winkel etwa 70 bis 80° . Somit wird das Zentralatom nicht ausreichend abgeschirmt und der siebte Ligand hat die Möglichkeit, sich anzulagern.

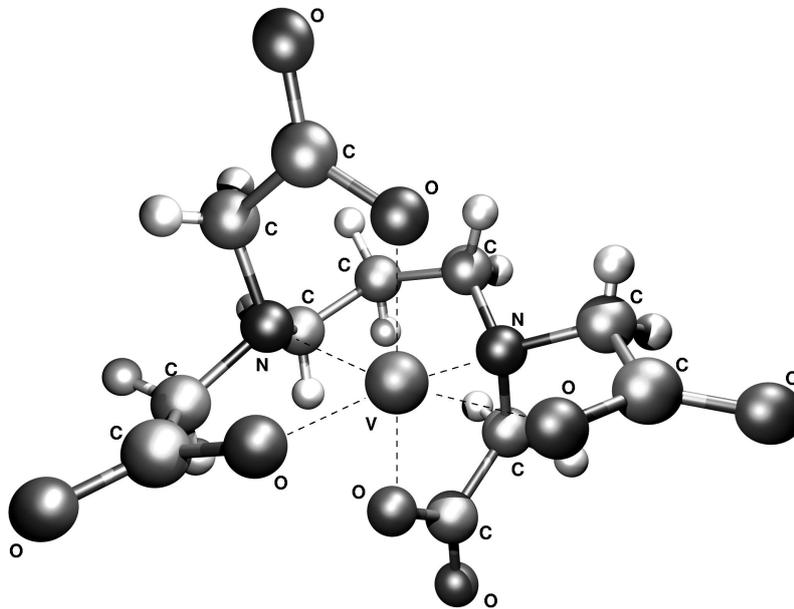


Abbildung 1.1: Die Struktur des Vanadium-TMDTA-Komplexes [14]. Die gestrichelten Linien deuten die koordinativen Bindungen an.

1 Warum gerade $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$?

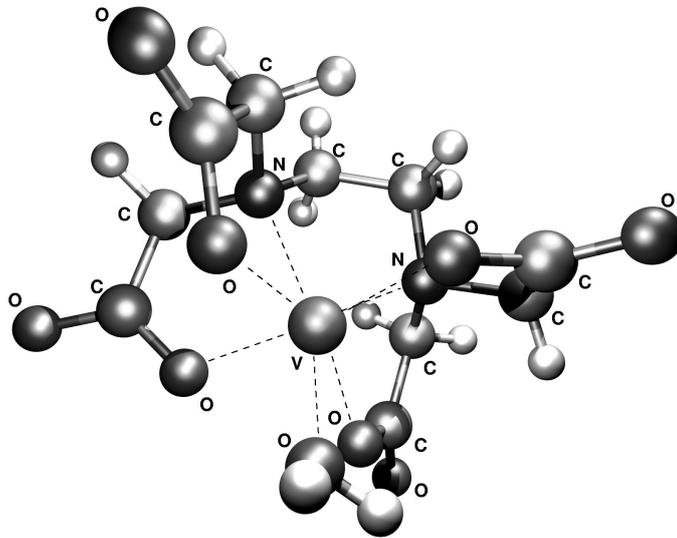


Abbildung 1.2: Die Struktur des Vanadium-EDTA-Komplexes [7]. Die gestrichelten Linien deuten die koordinativen Bindungen an.

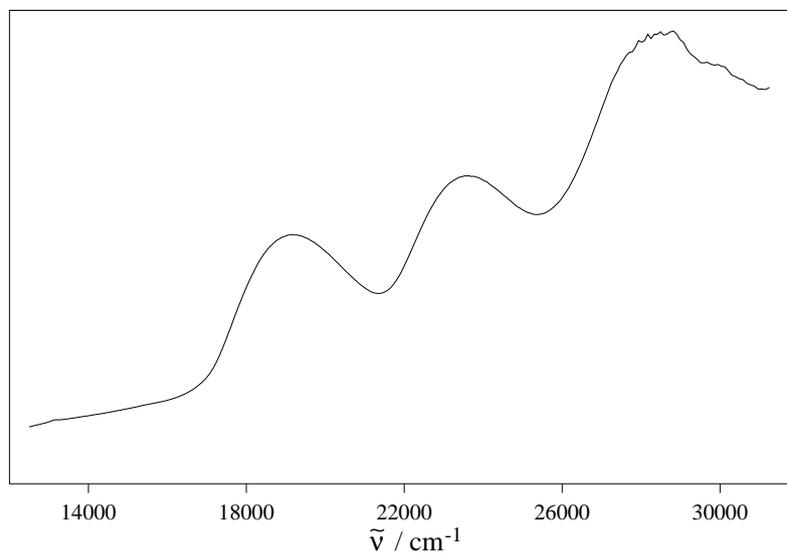


Abbildung 1.3: Das Elektronenanregungsspektrum von $\text{Na}[\text{V}(\text{tmdta})]$ im Festkörper [15].

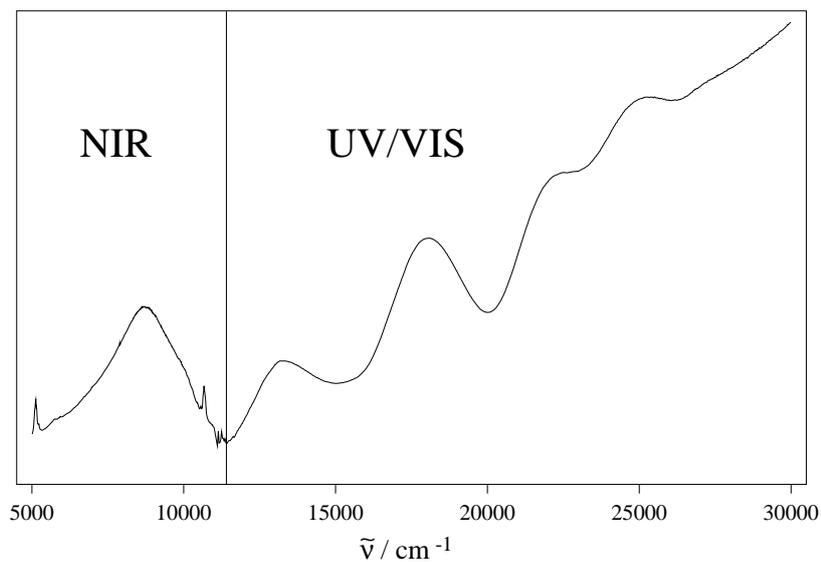


Abbildung 1.4: Das Elektronenanregungsspektrum von $\text{Na}[\text{V}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]$ im Festkörper [15]. Die Intensitäten des NIR-Bereiches sind um den Faktor 5 vergrößert.

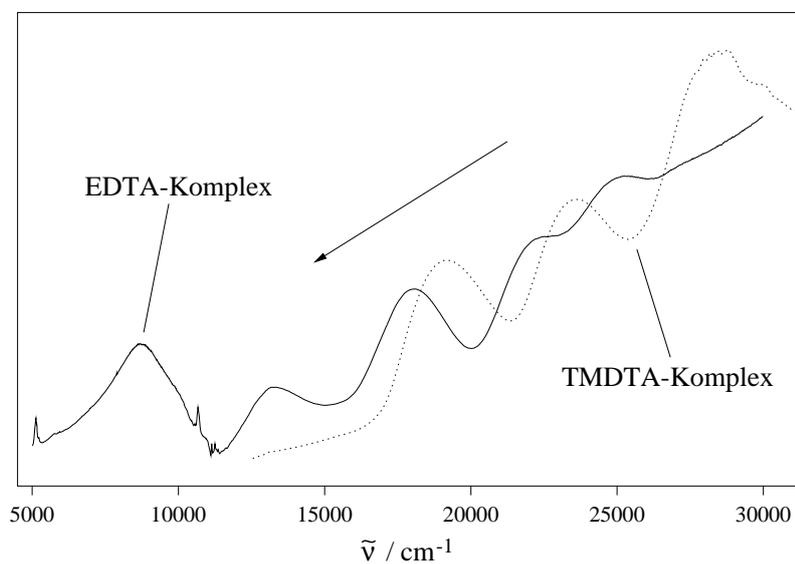


Abbildung 1.5: Vergleich der Anregungsspektren der EDTA- und TMDTA-Komplexe. Der Pfeil symbolisiert die Rotverschiebung der Spektralübergänge beim EDTA-Komplex. Auffällig ist auch das Fehlen der Übergänge im NIR bei dem sechsfach koordinierten TMDTA-Komplex.

1 Warum gerade $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$?

Die Untersuchungen an weiteren Liganden diesen Typs [15] sowie ein systematischer Vergleich der Grundzustandsenergien von $[\text{V}(\text{CN})_6]^{(n+1)-}$ und $[\text{V}(\text{CN})_7]^{(n+2)-}$ für d^n -Systeme [17] zeigt, daß Vanadium(III) (d^2) KZ 7 auszubilden versucht. Das Ausweichen auf KZ 6 stellt die Ausnahme dar und hat sterische Gründe.

Zur Beantwortung der Fragestellung, ob die Koordinationszahl dieser beiden Typen spektroskopisch unterschieden werden kann, wurden die Elektronenanregungsspektren der obigen Verbindungen in den Spektralbereichen des UV/VIS (**U**ltraviolet/**V**isible) und NIR (**N**ear **I**nfrared) gemessen (Abb. 1.3 und 1.4). Im Falle der KZ 7 sind die ersten Übergänge im UV/VIS-Spektrum gegenüber denen von KZ 6 rotverschoben (Abb. 1.5). Weiterhin befindet sich im nahen Infrarot bei etwa $8'500 \text{ cm}^{-1}$ eine breite Bande, die von je einem Singulett-Übergang flankiert wird.

1.1.2 Die Deutung durch die Ligandenfeldtheorie

Eine Möglichkeit des Verständnisses der Elektronenanregungsspektroskopie von Übergangsmetallkomplexen bietet die Ligandenfeldtheorie in ihrer Spezialisierung des AOMs (**A**ngular **O**verlap **M**odel; eine übersichtliche Einführung findet man in [18]). Der Ansatz dieses Modells ist die Betrachtung der d -Orbitale mit den Veränderungen durch Störungen in der ersten Koordinationssphäre. Diese Störungen werden durch die ligandenspezifischen Parameter e_σ und e_π repräsentiert. Aus der Beschreibung des resultierenden d -Systems lassen sich entsprechend die d - d -Übergänge ableiten, die wiederum ein Abbild der Banden der Elektronenanregungsspektren sind.

Rechnungen mit dem AOM-Programm AOMX [19] bestätigen die spektroskopischen Beobachtungen [15]. So zeigen die Rechnungen eine Senkung der Energien des d_{z^2} - und des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals bei KZ 7 im Vergleich zu KZ 6 sowie die Anhebung des d_{xy} -Orbitals. Die resultierende Verkleinerung der Energielücke führt zu einer Rotverschiebung der höheren d - d -Übergänge im Komplex mit KZ 7. Die Anhebung der Energie vom d_{xy} -Orbital hat aber auch zur Folge, daß die ersten beiden Triplettanregungen kurzzeitig verschoben werden (Abb. 1.6).

Worin liegt der Grund für die Verschiebung der Orbitalenergien? Bei der Beantwortung dieser Frage hilft ein Vergleich der d -Orbitale der beiden APC-Komplexe. Da das AOM lediglich die erste Koordinationssphäre betrachtet und die Parameter der Liganden wegen der chemischen Äquivalenz ähnlich sind (Tab.

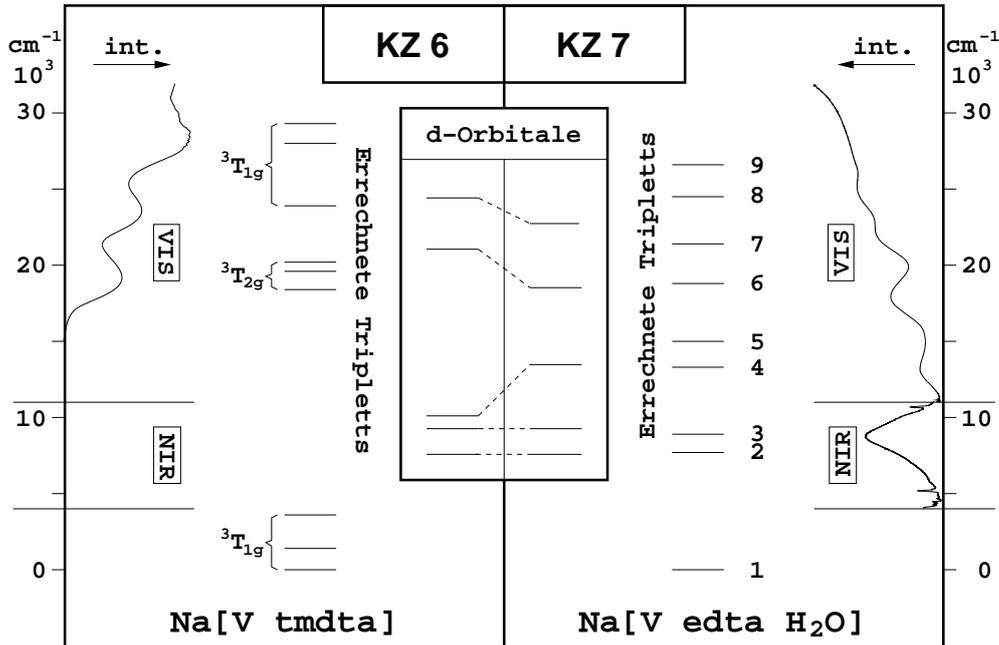


Abbildung 1.6: Spektrum-Elektronenstruktur-Korrelation der EDTA- und TMDTA-Komplexe. In der Mitte ist die Aufspaltung der d-Orbitale durch das Ligandenfeld für KZ 6 und KZ 7 dargestellt. Die daraus resultierenden Triplettzustände sind als Strichspektrum zum Vergleich mit dem Experiment vertikal aufgetragen.

1.1), ist dieser Vergleich im vorliegenden Fall ohne Einschränkungen möglich. Damit sind auch ohne weiteres direkte Rückschlüsse auf die Veränderungen der d-Orbitale in Abhängigkeit von der Koordinationszahl möglich.

Im idealisierten Fall wird der Übergang von KZ 6 zu 7 durch das Hinzufügen eines Bindungspartners in eine der quadratischen Ebenen des Oktaeders erreicht. Durch das Aufspreizen der Liganden innerhalb der Ebene wird als Bindungspolyeder eine pentagonale Bipyramide erhalten, deren Fünfeck in der xy -Ebene liegt (Abb. 1.7). Bedingt durch die räumliche Enge vergrößern sich die Metall-Ligand-Abstände beim Übergang von KZ 6 zu 7. Dies hat wiederum eine Verkleinerung des Abstandes zwischen den e_g - und t_{2g} -Orbitalen des Oktaeders durch eine Absenkung der e_g -Orbitale ($d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}) zur Konsequenz, da das Ligandenfeld als Verursacher der Störung schwächer wird. Durch das Aufspreizen der vier Bindungen in der xy -Ebene sowie das Hinzukommen eines fünften Liganden geht die ideale Überlappung der d-Orbitale mit den Ligandenorbitalen im Vergleich

1 Warum gerade $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$?

	$[\text{V}(\text{tmdta})]$	$[\text{V}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]$
$e_\sigma(\text{OOC})$	9'100	7'700
$e_{\pi_s}(\text{OOC})$	2'100	1'700
$e_\sigma(\text{N})$	6'700	5'800
$e_\sigma(\text{OH}_2)$	—	7'500
$e_\pi(\text{OH}_2)$	—	1'500

Tabelle 1.1: AOM-Parameter der V-APC Komplexe. Die Parameter wurden an den experimentellen Übergangsenergien gefittet (in cm^{-1} , gerundet). Die anisotrope π -Wechselwirkung der gebundenen Carboxylgruppen wurde in dem Verhältnis $e_{\pi_c} = 0.6 e_{\pi_s}$ angenommen [15].

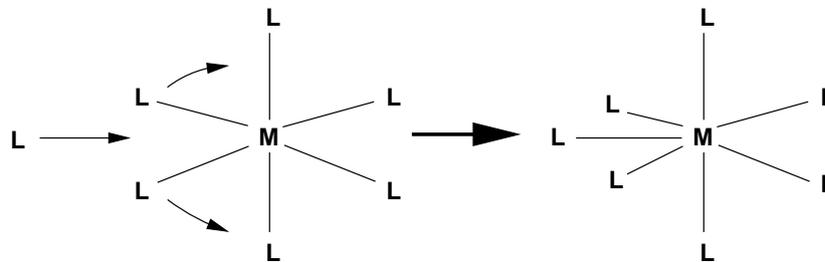


Abbildung 1.7: Die Bildung der pentagonalen Bipyramide aus dem Oktaeder.

zum Oktaeder verloren. Entsprechend sind das $d_{x^2-y^2}$ - sowie das d_{xy} -Orbital am stärksten von dieser Störung betroffen. Das d_{xy} -Orbital wird aus dem Verbund der t_{2g} -Orbitale herausgerissen und energetisch angehoben und das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital abgesenkt [15, 17].

Aus der Sicht der Ligandenfeldtheorie sind damit die experimentellen Beobachtungen erklärt. Es wurde auch gezeigt, daß die gemachte Annahme vernünftig ist, die Bande im NIR zur Unterscheidung zwischen KZ 6 und 7 bei den APC-Komplexen zu verwenden, womit die ursprüngliche experimentelle Fragestellung zufriedenstellend beantwortet werden konnte.

1.2 Verständnis durch Vereinfachung?

Das Ergebnis der Untersuchung der Chelatkomplexe mit AOM und der Spektroskopie ist die Bestätigung des Strebens der d^2 -Konfiguration vom Vanadium(III) nach KZ 7. Damit werden zwar die Verhältnisse richtig beschrieben, aber es wird

noch keinerlei Erklärung für die Bevorzugung der ungewöhnlichen Koordination des Vanadiums in dieser Konfiguration gegeben. Ferner gilt es zu klären, weshalb Vanadium KZ 7 gerade für d^2 bildet und nicht mit einer d^4 -Konfiguration wie das Heptacyanomolybdat(II) und Heptacyanorhenat(III) oder einer d^0 -Konfiguration wie beim Heptafluorozirkonat(IV) und Heptafluoromolybdat(VI) [4]. Für die Beantwortung dieser Fragen ist die Untersuchung an einem System nötig, das einem idealisierten Modell am nächsten kommt. So kann die Relation zwischen Molekül- und Elektronenstruktur ohne Überdeckung der primären Effekte durch Störfaktoren ermittelt werden.

1.2.1 Die experimentelle Struktur des $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$

Für die Untersuchung der siebenfachen Koordinierung beim Vanadium bietet sich als Modellsystem das Heptacyanovanadat(III) an, dessen Struktur im Jahre 1972 zum erstenmal bestimmt [12] und im Jahre 1974 strukturchemisch genau charakterisiert wurde [13, 20] (Abb. 1.8).

Die Cyanidliganden sind beinahe ideal pentagonal bipyramidal um das Vanadium angeordnet. Der durchschnittliche Abstand zwischen dem Vanadium und dem Cyanidliganden beträgt 215 pm. Die Schwankungsbreite ist dabei maximal 2 pm. In den Cyanidliganden beträgt der interatomare Abstand 115 pm. Die Winkel innerhalb des Pentagons weichen höchstens um 1.5° vom Idealwert von 72° ab. Bezüglich der equatorialen Ebene ist ein maximaler Twist der Liganden von 2° zu beobachten. Auffällig ist ein Abweichen des Winkel der beiden Liganden, die axial stehen ($\text{C}_4/\text{V}_1/\text{C}_{12}$). Die Differenz zur Achse beträgt hier jeweils 4.5° . Diese Winkelabweichung resultiert aus Wechselwirkungen mit den Kaliumgegenionen sowie aus Packungseffekten im Kristall. Die Beeinflussung der axialen Liganden durch die Kaliumionen beruht auf der attraktiven Wechselwirkung der positiven Ladung an den Gegenionen mit der hohen Elektronendichte der Cyanidliganden. Die Kaliumionen selber sind tetraedrisch verzerrt um das Zentralatom angeordnet. Dabei beträgt der Abstand vom Vanadium zu den Kaliumatomen, die in der equatorialen Ebene liegen ($\text{K}_{10}, \text{K}_{18}$), etwa 480 pm. Für das orthogonale Paar findet man ungefähr 440 pm. Der Tetraeder zeigt eine Verdrillung von annähernd 7° .

Ein Vergleich der Bindungslängen mit denen im Eisenhexacyanoferrat(III) [21] zeigt, daß die Abstände der Liganden vom Zentralatom im Vanadiumkomplex etwa um 20 pm größer sind. Dieses Verhalten ist als Schlußfolgerung eines Verglei-

1 Warum gerade $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$?

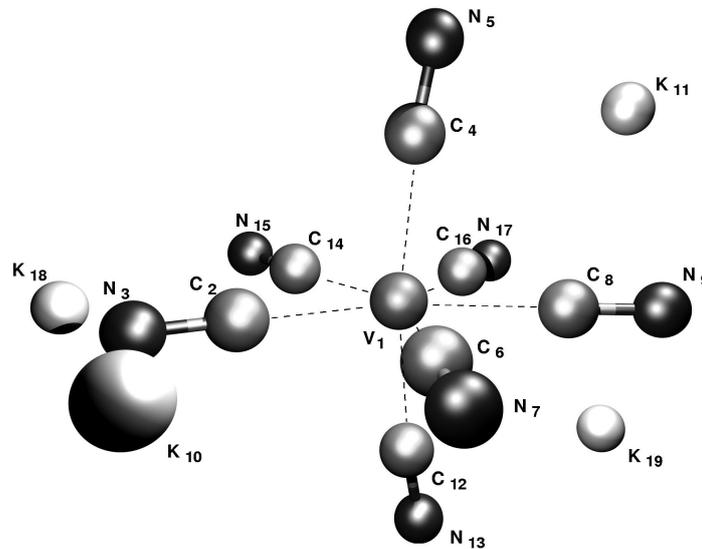


Abbildung 1.8: Die Struktur des Kaliumheptacyanovanadat(III) [13]. Die gestrichelten Linien deuten die koordinativen Bindungen an.

ches der Hexacarbonyle vom Eisen, Chrom und Vanadium [22,23,24] zu erwarten. Dort nehmen jeweils die Abstände von 191 pm über 192 pm zu 200 pm leicht zu. Selbstverständlich darf auch nicht die sterische Spannung innerhalb der Fünfringebene vernachlässigt werden, die zusätzlich die Liganden vom Zentralatom wegbebewegen wird. Innerhalb der Verbindung des Heptamethylisocyanomolybdat(II)-Komplexes [25], der ein überkapptes trigonales Prisma ausbildet, beträgt der Abstand zwischen dem Zentralatom und den Liganden durchschnittlich 211 pm. Diese Daten erlauben den Schluß, daß der Ligand-Zentralatom-Abstand von 215 pm beim siebenfach koordinierten Vanadium innerhalb der zu erwartenden Grenzen liegt.

1.2.2 Ein neues Rätsel

Nachdem die Berechnung der Spektren der APC-Komplexe des Vanadiums mit Hilfe des AOMs so effektiv waren, liegt der Schluß einer gleichfalls erfolgreichen Berechnung des Heptacyanovanadat(III) mit diesem Ansatz nahe. Das AOM als semiempirisches Modell ist parameterorientiert und benötigt ein Experiment für die Kalibrierung der Parameter. Für die Untersuchung wurde aus der Literatur

1.2 Verständnis durch Vereinfachung?

D_{5h}	Konfig.	Exp. (cm^{-1})	Calc. (cm^{-1})
${}^3A'_2$	(e''^2_1)	0	0
${}^1E'_2$	(e''^2_1)		4'850
			4'850
${}^1A'_1$	(e''^2_1)		9'050
${}^3E''_2$	$(e''_1e'_2)$	20'600	20'850
			20'900
${}^3E''_1$	$(e''_1e'_2)$	22'800	22'400
			22'400
${}^3E''_1$	$(e''_1a'_1)$	28'600	28'600
			28'780
${}^3E'_2$	$(e'_2a'_1)$		46'500
			46'900
${}^3A'_2$	(e'^2_2)		47'800

Tabelle 1.2: Gemessene [26] und errechnete [17] Übergangsenergien im Heptacyanovanadat(III). Die AOM-Parameter (in cm^{-1}) sind $B = 270$, $e_\pi(\text{CN}) = -2'000$ sowie $e_\sigma(\text{CN}) = 9'600$ für die equatorialen und $2'800$ für die axialen Liganden.

ein Festkörperspektrum³ entnommen [26]. In Tabelle 1.2 sind die experimentellen Übergänge [26] den theoretischen gegenübergestellt, die aus AOM-Rechnungen an der idealisierten Struktur (pentagonale Bipyramide) erhalten wurden [17]. Die entsprechenden Konfigurationen sind in Abbildung 1.9 veranschaulicht.

Für die Anpassung der Parameter an das Experiment spielt im vorliegenden Fall die chemische Intuition eine große Rolle. Bei der Überprüfung der Frage, ob ein Parameter sinnvolle Werte annimmt, muß hier auf das Wissen von sehr gut untersuchten Verbindungen wie die Chromkomplexe⁴ zurückgegriffen werden. So helfen diese Erfahrungswerte bei der Entscheidung, inwieweit ein Parameter sinnvoll ist. Doch gerade dieser Punkt beinhaltet ein gewisses Gefahrenpotential, da die Parameter unbeabsichtigt wunschgerecht angepaßt werden könnten.

³Die Publikation liefert ein rein deskriptives Spektrum, indem die Bandenlagen und -formen als Interpretation der Verfasser textlich beschrieben werden. Durch das Fehlen einer graphischen Auftragung des Experimentalergebnisses ist es daher nicht möglich, einen Eindruck von der Messung und der Signifikanz der Daten zu bekommen.

⁴Eine übersichtliche Sammlung von ausgesuchten Beispielen findet man in [18].

1 Warum gerade $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$?

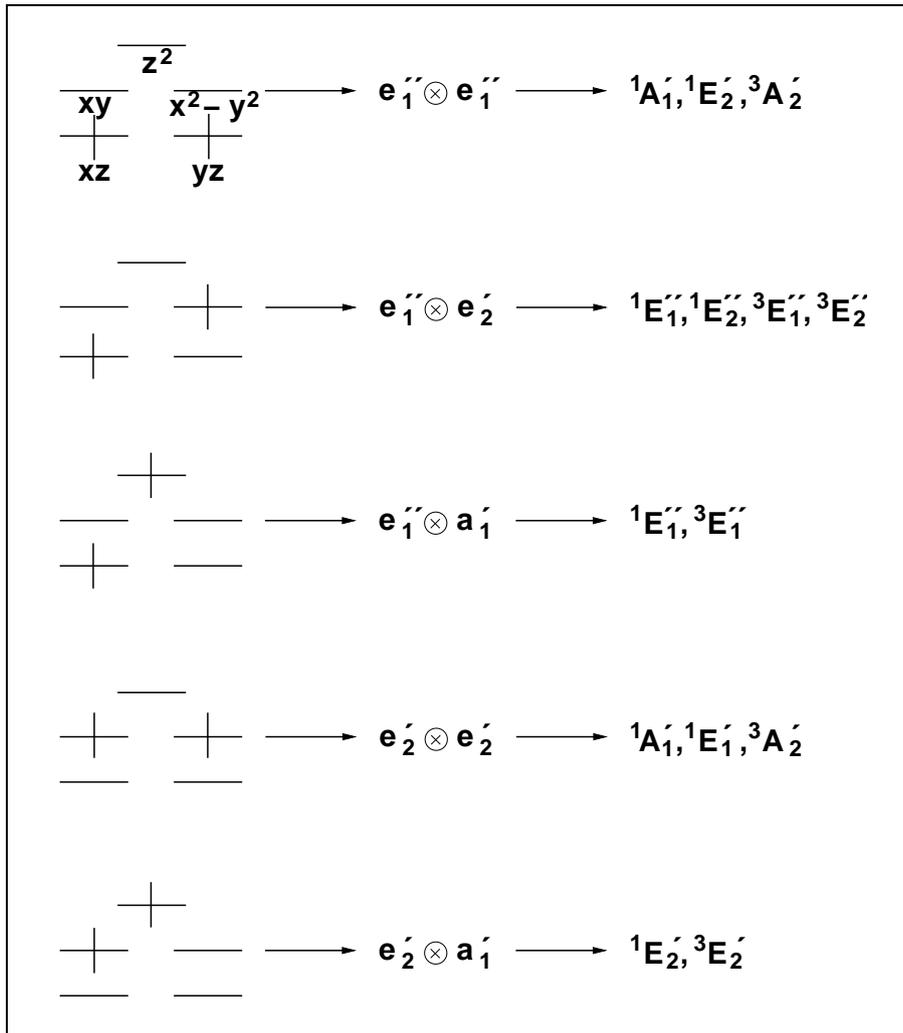


Abbildung 1.9: Die d^2 -Konfigurationen in D_{5h} , die einen Triplett-Zustand enthalten können. Die Konfigurationen, die nach dem Pauli-Prinzip automatisch einen Singulett-Zustand ergeben würden, wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

Die Anpassung der Parameter an die Spektraldaten bereitet Probleme, weil das Spektrum mit den üblichen Werten von etwa 7'000 Wellenzahlen für das e_σ des Cyanidliganden nicht zu erklären ist. Der Wert für e_σ wurde aus [18] entnommen und entspricht dem Parameter für einen Chrom(III)-Komplex. Der erwartete Unterschied zum Vanadium sollte demnach nicht allzu groß sein. Eine Optimierung des e_σ -Parameters über die Spektraldaten ergibt einen Wert von $4'500 \text{ cm}^{-1}$, der das Spektrum jedoch nur mäßig darstellt [17]. Zudem ist die Abweichung von dem

1.2 Verständnis durch Vereinfachung?

hypothetisch erwarteten Parameter zu groß, da der Cyanidligand viel zu schwach in seiner Störungsenergie im Ligandenfeld beschrieben wird. Im chemischen Bild bedeutet dies, daß das Cyanid seinen ionischen Charakter aufgeben würde und eher kovalent an das Vanadium gebunden wäre. Wenn von einem unterschiedlichen Charakter der axialen und equatorialen Liganden ausgegangen wird und die Liganden entsprechend verschieden optimiert werden, erhält man zwei unterschiedliche Parametersätze. Die equatorialen Liganden behalten den ionischen Charakter und hätten für e_σ einen Wert von $9'600\text{ cm}^{-1}$ und für e_π $-2'000\text{ cm}^{-1}$. Für die axialen Cyanide verändert sich der e_σ -Wert zu $2'800\text{ cm}^{-1}$, womit diese Liganden ihren ionischen Charakter verlieren und kovalent an das Vanadium gebunden sind [17]. Bei dieser Art der Parametrisierung wird eine vernünftige Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment erhalten (Tab. 1.2).

Auf der einen Seite reproduziert das Ergebnis in dieser Form das Spektrum und ist in Übereinstimmung mit den bis dato gemachten Untersuchungen [26,27]. Auf der anderen Seite gibt es Fakten, die nicht schlüssig zu erklären sind. So zeigt die Röntgenstrukturanalyse annähernd gleiche Abstände der Liganden vom Zentralatom. Sollten die beiden Ligandentypen tatsächlich so verschieden sein, wie es die Parametrisierung zeigt und die Erwartungen für die Annahme einer D_{5h} -Symmetrie implizieren, so sind die gleichen Abstände mit Sicherheit schwer zu verstehen. Folglich muß ein weitergehender Schritt die Untersuchung der Bindungsverhältnisse zwischen dem Vanadium und den Liganden sein. Eine weitere Frage, die noch nicht schlüssig beantwortet werden konnte, ist die Bevorzugung von KZ 7 durch das Vanadium(III) als d^2 -System. Die Antwort ist in der Elektronenstruktur zu finden, deren Aufbau im folgenden durch eine tiefergehende quantenchemische Untersuchung aufgedeckt wird.

2 Die Struktur des $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$

Am Ende des letzten Kapitels wurde festgestellt, daß das AOM als semiempirisches Verfahren nicht in der Lage ist, die Art der Bindungsverhältnisse zwischen den Liganden und dem Zentralatom sowie die Gründe der siebenfachen Koordinierung zweifelsfrei zu erklären. Dementsprechend muß auf ein Verfahren ausgewichen werden, daß die Physik eines Systemes exakter beschreibt. Hier bieten sich ab initio¹ Verfahren an, die ohne jede Parametrisierung auskommen und ohne Verwendung von experimentellen Daten die Elektronenstruktur des berechneten Systems bestimmen.

Bei den ab initio Verfahren kann zwischen den HF- (**H**artree-**F**ock) und post-HF-Verfahren unterschieden werden. Das Hauptmerkmal der post-HF-Verfahren ist die Einflechtung der Elektronenkorrelation, die bei Hartree-Fock nicht berücksichtigt wird. Der Methoden-Zoo der post-HF-Verfahren ist vielfältig. Als Beispiel soll hier die DFT (**d**ensity **f**unctional **t**heory) genannt werden, die für die Bearbeitung der gegebenen Fragestellung eine entscheidende Rolle spielte. Weitere bekannte Vertreter sind die Verfahren der Konfigurationswechselwirkungen (CI) wie die MRCI (**m**ulti **r**eference **c**onfiguration **i**nteraction), die in einer Kombination mit DFT (MRCI-DFT) für die Berechnung der Elektronenanregungsspektren verwendet wurde. Detaillierte Einführungen sind in den gängigen Lehrbüchern für Quantenchemie zu finden [28, 29].

2.1 Die Güte der Rechnungen

Vor der Verwendung einer Methode für die Untersuchung eines unbekanntes Systems muß erst die Tauglichkeit für die gegebene Fragestellung unter den gegebenen Randbedingungen überprüft werden. Während die ab initio Methoden an

¹Ab initio entstammt dem Latein und bedeutet soviel wie „aus dem Ursprung“.

2 Die Struktur des $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$

den Hauptgruppenelementen der ersten drei Perioden bereits Standard sind und zuverlässige Ergebnisse liefern, stellen die Übergangsmetalle mit ihren d-Schalen immer noch eine Herausforderung dar. Zudem beinhalten sämtliche Verfahren, mit denen man größere Systeme als das Wasserstoffatom berechnen kann, immer Näherungen. Damit folgt der Schluß, daß jedes Verfahren Grenzen besitzt, außerhalb derer die Ergebnisse nicht mehr zuverlässig sind.

Wie kann nun ausgetestet werden, ob ein Verfahren für den konkreten Fall geeignet ist? Die Antwort liegt im direkten Vergleich eines gesicherten Experimentes mit dem Ergebnis aus dem gewählten Rechenverfahren. Wenn es sich bei dem zu untersuchenden Molekül um einen Festkörper handelt, kann die durch Röntgenbeugung experimentell bestimmte Struktur als ein Ergebnis eines gesicherten Experiments gewertet werden. Zum einen sind diese Experimente recht exakt und zum anderen wird meist im Rahmen der quantenchemischen Untersuchung eine Optimierung der Geometrie für den Grundzustand durchgeführt. Die Güte der Methode wird entsprechend durch den Vergleich der errechneten mit der gemessenen Struktur bestimmt. Was zuerst so plausibel klingen mag, beinhaltet jedoch eine gewisse Unwägbarkeit, da die quantenchemischen Berechnungen in der Regel im Vakuum für ein isoliertes Molekül gemacht werden. Weil ein Festkörper niemals ein wechselwirkungsfreies Umfeld darstellt, weicht das Ergebnis der Rechnung verständlicherweise von der wahren Begebenheit ab. Die Frage ist nur, wie groß diese Abweichung ist und ob die Physik des Systems ohne die Berücksichtigung der Umgebung immer noch vernünftig beschrieben wird. Dementsprechend muß von Fall zu Fall bewertet werden, ob ein Vergleich gerechtfertigt ist.

Die Struktur des Kaliumheptacyanovanadat(III) wurde in Kapitel 1.2.1 bereits vorgestellt. Der erfreuliche Aspekt an der von der Natur vorgegebenen Struktur ist die beinahe perfekte Übereinstimmung mit dem mathematischen Modell. So bildet das Heptacyanovanadat(III) im Kristall annähernd eine pentagonale Bipyramide aus, was nach dem VSEPR-Modell² der Polyeder für die optimale Ausrichtung aller Liganden wäre³. Vorhandene Abweichungen können auf attrak-

²Das VSEPR-Modell (**V**alence **s**hell **e**lectron **p**air **r**epulsion) von Gillespie und Nyholm ist ein elektrostatische Modell, das von einer optimalen Abstoßung der Elektronenpaare an einem Atom ausgeht.

³Vanadium besitzt im Heptacyanovanadat(III) nur die sieben Valenzelektronenpaare aus den Bindungen zu den Liganden, womit die optimale Abstoßung durch die Ausbildung einer pentagonalen Bipyramide gegeben ist.

tive Wechselwirkungen mit den Kaliumgegenionen zurückgeführt werden. Es sind hingegen keine starken Verzerrungen zu beobachten, die auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen sind. Solche Effekte können für den untersuchten Komplex eher als marginal bezeichnet werden. Dementsprechend ist in diesem Fall ein Vergleich der Rechnungen mit den Experimentaldaten legitim. Zwar sollten aufgrund der fehlenden Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen im Kristallverbund Unterschiede in den Bindungslängen festzustellen sein, die aber in erster Näherung kaum ins Gewicht fallen werden.

Bei der Frage der Methode ging im Fall des Heptacyanovanadat(III) die Schere zwischen Größe und Genauigkeit recht weit auseinander. Zum einen war die Rechnung mit preiswerten Verfahren⁴ nicht möglich, da deren Ergebnisse keine zuverlässige Aussage zuließen und nicht mit dem Strukturexperiment in Übereinstimmung zu bringen waren. Auf der anderen Seite sind die genauen Verfahren aus dem Bereich der klassischen post-HF-Methoden derart teuer, daß die derzeitigen Kapazitäten für eine genügend akurate Beschreibung des Systems nicht ausreichen, zumal für eine hinreichend genaue Rechnung auf große Basissätze zurückgegriffen werden muß. Das einzige Verfahren, das diese Schere zu überwinden vermochte, war die Dichtefunktionaltheorie.

2.2 Eine Einführung in die DFT

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist ein alternativer Ansatz zur Berechnung von Mehrelektronensystemen. In ihr wird statt der Mehrelektronen-Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$ direkt die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ bestimmt, die mit der Wellenfunktion über Gleichung 2.4 zusammenhängt. Erste Ansätze zur DFT waren die Modelle von Thomas und Fermi [30,31], in denen die Elektronenverteilung innerhalb eines Atoms durch statistische Annahmen angenähert wird. Als eigenständige Theorie wurde die DFT von Hohenberg, Kohn und Sham [32,33] vorgestellt.

Eine detaillierte Einführung findet man in der Monographie von Parr und Yang [34] sowie in einem Beitrag Handys zu dem Skriptum der europäischen Sommerschule in Quantenchemie [35]. Die wichtigsten Eckdaten werden knapp und verständlich in einem Unterkapitel von [36] vorgestellt.

⁴Hier sind unter preiswerte Verfahren diejenigen zu verstehen, die wenig Rechenkapazität, also Speicher und CPU-Zeit, verbrauchen.

2 Die Struktur des $[\mathbf{V}(\mathbf{CN})_7]^{4-}$

Der klassische Ansatz liegt in der Lösung der Schrödingergleichung für den stationären Fall:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (2.1)$$

Die Wellenfunktion Ψ gilt als Trägerin sämtlicher Informationen des Systems. \hat{H} ist der Hamilton-Operator, der die Energie eines Systems repräsentiert, und aus den Operatoren \hat{T} für die kinetische und \hat{V} für die potentielle Energie besteht:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}. \quad (2.2)$$

\hat{V}_{ee} beschreibt die potentielle Energie der Elektron-Elektron- und \hat{V}_{ne} entsprechend der Kern-Elektron-Wechselwirkungen. Die Energie ergibt sich zu:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (2.3)$$

Wenn die exakte Wellenfunktion unbekannt ist, wird die Grundzustandswellenfunktion und die zugehörige Energie durch die Minimierung des Funktionals⁵ $E[\Psi]$ aus einer Startwellenfunktion ermittelt. Diese Prozedur ist der kennzeichnende Schritt im Hartree-Fock-Verfahren und in der CI.

In einem System mit n Elektronen wird der Hamilton-Operator durch das äußere Potential $v(\mathbf{r})$ bestimmt. Das Potential $v(\mathbf{r})$ entsteht durch das Kerngerüst eines Moleküls, das zusammen mit der Anzahl der Elektronen sämtliche elektronischen Eigenschaften wie beispielsweise die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ definiert. Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, daß umgekehrt auch *das äußere Potential $v(\mathbf{r})$ bis auf eine additive Konstante durch die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ bestimmt ist*. Für die Elektronendichte gilt folgende Beziehung:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum(\text{Spins}) \left\{ \int d\tau_2 \cdots \int d\tau_N \Psi^*(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) \right\}. \quad (2.4)$$

Aus dem ersten Hohenberg-Kohn-Theorem läßt sich folgern, daß die Wellenfunktion ein Funktional von ρ ist und somit sämtliche elektronischen Eigenschaften des Systems ebenfalls Funktionale von ρ sind. Analog zu dem Hamilton-Operator setzt sich das Dichtefunktional der Energie aus den entsprechenden Teilfunktionalen zusammen:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho]. \quad (2.5)$$

⁵Ein Funktional ist eine Funktion, deren Variable wiederum eine Funktion darstellt.

2.2 Eine Einführung in die DFT

Das Funktional für das Potential der Kern/Elektronen-Wechselwirkung ergibt sich zu:

$$V_{\text{ne}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \quad (2.6)$$

Die Elektron/Elektron-Wechselwirkungen setzt sich aus dem Funktional für das Coulombpotential $J[\rho]$ und dem Funktional der Austausch-Korrelationsenergie $E_{\text{xc}}[\rho]$, das den nichtklassischen Termen entspricht und in der Praxis nur in Näherungen bekannt ist, zusammen:

$$V_{\text{ee}}[\rho] = J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho]. \quad (2.7)$$

Das Funktional der Coulombwechselwirkung entspricht dem klassischen Term:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}'. \quad (2.8)$$

Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem besagt nun, daß das Dichtefunktional für eine Testdichte $\tilde{\rho} \neq 0$ mit $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = N$ immer größer oder gleich der wahren Energie des Systemes ist:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}]. \quad (2.9)$$

Dies stellt die Grundlage für die Verwendung des Variationsprinzipes dar. Es wird eine Startdichte generiert, die dann im Rahmen des Variationsverfahren optimiert wird. In der Kohn-Sham-Variante der DFT wird dazu eine Pseudo-Wellenfunktion analog der Hartree-Fock-Theorie als eine Slater-Determinante von N Kohn-Sham-Orbitalen sogenannter nicht wechselwirkender Elektronen aufgebaut:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N]. \quad (2.10)$$

Unter diesen Bedingungen erhält man für das kinetische Energiefunktional dieser Pseudo-Elektronen:

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle. \quad (2.11)$$

Die Elektronendichte aus Gleichung 2.4, die für die anderen Funktionale benötigt wird, läßt sich mit den Kohn-Sham-Orbitalen dann wie folgt formulieren:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum (\text{Spins}) \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.12)$$

2 Die Struktur des $[\mathbf{V}(\mathbf{CN})_7]^{4-}$

Mit Hilfe der Kohn-Sham-Orbitale ist es nun möglich, ein Variationsverfahren für die Dichte zu lösen. Analog zu den Hartree-Fock-Gleichungen erhält man die entsprechenden Kohn-Sham-Gleichungen:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (2.13)$$

Die Eigenwerte ϵ_i sind dabei die Kohn-Sham-Orbitalenergien. Das effektive Potential v_{eff} ergibt sich zu:

$$v_{\text{eff}} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}). \quad (2.14)$$

Dabei handelt es sich um das bereits erwähnte äußere Potential $v(\mathbf{r})$, das Coulombpotential im Integralausdruck und das Austausch-Korrelationspotential $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$, das der Funktional-Ableitung des Austausch-Korrelations-Funktional nach der Elektronendichte entspricht:

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.15)$$

Die Crux der DFT liegt im Term des Austausch-Korrelations-Funktional. Während die anderen Größen aus der Wellenfunktion bestimmt werden können, benötigt $E_{\text{xc}}[\rho]$ einen eigenen Ausdruck, der nicht analytisch bestimmt werden kann.

Die einfachste Variante, das Austausch-Korrelations-Funktional auszudrücken, ist die LDA (**l**ocal **d**ensity **a**pproximation) bzw. die LSDA (**l**ocal **s**pin **d**ensity **a**pproximation), die von der Austausch-Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases ausgeht:

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}[\rho] d\mathbf{r}. \quad (2.16)$$

$\epsilon_{\text{xc}}[\rho]$ entspricht dabei der Austausch-Korrelationsenergie eines Teilchens eines homogenen Elektronengases mit der Dichte ρ . Es gibt viele weitere Ansätze für $\epsilon_{\text{xc}}[\rho]$, weshalb an dieser Stelle auf die ausführliche Monographie von Parr und Yang [34] verwiesen werden soll.

2.3 Rechentechnische Details

Für die Untersuchung des Heptacyanovanadat(III) konnte mit der DFT und ausreichend großen Basissätzen ein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt werden. Die

Rechnungen selber wurden mit dem ab initio Programmpaket TURBOMOLE [37] von der Arbeitsgruppe Ahlrichs aus Karlsruhe durchgeführt. Im folgenden werden die Details der Rechnungen erörtert, um dann zum Schluß das Ergebnis der Berechnungen dem Experiment gegenüberzustellen.

2.3.1 Das B3-LYP-Funktional

Das in den Rechnungen verwendete Funktional für die Austausch-Korrelationsenergie ist ein sogenanntes Hybridfunktional und wurde von Becke im Jahre 1993 vorgestellt [38]. Die Grundidee der Hybridfunktionale ist die Einflechtung der Austauschenergie aus dem Hartree-Fock-Verfahren.

In der Originalarbeit wird das B3-PW91-Funktional eingeführt, das sich von dem B3-LYP-Funktional nur in der Auswahl des Korrelationsfunktionals unterscheidet. Der Ausgangspunkt der Entwicklung für das Austausch-Korrelationsfunktional liegt in der Formel für die adiabatische Verknüpfung, in dem ein nicht wechselwirkendes Kohn-Sham-Referenzsystem mit einem reellen wechselwirkenden System verknüpft wird:

$$E_{xc} = \int_0^1 U_{xc}^\lambda d\lambda. \quad (2.17)$$

λ ist der Parameter für die interelektronischen Kopplungsstärke, der die $1/r_{12}$ Coulomb-Abstoßung einschaltet. U_{xc}^λ entspricht der potentiellen Energie der Austauschkorrelation für eine mittlere Kopplungsstärke λ . Für ein nicht wechselwirkendes System wäre λ gleich Null und für ein voll wechselwirkendes System Eins. Die Integration von Null bis Eins deckt somit das gesamte Kontinuum an Wechselwirkungen des Referenzsystems ab.

Das Austausch-Korrelationsfunktional entspricht einem sogenannten gradientenkorrigierten Funktional. So fließt die exakte Austausch-Energie aus Hartree-Fock E_x^{exakt} mit den Austausch-Gradientenkorrekturen von Becke E_x^{B88} [39] sowie der Korrelation-Gradientenkorrektur von Perdew und Wang E_c^{PW91} [40] ein:

$$E_{xc}^{\text{B3-PW91}} = (1 - a_0)E_x^{\text{LSDA}} + E_c^{\text{LSDA}} + a_0E_x^{\text{exakt}} + a_xE_x^{\text{B88}} + a_cE_c^{\text{PW91}}. \quad (2.18)$$

Die drei Parameter a_0 , a_x sowie a_c wurden semiempirisch zu 0.20, 0.72 und 0.81 bestimmt [38]. Im B3-LYP-Funktional wird die Korrelations-Gradientenkorrektur E_c^{PW91} durch die von Lee, Yang und Parr E_c^{LYP} [41] ausgetauscht [42]. Da das LYP-Funktional bereits die lokale Spindichtekorrelation enthält, muß das resultierende Funktional um diesen Anteil durch Differenzbildung korrigiert werden.

2 Die Struktur des $[\mathbf{V}(\mathbf{CN})_7]^{4-}$

Somit ergibt sich:

$$E_{xc}^{\text{B3-LYP}} = (1 - a_0)E_x^{\text{LSDA}} + a_0E_x^{\text{exakt}} + a_xE_x^{\text{B88}} + a_cE_c^{\text{LYP}} + (1 - a_c)E_c^{\text{LSDA}}. \quad (2.19)$$

Die Werte der Parameter a_0 , a_x sowie a_c bleiben dabei unberührt.

2.3.2 Die Basisfunktionen

Die Wahl der Basisfunktionen wirkt sich unmittelbar auf die Güte und Realisierbarkeit einer Rechnung aus. Kleine Basissätze erlauben zwar die Berechnung von größeren Systemen, doch die Aussagekraft der Ergebnisse ist oft nicht gesichert. Auf der anderen Seite mag die Verwendung großer Basissätze für die Berechnung möglich sein, so daß man mit Sicherheit ein physikalisches Abbild des Problemes erhält, doch das gleiche Ergebnis hätte bereits ein Basissatz geliefert, der um ein vielfaches ressourcenschonender gewesen wäre. Was ist nun der richtige Basissatz? Als Faustregel gilt es zu beachten, daß er mindestens so groß gewählt wird, um die benötigten Eigenschaften⁶ ausreichend zu berücksichtigen.

In der vorliegenden Arbeit wurden für den Kohlenstoff und Stickstoff die TZVPP-Basissätze von Ahlrichs verwendet. Es handelt sich dabei um triple- ζ -Basissätze vom Typus [5s3p] [43]. Die zugehörigen Polarisationsfunktionen sind zwei d- und eine f-Funktion, die Ahlrichs von Dunning übernommen hat [44].

Das Vanadium und das Kalium wurden durch ECP-Basissätze (effective core potential) beschrieben [45,46]. Hierbei werden die kernnahen Elektronen durch ein Pseudopotential ausgedrückt, welches den Vorteil hat, die Anzahl der Elektronen unter Beibehaltung der räumlichen Ausdehnung des Potentials zu beschränken. Somit werden die inneren Elektronen in der Rechnung eingespart, was zu einer erheblichen Beschleunigung führt. Weiterhin ist es möglich, die relativistischen Effekte im Potential zu berücksichtigen.

Bei Kalium werden 18 Elektronen in das Potential eingeschlossen, weshalb nur das einzelne 4s-Elektron in der Rechnung berücksichtigt wird. Dieses sollte erwartungsgemäß dem Komplex zufließen, womit sich das Kaliumgegenkation bildet. Das Argument gegen die Verwendung einer Punktladung, die an der Stelle des Kaliumions den Ladungsausgleich schafft und damit Rechenzeit einspart, ist das Fehlen der räumlichen Ausdehnung. Die Punktladung beschreibt das System für

⁶Je nach Bindungsverhältnissen kann dies ein erhöhter Raumbedarf für die Elektronenverteilung sein.

den Extremfall in der Coulomb-Wechselwirkung, das Pseudopotential dagegen die physikalischen Begebenheiten.

Bei dem Vanadium werden im Gegensatz zu Kalium lediglich 10 Elektronen in das Pseudopotential vereinigt. Dementsprechend werden alle Valenzelektronen ($\geq 3s$) in der Rechnung berücksichtigt.

Zusätzlich wurden für das Vanadium noch zwei f-Polarisationsfunktionen [47] verwendet, da nur mit ihnen konsistente Ergebnisse in den Testrechnungen zu erzielen waren. Bei genauerer Betrachtung des Problems erscheint dies einleuchtend, weil das Vanadium in der koordinativen Bindung mit dem großen Angebot an negativer Ladung bzw. Elektronenüberschuß der Cyanidliganden wechselwirken muß. Dementsprechend wird ein anderes Verhalten als im freien Atom erwartet, womit der Ladung durch die zusätzlichen Funktionen Raum für die Aufnahme geschaffen werden muß.

2.4 Der Vergleich mit dem Experiment

Der Vergleich des Ergebnisses aus dem „Computerexperiment“ mit den Kristallstrukturdaten aus der Röntgenbeugung [13] (Tab. 2.1 und 2.2) zeigt sehr gut die Reproduktion der realen Struktur durch die Rechnung.

Die errechneten Bindungslängen im Kaliumheptacyanovanadat(III) stimmen mit den experimentellen bei einer maximalen Abweichung von 7 pm überein. Die berechneten Längen sind dabei systematisch 1 bis 3% zu lang, was zum einen auf die Beeinflussung des Komplexes durch die Umgebung im Kristallfeld zurückzuführen ist und zum anderen in systematischen methodischen Fehler des B3-LYP-Funktional begründet liegt. Durch die fehlenden Wechselwirkungen in den Rechnungen nutzt der Komplex mit seiner vierfach negativen Ladung die Möglichkeit, sich auszudehnen. Gravierender sind die Unterschiede in den Abständen zwischen den Kaliumatomen und dem Vanadium. Obwohl die Abweichungen hier 4 bis 12% betragen, ist dies unter Berücksichtigung der Randbedingungen ein akzeptables Ergebnis. So werden die Längen zwischen dem Vanadium und den Kaliumgegenionen systematisch zu kurz berechnet, was sich auf die starke elektrostatische Wechselwirkung der Kaliumionen mit dem Heptacyanovanadat(III)-Anion zurückführen läßt. Im Kristall haben die Kaliumatome die Möglichkeit der Wechselwirkung mit den benachbarten Komplexanionen, welche bei der Rechnung ohne nächste Nachbarn entfällt. Damit fällt dann die elektrostatische Wechselwirkung

2 Die Struktur des $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$

r_{XX}	berech.	exp.	Δ
V_1/C_2	220	213	7
V_1/C_4	218	213	5
V_1/C_{12}	218	216	2
V_1/C_6	218	215	3
V_1/C_{14}	218	215	3
V_1/C_8	219	215	4
V_1/C_{16}	219	215	4
C_2/N_3	117	115	2
C_4/N_5	116	115	1
$\text{C}_{12}/\text{N}_{13}$	116	115	1
C_6/N_7	116	114	2
$\text{C}_{14}/\text{N}_{15}$	116	114	2
C_8/N_9	117	115	2
$\text{C}_{16}/\text{N}_{17}$	117	114	3
V_1/K_{10}	459	479	-20
V_1/K_{11}	391	442	-51
V_1/K_{18}	459	480	-21
V_1/K_{19}	391	445	-54

Tabelle 2.1: Vergleich der errechneten mit den experimentellen Bindungslängen [13] des Kaliumheptacyanovanadat(III) in pm. Die Berechnungen wurden mit DFT unter Verwendung des B3-LYP-Funktional, TZVPP-Basen für die Cyanidliganden einer ECP-Basis für die Kaliumatome sowie einer ECP-Basis mit f-Polarisationsfunktionen für das Vanadium durchgeführt. Die Bezeichnung der Atome entstammt aus Abb. 1.8.

2.4 Der Vergleich mit dem Experiment

α_{XXX}	berech.	exp.	Δ
$\text{C}_2/\text{V}_1/\text{C}_6$	73.5	72.5	1.0
$\text{C}_2/\text{V}_1/\text{C}_{14}$	73.5	72.5	1.0
$\text{C}_6/\text{V}_1/\text{C}_8$	71.2	72.3	-1.1
$\text{C}_{14}/\text{V}_1/\text{C}_{16}$	71.2	72.3	-1.1
$\text{C}_8/\text{V}_1/\text{C}_{16}$	70.6	70.5	0.1
$\text{C}_2/\text{V}_1/\text{C}_4$	91.4	94.5	-3.1
$\text{C}_2/\text{V}_1/\text{C}_{12}$	91.4	94.6	-3.2
$\text{C}_6/\text{V}_1/\text{C}_4$	90.4	92.9	-2.5
$\text{C}_6/\text{V}_1/\text{C}_{12}$	90.4	90.2	0.2
$\text{C}_8/\text{V}_1/\text{C}_4$	88.9	85.6	3.3
$\text{C}_8/\text{V}_1/\text{C}_{12}$	88.9	87.3	1.6
$\text{C}_{14}/\text{V}_1/\text{C}_{12}$	90.4	93.0	-2.6
$\text{C}_{14}/\text{V}_1/\text{C}_4$	90.4	89.3	1.1
$\text{C}_{16}/\text{V}_1/\text{C}_4$	88.9	86.7	2.2
$\text{C}_{16}/\text{V}_1/\text{C}_{12}$	88.9	85.6	3.3
$\text{C}_4/\text{V}_1/\text{C}_{12}$	177.2	171.0	6.2

Tabelle 2.2: Vergleich der errechneten mit den experimentellen Bindungswinkel [13] des Kaliumheptacyanovanadat(III) in Grad.

stärker ins Gewicht. Dies hat zur Folge, daß die Kaliumatome näher an den Komplex heranrücken. Besonders stark ist dieser Effekt bei den Kaliumatomen 11 und 19 zu beobachten, die mit den axialen Liganden wechselwirken. Durch das Fehlen der Nachbarsphäre ist entsprechend die Anziehung der Gegenionen an den Komplex stärker. Es ist von einer überwiegend elektrostatischen Wechselwirkung der Kaliumionen mit dem Komplex auszugehen, womit sie für die genauere Betrachtung der Elektronenstruktur im Komplex keine bedeutende Rolle spielen. Diese Annahme muß entsprechend verifiziert werden, was in Kapitel 4.2.2 anhand einer Ladungsanalyse getan wird.

Neben den Bindungslängen können noch die berechneten Winkel zwischen den Liganden als Maß für die Güte der Rechnung berücksichtigt werden. So werden maximale Abweichungen von 4% vom Experiment gefunden, was im Rahmen der Akzeptanz liegt. Sie können auf die Packungseffekte im Kristall zurückgeführt werden, da gerade die Winkel innerhalb des Moleküls sehr empfindlich auf die

2 Die Struktur des $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$

äußere Umgebung reagieren. Denn so ist eher von der Umorientierung eines Liganden als von der Akzeptanz einer Stauchung auszugehen. Beeinflussend kommt die Durchführung der Rechnung in C_{2v} -Symmetrie hinzu, was bereits eine Näherung gegenüber der Struktur aus dem Experiment bedeutet. Die Berücksichtigung der Symmetrie ist zum einen unter dem Kostenaspekt der Rechnung wichtig sowie entscheidend für ihre Interpretation, da nur so eine symmetriebedingte Zuordnung der Orbitale, und im weitergehenden Schritt der Zustände, zum theoretischen Idealfall der pentagonalen Bipyramide möglich ist. Eine Rechnung ohne jede Symmetrie würde dagegen eine Interpretation sehr schwierig machen.

Die größte Abweichung herrscht bei dem Winkel zwischen den axialen Liganden ($C_4/V_1/C_{12}$) vor. Dies wiederum hängt direkt mit der Lage der Kaliumatome 11 und 19 zusammen. Die Tatsache, daß die axialen Liganden die Idealform der pentagonalen Bipyramide verlassen, während die equatorialen Liganden größtenteils ideal ausgerichtet sind, liegt an der Wechselwirkung der beiden Cyanide mit den Gegenionen. Durch die Elektrostatik findet eine Anziehung der Liganden zu den Kaliumatomen statt. Weil die Kaliumatome in der Rechnung jedoch näher an den Komplex heranrücken, bewegen sich die beiden axialen Liganden nicht so stark von der Achse weg, womit der berechnete Winkel um 6° näher am Idealwert von 180° liegt als der reale.

Zusammenfassend sind keine Inkonsistenzen im Vergleich zwischen Experiment und Rechnung festzustellen. Alle Abweichungen liegen in einem moderaten Rahmen und sind in ihren Ursachen zu erklären. So sind sie auf elektrostatische Wechselwirkungen mit den Gegenionen zurückzuführen, da die weitere Umgebung nicht berücksichtigt wurde, mit denen die Kaliumionen ebenfalls wechselwirken. Allein die Tatsache, daß es sich hierbei um elektrostatische Phänomene handelt, läßt auf einen schwachen Einfluß der Gegenionen auf die Elektronenstruktur des Komplexes schließen. Damit ist es legitim, die gewählte Methode für die Analyse der inneren Struktur des Systems unter der Randbedingung des isolierten Komplexes ohne Berücksichtigung der Kaliumionen weiter zu verwenden.

2.5 Der Bindungspolyeder

Ferner gilt es nun zu erörtern, ob die Ausrichtung des Bindungspolyeders in eine pentagonale Bipyramide die energetisch günstigste Lösung für das Heptacyanovanadat(III) darstellt. Es gibt noch andere Möglichkeiten, die nicht außer acht

gelassen werden dürfen. So existieren 34 nichtisomorphe Bindungspolyeder mit einer Eckenzahl von sieben [48]. Aus dieser großen Anzahl stechen jedoch drei Polyeder hervor, die eine hohe Symmetrie besitzen und durch leichte Verschiebungen der Eckpunkte einfach ineinander überführbar sind [49].

2.5.1 Die drei Favoriten

Zu den drei hochsymmetrischen Polyedern zählen die pentagonale Bipyramide (D_{5h}), das überkappte Oktaeder (C_{3v}) und das überkappte trigonale Prisma (C_{2v}), die in Abbildung 2.1 dargestellt sind. Sie lassen sich auf leichte Weise aus der Anlagerung eines Liganden an ein Oktaeder bilden [16]. Wenn ein Ligand auf eine Viereckskante des Oktaeders stößt, wird die pentagonale Bipyramide gebildet. Das Viereck weitet sich entsprechend auf und bildet ein Pentagon. Beim überkappten Oktaeder nähert sich der Ligand einer Dreiecksfläche des Oktaeders. Das überkappte trigonale Prisma bildet sich, wenn der Ligand auf eine Spitze des Oktaeders zugeht und sie parallel zu einer Seite des Vierecks verschiebt. In Abbildung 2.2 sind diese Umwandlungen schematisch dargestellt.

Die Polyeder sind in einfachen Reaktionswegen über Schwingungen ineinander überführbar [49]. Die pentagonale Bipyramide geht in den überkappten Oktaeder über, indem ein Ligand aus dem Pentagon entlang der Verbindungslinie mit einer der axialen Spitzen schwingt. Wenn die Spitze ebenfalls mitschwingt und

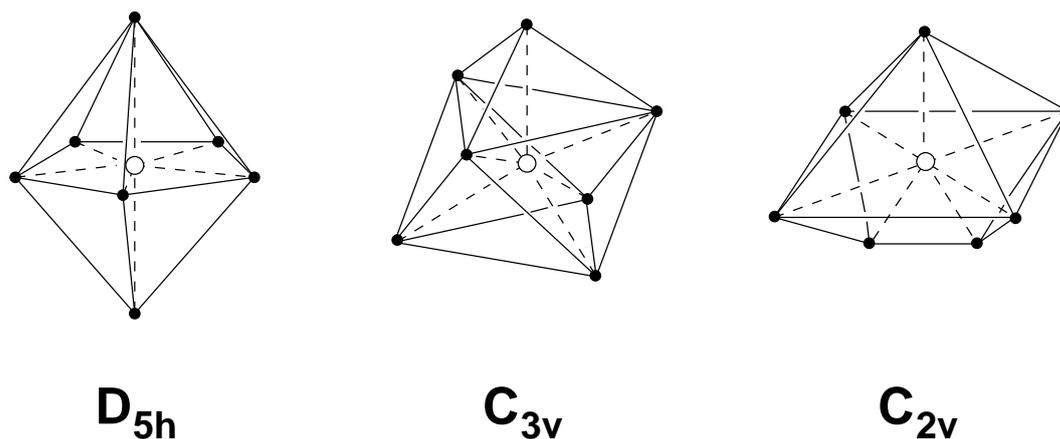


Abbildung 2.1: Die Bindungspolyeder für die Koordinationszahl sieben. Von links nach rechts ist die pentagonale Bipyramide, das überkappte Oktaeder und das überkappte trigonale Prisma abgebildet.

2 Die Struktur des $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$

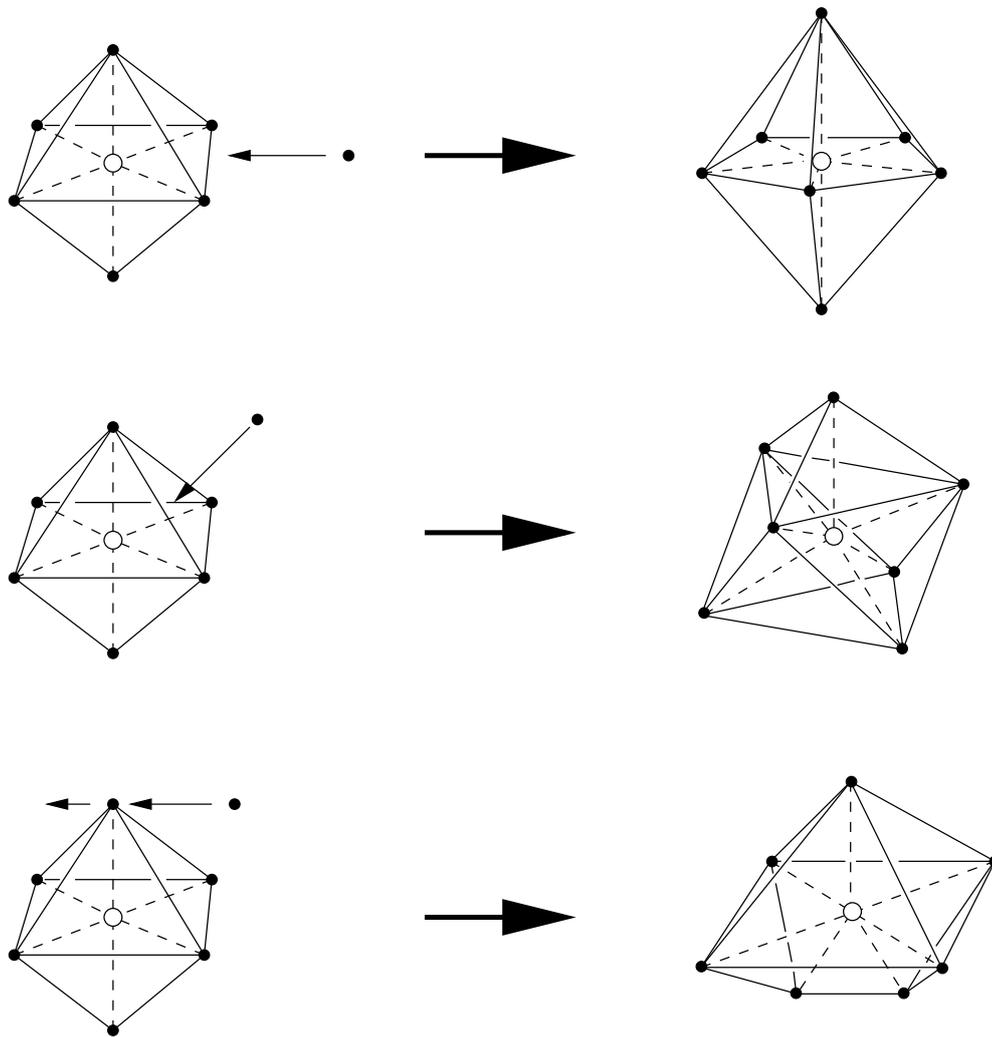


Abbildung 2.2: Die Bildung der Polyeder für Koordinationszahl sieben aus dem Oktaeder. Von oben nach unten ist die Bildung der pentagonalen Bipyramide, des überkappten Oktaeders und des überkappten trigonalen Prismas schematisch dargestellt.

wegkippt, bildet sich das überkappte trigonale Prisma. Der Übergang von dem überkappten Oktaeder zu dem Prisma findet statt, wenn die Spitze der Kappe mit einem der nächsten Nachbarn parallel zur Kante des Vierecks schwingt. Damit ist es nicht eindeutig, ob im Falle des Heptacyanovanadat(III) die pentagonale Bipyramide aus der Elektronenstruktur heraus bevorzugt wird oder ob dieser Aufbau lediglich ein Zwang des Kristalls ist. Die Geometrieoptimierung der Struktur mit den Gegenionen zeigt zwar, daß die Übereinstimmung mit dem

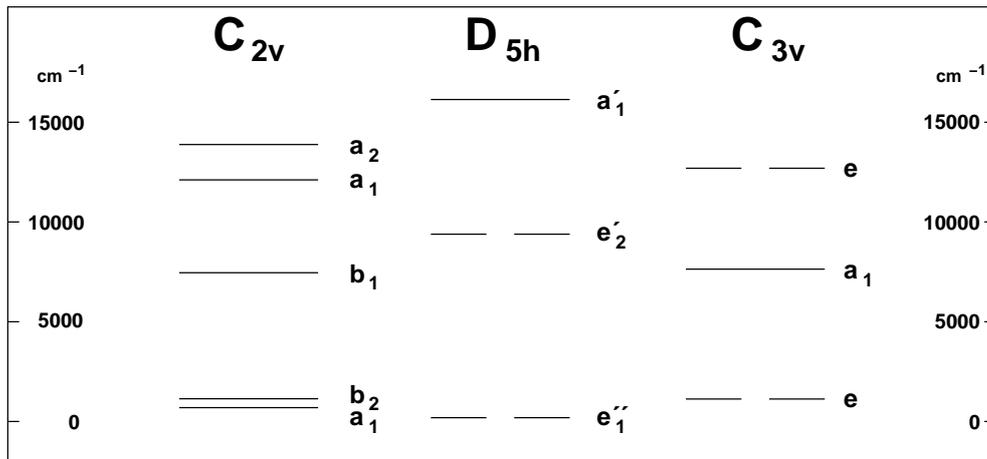


Abbildung 2.3: Die Orbitalaufspaltung in den Bindungspolyedern für Koordinationszahl sieben. Um ein Gefühl für die Größe der Aufspaltung zu bekommen, sind die Zustände mit dem AOM und einem Durchschnittsparametersatz berechnet worden. Es wurden für $e_\sigma = 7'000 \text{ cm}^{-1}$ und für $e_\pi = 1'000 \text{ cm}^{-1}$ gewählt.

Experiment gegeben ist, doch galt für diese Rechnung eine strikte Symmetriebedingung, um sie technisch durchführbar zu machen. Somit wurde a priori die pentagonale Bipyramide, wenn auch mit leichten Verzerrungen, bevorzugt. Aus der gegebenen Startgeometrie mit der Randbedingung der starren Symmetrie war es in der Rechnung unmöglich, ein überkapptes Oktaeder oder ein überkapptes trigonales Prisma auszubilden.

Das Wissen um den Polyeder des freien Komplexes ist insofern wichtig, da sich verschiedene d-Orbitalaufspaltungen für die drei Formen ausbilden (Abb. 2.3), womit auch verschiedene Interpretationen der Spektren verknüpft sind.

2.5.2 Der Vergleich im Rechnerexperiment

Um Klarheit über den bevorzugten Bindungspolyeder beim Heptacyanovanadat(III) zu bekommen, wurde der Komplex in den drei möglichen Symmetrien als Anion ohne jegliche Gegenladungen in seiner Struktur optimiert. Dabei durften die optimierten Strukturen nicht die Bedingungen der vorgegebenen Symmetrien verletzen. Mittels DFT und dem Hybridfunktional B3-LYP waren die Rechnungen wunschgemäß durchführbar. Die benutzten Basissätze waren ebenso wie bei den oben beschriebenen Optimierungen ein ECP-Basissatz mit zusätzlichen

2 Die Struktur des $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$

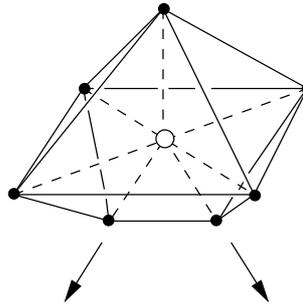


Abbildung 2.4: Scheitern der Geometrieoptimierung am überkappten trigonalen Prisma. Das parallele Abwandern der Liganden im Rahmen der Geometrieoptimierung liegt an der Symmetrierestriktion der Rechnung.

f-Funktionen für das Vanadium sowie die triple- ζ -Basissätze mit Polarisationsfunktionen für den Kohlenstoff und Stickstoff.

Jeder Versuch, die Struktur in Form eines trigonalen Prismas unter den obigen Bedingungen zu optimieren scheiterte, da die SCF-Zyklen (**S**elf **C**onsistent **F**ield) nicht zur Konvergenz zu führen waren. Dies kann möglicherweise als ein indirekter Hinweis auf das Vorliegen von Nahentartungseffekten verstanden werden, da moderne SCF-Verfahren in der Regel dann Konvergenzschwierigkeiten haben, wenn zwei Zustände der selben Raum- und Spinsymmetrie energetisch eng beieinander liegen. Durch eine Verkleinerung des Basissatzes kann dies jedoch manchmal unterdrückt werden.

Um die Rechnungen am überkappten trigonalen Prisma zur Konvergenz zu bekommen, wurde der Basissatz für den Cyanidliganden entsprechend verkleinert. Die Polarisierung des Kohlenstoffes und Stickstoffes wurde von zwei d- und einer f-Funktion auf eine d-Funktion beschnitten. Damit war die Rechnung durchführbar und lieferte ein erstaunliches Ergebnis. Die beiden Liganden, die auf den Eckpunkten der Prismenkante sitzen, wandern in der Geometrieoptimierung vom Vanadium weg (Abb. 2.4). Das parallele Abwandern zweier Liganden ist lediglich darauf zurückzuführen, daß sie von der Symmetrie her äquivalent sind. Da die Rechnungen unter strikten Symmetriebedingungen⁷ durchgeführt wurden, müssen sie den Komplex entsprechend auch gleichzeitig verlassen. Dies hat zur Folge, daß der Komplex in der Form des überkappten trigonalen Prismas förmlich im

⁷Die Symmetrie beträgt C_{2v} , womit die angesprochenen Liganden in einer Ebene liegen und von der dazu senkrecht stehenden gespiegelt werden.

Rechnerexperiment explodiert. Sicherlich kann er mit den geeigneten Wechselwirkungen wie Gegenionen, Lösemittel oder Kristallverbund stabilisiert werden. Doch unter dem Ziel eines direkten Vergleiches der Polyeder mit den gleichen wechselwirkungsfreien Bedingungen scheidet diese Struktur aus.

2.5.3 Die favorisierte Polyederform

Die beiden anderen Polyederformen bereiteten nicht die obigen Schwierigkeiten. Sie ließen sich mit dem gewünschten Basissatz in ihrer Geometrie optimieren. Für die pentagonale Bipyramide wird eine Grundzustandsenergie von $-19'624.43$ eV und für den überkappten Oktaeder $-19'624.29$ eV erhalten. Damit ist die pentagonale Bipyramide um 0.14 eV stabiler als der überkappte Oktaeder. Dieses Ergebnis bestätigt damit den Ansatz, die pentagonale Bipyramide als präferierte Struktur zu wählen. Da für das Heptacyanovanadat(III) die Polyederform der pentagonalen Bipyramide sowohl in der Rechnung, die keinerlei äußeren Einflüssen ausgesetzt ist, als auch in der Struktur des Festkörpers bevorzugt wird, kann mit großer Wahrscheinlichkeit von einem ähnlichen Verhalten in Lösung ausgegangen werden. Diese Annahme ist entsprechend für die Interpretation der Elektronenanregungsspektren in Lösung von großer Bedeutung.

2.6 Der Zwang des Systems

Nachdem nun die Präferenz der pentagonalen Bipyramide gegenüber den anderen Polyederformen durch die siebenfache Koordination feststeht, stellt sich im Anschluß die Frage nach dem Grund für die Ausbildung von KZ 7 bei einem d^2 -System.

Kristallfeldrechnungen, die sich mit der Frage des Verdrängungsmechanismus von einem Oktaeder zu einer pentagonalen Bipyramide beschäftigen [5], zeigen für d^1 - und d^2 -Systeme anhand einer positiven Differenz in der Kristallfeldstabilisierungsenergie eine höhere Stabilität der pentagonalen Bipyramide gegenüber dem Oktaeder (Tab. 2.3). Für schwache Kristallfelder kommt noch eine Stabilisierung bei den d^6 - und d^7 -Systemen hinzu. Bei dem klassischen Ansatz der Ligandenfeldtheorie wird von einem starken Ligandenfeld ausgegangen, das auf das Zentralatom einwirkt. Entsprechend sind die Ergebnisse aus den Kristallfeldrechnungen in Wechselwirkung mit einem starken Feld auf die Betrachtungsweise der Ligandenfeldtheorie übertragbar.

2 Die Struktur des $[\text{V}(\text{CN})_7]^{4-}$

System	Starke Felder			Schwache Felder		
	O_h	D_{5h}	ΔE	O_h	D_{5h}	ΔE
d^0	0	0	0	0	0	0
d^1	4	5.28	1.28	4	5.28	1.28
d^2	8	10.56	2.56	8	10.56	2.56
d^3	12	7.74	-4.26	12	7.74	-4.26
d^4	16	13.02	-2.98	6	4.93	-1.07
d^5	20	18.30	-1.70	0	0	0
d^6	24	15.48	-8.52	4	5.28	1.28
d^7	18	12.66	-5.34	8	10.56	2.56
d^8	12	7.74	-4.26	12	7.74	-4.26
d^9	6	4.93	-1.07	6	4.93	-1.07
d^{10}	0	0	0	0	0	0

Tabelle 2.3: Kristallfeldstabilisierungsenergien (in Dq) vom Oktaeder und der pentagonalen Bipyramide [5]. Ein positives ΔE zeigt eine Stabilisierung der pentagonalen Bipyramide gegenüber dem Oktaeder an.

In Analogie dazu sollte im Ligandenfeld, als ein Äquivalent zu einem starken Kristallfeld, ein d^1 - bzw. d^2 -System in der pentagonalen Bipyramide stabiler als in einem Oktaeder sein. Diese Frage wurde im Rahmen der ersten Ligandenfeld-Untersuchungen am Heptacyanovanadat(III) mit dem AOM überprüft [17]. Ein Vergleich der d^n -Systeme ($n = 1 \dots 5$) bezüglich des Überganges von KZ 6 zu KZ 7 zeigt, daß die Komplexe mit 3, 4 und 5 d-Elektronen in ihrer Energie instabiler werden. Eine Stabilisierung findet lediglich für die Systeme mit einem bzw. zwei d-Elektronen statt, wobei der Effekt für das d^2 -System größer ist.

Ein klassischer Ansatz für die Erklärung der Stabilität von Komplexen ist die 18-Elektronen Regel. Der Hintergrund ist eine Stabilisierung durch das Erlangen der Edelgaskonfiguration, indem die (n)s-, (n)p- und (n-1)d-Orbitale ($n \geq 4$) aufgefüllt werden. Im Fall des Heptacyanovanadat(III) stehen 16 Elektronen zur Verfügung, da 14 Elektronen von den Liganden und 2 von dem Vanadium bereitgestellt werden. Trotz des Fehlens von 2 Elektronen ist die 18-Elektronen Regel in gewisser Hinsicht erfüllt. Da es sich bei dem Grundzustand um ein Triplett (${}^3A'_2$) handelt, sind 2 d-Orbitale nur einfach besetzt. Demnach teilen sich die 14 Elektronen der Liganden auf die verbleibenden drei 3d-, drei 4p- und der einen

2.6 *Der Zwang des Systems*

4s-Funktion auf, die sie vollständig besetzen. Damit sind sämtliche Orbitale zur Erlangung der Edelgaskonfiguration gefüllt, was die Stabilität aus der Sicht des Orbitalbildes hinter der 18-Elektronen Regel erklärt. Man kann also bei dem Heptacyanovanadat(III) demnach eher von einer „9-Orbital Regel“ als von der 18-Elektronen Regel sprechen.

3 Die Informationen der Elektronendichte

Die Elektronendichte eines Atoms oder Moleküls ist ein wesentlicher Repräsentant der Elektronenstruktur des Systems und im weiteren Sinne seiner räumlichen Struktur selbst. So stellt sie zum einen die Grundlage der DFT dar, in der die Energie als Funktional der Elektronendichte bestimmt wird. Weiterhin ergibt die Integration über die Elektronendichte die Anzahl der Elektronen. Wenn die Integration entsprechend räumlich eingrenzt wird, kann die Anzahl der Elektronen pro Atom im untersuchten System und damit seine Ladung bestimmt werden. Doch was ist ein nun Atom im Molekül und wo hat es seine Grenzen? Mit dieser Frage und ihren Auswirkungen beschäftigt sich die AIM-Theorie (**A**toms **i**n **M**olecules) von Bader. Aus der Elektronendichte kann zudem durch einen Umweg über die Kohn-Sham-Orbitale die Lage von lokalisierten Elektronenbereichen bestimmt werden, was mit Hilfe der ELF (**E**lektronen**l**okalisierung**f**unktion) geschieht. Demnach ist es möglich, aus der Elektronendichte indirekt Informationen über die Beschaffenheit von Bindungen zu erhalten.

3.1 Was ist AIM?

Nach R. F. W. Bader „definiert die Topologie der Ladungsdichte die Molekülstruktur“, was die Kernaussage der AIM-Theorie ist, die von Bader in den 70er Jahren entwickelt wurde. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf eine kurze Vorstellung der Grundlagen von AIM sowie ihre Anwendung. Eine weitergehende Einführung bietet der Übersichtsartikel [50], der einen komprimierten Auszug aus der ausführlichen Monographie von Bader [51] darstellt.

Die ursprüngliche Frage in Baders Theorie ist die, ob sich ein Molekül in

3 Die Informationen der Elektronendichte

Komponenten zerlegen läßt und ob es sich bei diesen Komponenten um Atome handelt. Denn was ist ein Molekül? Ist es ein eigenständiges Gebilde oder ein System, in dem wohldefinierte Atome miteinander wechselwirken?

Zuerst muß uneingeschränkt die Bedingung gelten, daß sich die Gesamtwellenfunktion $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}; t)$ aus den Wellenfunktionen der Untersysteme zusammensetzt. In Baders Ansatz sind diese Untersysteme identisch mit den Atomen. Weiterhin muß die Quantenmechanik diese Untersysteme *vollständig* beschreiben können. Beide Bedingungen mögen trivial klingen, sind aber für die Gültigkeit der Theorie unabdingbar. Bader führt den entsprechenden Beweis mit der Veranschaulichung all seiner Konsequenzen in seiner Monographie [51]. Als Folgerung dieses Beweises kann die Frage, ob es Atome im Molekül gibt, bejaht werden, womit die Analyse der Topologie der Ladungsdichte für die Aufklärung der Struktureigenschaften verwendet werden kann.

3.1.1 Die Topologie der Ladungsdichte

Die Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ ist eine physikalische Größe, die an jedem Raumpunkt einen definierten Wert besitzt und damit ein skalares Feld über den \mathcal{R}^3 aufspannt¹. Die topologischen Eigenschaften solch eines skalaren Feldes sind in der Anzahl und Art seiner *kritischen Punkte* zusammengefaßt.

Ein kritischer Punkt ist die Stelle in der Ladungsdichte ρ , an der alle ersten Ableitungen verschwinden, also ein Extremum oder ein Sattelpunkt vorliegt. Solch ein kritischer Punkt wird durch das Symbol (ω, σ) beschrieben. Der Rang ω des kritischen Punktes entspricht der Anzahl der Eigenwerte der Hesse-Matrix² bzw. der Krümmungen³ von ρ , die ungleich Null sind. Das zweite Merkmal ist die Signatur σ , die die Summe über die Vorzeichen der Eigenwerte der Hesse-Matrix bzw. der Krümmungen von ρ am kritischen Punkt ist.

Im \mathcal{R}^3 existieren vier Typen von stabilen kritischen Punkten. Die erste Möglichkeit ist ein (3,-3)-Punkt, an dem sämtliche Krümmungen negativ sind. Damit besitzt die Ladungsdichte am kritischen Punkt $\rho(\mathbf{r}_c)$ ein lokales Maximum. Dies wird überwiegend an der Position eines Kernes⁴ vorgefunden, da er als Attraktor

¹Mit \mathcal{R}^3 bezeichnet man den gewöhnlichen 3-dimensionalen Raum.

²Die Hesse-Matrix ist die Matrix der zweiten Ableitungen: $\mathbf{H} = \left(\frac{d^2\rho}{da db} \right)_{a,b}$; mit a, b = x, y, z.

³Eine Krümmung wird durch das Vorzeichen der zweiten Ableitung repräsentiert.

⁴Es existieren Ausnahmefälle wie das Ethin, bei dem sich zwischen den beiden Kohlenstoffkernen ebenfalls ein (3,-3)-kritischer Punkt befindet.

die gesamte Elektronendichte maximieren wird. Der nächste Punkt spielt eine entscheidende Rolle für die Untersuchung der Ladungsdichte bezüglich der Aussage über Bindungen. Es handelt sich hierbei um einen (3,-1)-kritischen Punkt, an dem zwei Krümmungen negativ sind. Dies ist der Fall, wenn $\rho(\mathbf{r}_c)$ ein Maximum in der Ebene der korrespondierenden Achsen und ein Minimum entlang der senkrecht dazu stehenden Achse besitzt. Demnach ist ein (3,-1)-kritischer Punkt ein Sattelpunkt. Bei einem (3,+1)-kritischen Punkt handelt es sich um einen sogenannten Ringpunkt, der in der Mitte von Ringverbindungen liegt. Er besitzt zwei positive Krümmungen und dementsprechend $\rho(\mathbf{r}_c)$ ein Minimum in der Ebene der korrespondierenden Achsen und ein Maximum entlang der senkrecht dazu stehenden. Auch dieser Punkt ist ein Sattelpunkt. Der letzte Typus ist ein (3,+3)-Punkt, der als Käfigpunkt bezeichnet wird und in der Mitte eines Käfigs vorzufinden ist. Sämtliche Krümmungen sind hier positiv, womit $\rho(\mathbf{r}_c)$ ein lokales Minimum besitzt.

3.1.2 Die Analyse der Topologie der Ladungsdichte

Die Analyse findet über das zu der Ladungsdichte zugehörige Gradienten-Vektorfeld $\nabla\rho(\mathbf{r})$ statt. Dazu werden die Trajektorien⁵ des Vektorfeldes $\nabla\rho$ bestimmt⁶. Für die Berechnung einer Trajektorie wird von einem beliebigen Punkt \mathbf{r}_0 gestartet und eine Bewegung der Länge $\Delta\mathbf{r}$ ausgeführt, die entlang des Vektors $\nabla\rho(\mathbf{r}_0)$ von \mathbf{r}_0 wegläuft. Dies wird so oft wiederholt, bis ein Endpunkt bzw. eine Gabelung erreicht wird. An dieser Stelle befindet sich entsprechend ein kritischer Punkt.

Im folgenden werden die besonderen Eigenschaften der Trajektorien von $\nabla\rho$ vorgestellt. Der Gradientenvektor der skalaren Punkte (Elektronendichte) verläuft in Richtung des größten Wachstums des Skalars. Die Trajektorien verlaufen dementsprechend senkrecht zu den Höhenlinien der Dichte ρ . Der Vektor $\nabla\rho(\mathbf{r})$ ist an jedem Punkt \mathbf{r} eine Tangente zu seiner Trajektorie. Jede Trajektorie muß an einem Punkt, an dem $\nabla\rho(\mathbf{r})$ verschwindet, anfangen oder enden. An dieser Stelle handelt es sich dann entweder um einen kritischen oder einen vom System unendlich weit entfernten Punkt. Die Trajektorien können sich nicht überschneiden. Somit gibt es genau eine Richtung, in der eine Trajektorie verläuft, nämlich die auf- bzw. absteigende Richtung senkrecht zu den Höhenlinien.

⁵Eine Trajektorie ist ein Vektorpfad.

⁶Der Operator ∇ ist der Differentialoperator $\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$.

3 Die Informationen der Elektronendichte

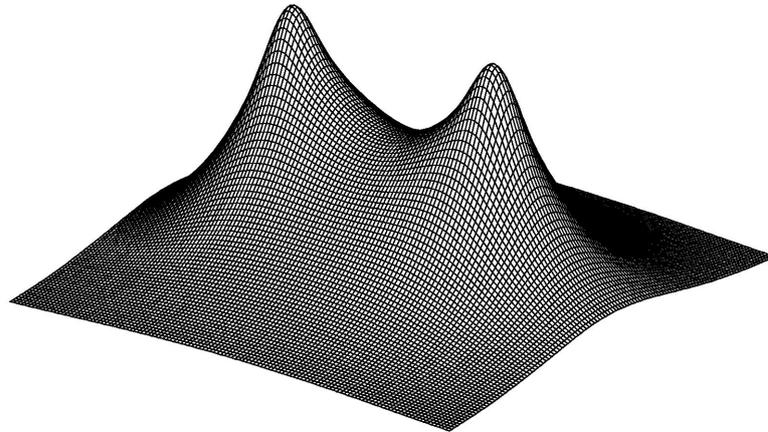


Abbildung 3.1: Projektion der Elektronendichte des Wasserstoffmoleküls. Dort, wo die Ladungsdichte am höchsten ist, befinden sich die Kerne der Wasserstoffatome.

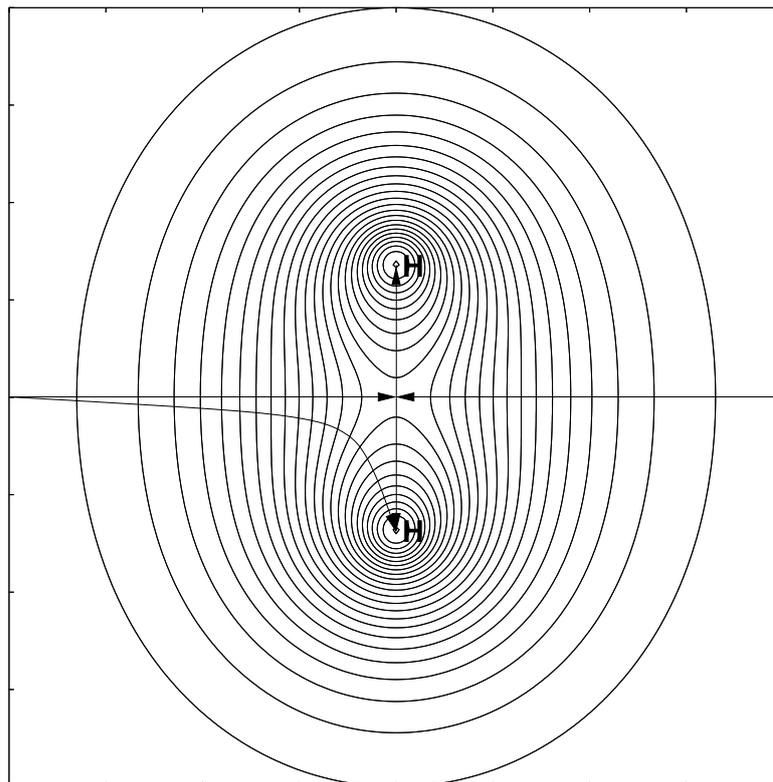


Abbildung 3.2: Veranschaulichung der Trajektorien an dem Schnitt durch die Elektronendichte des Wasserstoffmoleküls. Ihre Verläufe werden im Text näher erläutert.

In Abbildung 3.2 wird der Verlauf der Trajektorien am Beispiel der Elektronendichte des Wasserstoffmoleküls (Abb. 3.1) veranschaulicht. In der Abbildung werden fünf Trajektorien aufgezeigt. Zwei Wege verlaufen senkrecht zur Bindungsachse. Sie treffen sich im (3,-1)-kritischen Punkt, der in der Mitte der Bindungsachse zwischen den beiden Wasserstoffatomen liegt. Zwei Wege laufen von dem (3,-1)-kritischen Punkt aus weg und enden in den Kernen (Attraktoren), welche nach der obigen Bedingung das einzig mögliche Ziel für sie sein können. Der Startpunkt der letzten Trajektorie liegt knapp neben der, die senkrecht zur Bindungsachse verläuft. Da der Pfad den Weg des steilsten Aufstieges nehmen muß, endet er im unteren Attraktor.

Abbildung 3.2 demonstriert ein weiteres wichtiges Element in Baders Theorie, die Fläche des *zero flux*. Sie kennzeichnet sich dadurch aus, daß sowohl Anfang als auch Ende der Trajektorien in dieser Fläche liegen und die Trajektorien selber sie nicht verlassen. In dem Beispiel sind die beiden Trajektorien, die auf den (3,-1)-kritischen Punkt zulaufen, ein Teil dieser Fläche. Damit steht im angeführten Beispiel die Fläche des zero flux senkrecht zur Papierebene und orthogonal zu der Verbindungsachse zwischen den beiden Kernen. Die Flächen des zero flux sind insofern von Bedeutung, da sie die Grenzflächen der Subsysteme im Gesamtsystem darstellen.

3.1.3 Molekülstruktur und Chemische Bindung

Bader definiert als das *Bassin des Attraktors* die größte Nachbarschaft, die invariant gegenüber dem Fluß von $\nabla\rho$ ist und dadurch bestimmt wird, daß die Trajektorien in ihr anfangen und im Attraktor enden. Weiterhin definiert er das Atom, ob frei oder gebunden, als die Einheit eines Attraktors mit seinem zugehörigen Bassin. Folglich hat ein freies Atom den gesamten \mathcal{R}^3 als Bassin. Ein Atom in einem Molekül besitzt hingegen nur einen Unterraum des \mathcal{R}^3 als Bassin, der durch zwischenatomare Flächen benachbarter Atome eingrenzt wird. Diese Grenzflächen sind identisch zu den obigen Flächen des zero flux.

Trajektorien-Paare, die in einem (3,-1)-kritischen Punkt starten und in einem Attraktor enden, werden als atomare Wechselwirkungslinie definiert. Auf diesem Pfad ist $\rho(\mathbf{r})$ maximal gegenüber den benachbarten Pfaden, was konsequenterweise eine Bedingung für eine Bindung ist. Dementsprechend wird die atomare Wechselwirkungslinie auch als Bindungspfad bezeichnet. Dieses Trajektorien-Paar ist dabei durch den Eigenvektor definiert, der sich aus dem einzigen po-

3 Die Informationen der Elektronendichte

sitiven Eigenwert des (3,-1)-kritischen Punktes ergibt. Der ist wiederum genau dort platziert, wo sich auf der interatomaren Fläche die Ladungsdichte am stärksten akkumuliert. Dieses Maximum befindet sich am Schnittpunkt der atomaren Wechselwirkungslinie mit der interatomaren Fläche. Entsprechend wird der (3,-1)-kritische Punkt auch als bindungskritischer Punkt bezeichnet. Obwohl die Begriffe Bindungspfad und bindungskritischer Punkt eine Bindung suggerieren, muß dies nicht zwingend der Fall sein. Es wird lediglich die Wechselwirkung zweier Atome anhand der Elektronendichte aufgezeigt, was letztendlich nur eine Voraussetzung für eine Bindung sein kann.

Die Bindungsbildung ist das Ergebnis eines Wettstreits zwischen der zum Bindungspfad senkrechten Verdichtung der Ladungsdichte hin zum Bindungspfad und der parallelen Ausdehnung von ρ weg von der interatomaren Fläche. So bedeutet die Verdichtung zum Bindungspfad eine Erhöhung der Konzentration an Ladung entlang des Bindungspfades und der Abfluß weg von der interatomaren Fläche eine Dichtekonzentration in die Atombassins. Zur Untersuchung dieses Wechselspiels wird die Laplaceverteilung der Elektronendichte $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \nabla^2\rho(\mathbf{r})$ genutzt, da die zweiten Ableitungen es ermöglichen, eine lokale Konzentration sowie Verarmung an Elektronendichte auszumachen.

Eine Bindung ist kovalent, wenn $\Delta\rho(\mathbf{r})$ am bindungskritischen Punkt kleiner Null ist. Unter dieser Bedingung findet eine Ladungsverdichtung entlang des Bindungspfades statt. Wegen der Erniedrigung der potentiellen Energie durch die Konzentration der Ladungsdichte zwischen den Atomen kommt es zu einer Chemischen Bindung. Die Abbildungen 3.3 sowie 3.4 zeigen dies am Beispiel des Wasserstoffmolekül, wobei zur besseren Übersicht $-\Delta\rho(\mathbf{r})$ aufgetragen wurde. In der Mitte des Bindungspfades ist der bindungskritische Punkt auszumachen, der einen Wert kleiner Null besitzt. Damit ist die Bedingung für eine kovalente Bindung zwischen den beiden Wasserstoffatomen erfüllt.

Eine ionische Bindung zeichnet sich durch einen Wert größer Null für $\Delta\rho(\mathbf{r})$ am bindungskritischen Punkt aus. Die Elektronendichte fließt in diesem Fall in die Atombassins. Die Bindung wird allein durch die Coulombwechselwirkungen der Ionen ausgebildet. Dementsprechend muß das Vorliegen einer ionischen Bindung erst durch die Berechnung der Ladungen der beteiligten Atome verifiziert werden. Dieses Problem ist leicht zu lösen, da die Integration von $\rho(\mathbf{r})$ über das Bassin eines Atoms a die durchschnittliche Elektronenpopulation $N(a)$ ergibt. Mit der Kernladung $Z(a)$ und der Elektronenpopulation kann auf einfache Art und Weise die Gesamtladung des Atoms im Molekül durch die Beziehung $Q(a) = Z(a) - N(a)$

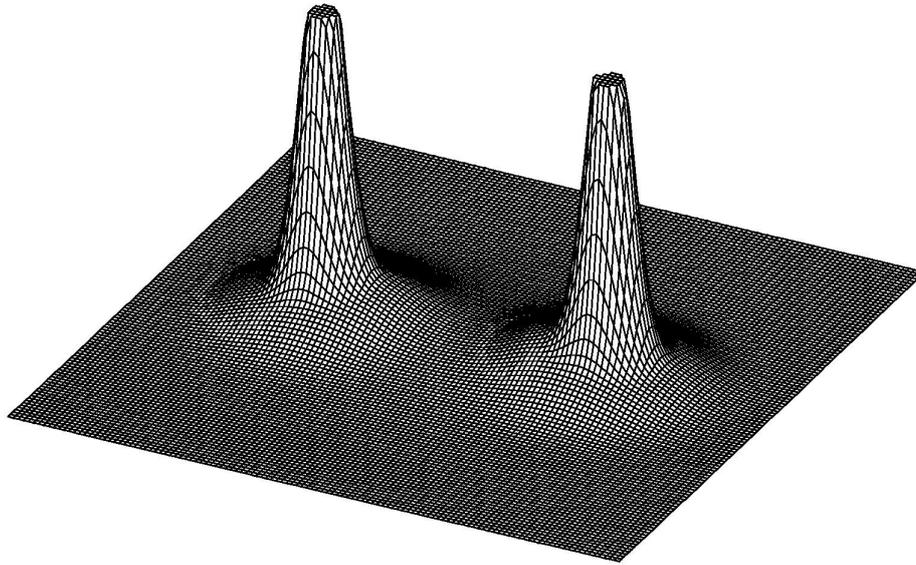


Abbildung 3.3: Projektion der negativen Laplaceverteilung des Wasserstoffmoleküls. Am bindungskritischen Punkt ist das Vorzeichen der Laplaceverteilung kleiner Null.

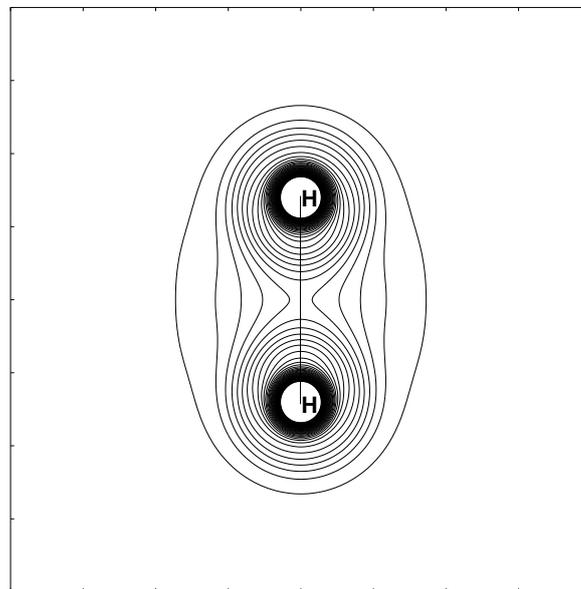


Abbildung 3.4: Schnitt durch die Laplaceverteilung des Wasserstoffmoleküls. Es ist zusätzlich der Bindungspfad eingezeichnet, der auf halber Strecke den Sattelpunkt der Laplaceverteilung durchläuft.

3 Die Informationen der Elektronendichte

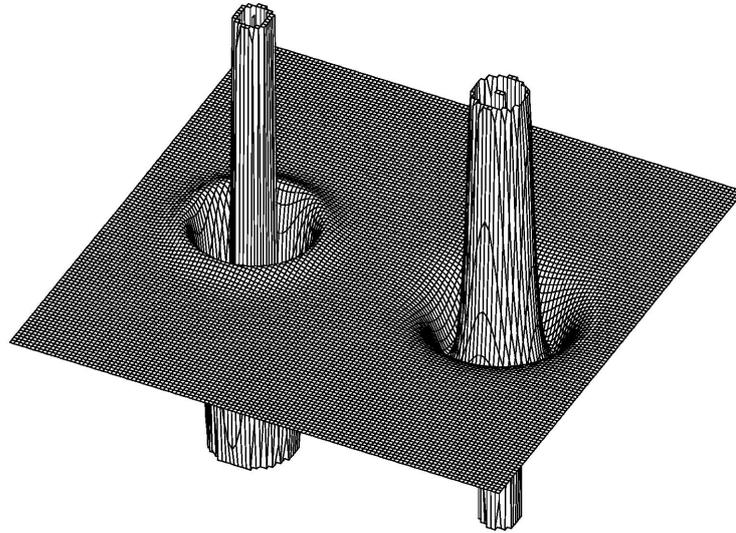


Abbildung 3.5: Projektion der negativen Laplaceverteilung des Natriumchlorids. Jedes Minimum der Laplaceverteilung entspricht einer Elektronenschale, womit gut die K-, L- und M-Schale des Cl^- sowie die K- und L-Schale des Na^+ zu erkennen ist.

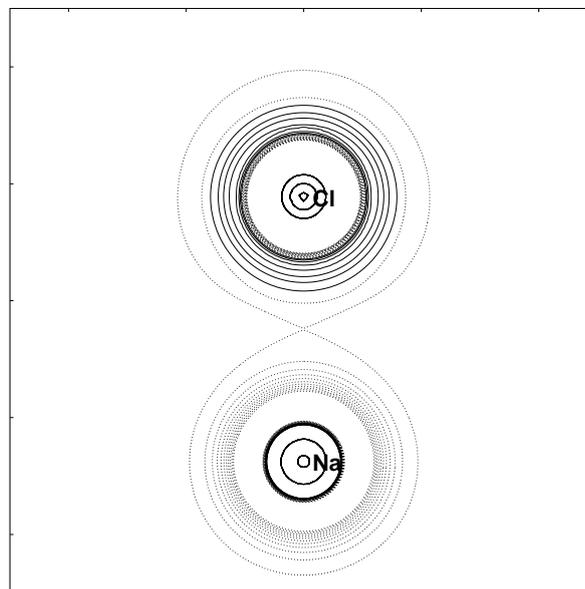


Abbildung 3.6: Schnitt durch die Laplaceverteilung des Natriumchlorids. Die gestrichelte Linien zeigt ein positives Vorzeichen der Laplaceverteilung an. Demnach ist die Verteilung am bindungskritischen Punkt größer Null.

berechnet werden. In den Abbildungen 3.5 und 3.6 ist die Laplaceverteilung am Beispiel des Natriumchlorid als ein Vertreter der ionischen Verbindungen gezeigt. Auch hier wurde der Übersichtlichkeit wegen $-\Delta\rho(\mathbf{r})$ aufgetragen. In Abbildung 3.5 ist zudem sehr gut die Schalenstruktur der Ionen zu erkennen, da jedes Minimum der Laplaceverteilung einer Elektronenschale entspricht. Entsprechend sind beim Chlorid 3 Schalen und beim Natriumkation 2 Schalen zu finden, was jeweils der Konfiguration $1s^22s^22p^63s^23p^6$ bzw. $1s^22s^22p^6$ entspricht. Bei der Betrachtung des Schnittes der Laplaceverteilung, in dem der bindungskritische Punkt und die beiden Attraktoren liegen, ist ein Wert größer Null für die Laplaceverteilung am bindungskritischen Punkt auszumachen. Dies deutet auf eine ionische Verbindung hin. Die Ladungen ergeben sich nach der Integration zu -1 für das Chlor und +1 für das Natrium, womit es sich in der Tat um eine ionische Bindung handelt. Das Ergebnis der Integration kann beim Abzählen der Schalen bereits erahnt werden, da die M-Schale des Natriums mit dem 3s-Orbital gänzlich in der Laplaceverteilung fehlt.

3.2 Die Theorie der ELF

Im Jahre 1990 führten Becke und Edgecombe die ELF ein [52]. Mit ihr ist es möglich, die räumliche Verteilung von lokalisierten Elektronenbereichen wie Elektronenschalen, Bindungen und freien Elektronenpaaren sichtbar zu machen. Die Entwicklung von Becke und Edgecombe ging von Dichtematrizen aus der Hartree-Fock-Theorie aus. Ein alternativer Ansatz mit der Verwendung von Kohn-Sham-Orbitalen aus der DFT stammt von Savin und Mitautoren aus dem Jahre 1992 [53]. Da die Rechnungen mit DFT gemacht wurden und bereits im vorherigen Kapitel genauer auf die Eigenschaften der Elektronendichte eingegangen wurde, wird hier die ELF in ihrer Entwicklung nach Savin vorgestellt.

3.2.1 Theoretische Grundlagen der ELF

Die ELF ist als eine Größe für die Wahrscheinlichkeit eingeführt worden, ein Elektron in der Nachbarschaft eines anderen Elektrons mit dem gleichen Spin zu finden. Demnach ist die ELF ein Maß für die Pauli-Abstoßung. Die chemische Deutung der ELF ist in den Übersichtartikeln [54] sowie [55] ausführlich erläutert.

3 Die Informationen der Elektronendichte

Die von Becke und Edgecombe entwickelte Formel für die ELF lautet:

$$\text{ELF} = [1 + [K(\mathbf{r})/K_h(\rho(\mathbf{r}))]^2]^{-1}. \quad (3.1)$$

K ist dabei die Krümmung der Elektronenpaardichte für Elektronen mit identischem Spin, $\rho(\mathbf{r})$, wie bereits im Kapitel zu AIM geschildert, die Elektronendichte an der Stelle \mathbf{r} und K_h der Wert für K in einem homogenen Elektronengas mit der Dichte ρ . Der Wert für ELF liegt nach Gleichung 3.1 in dem Intervall zwischen Null und Eins. Ein Wert von Eins oder nahe Eins wird dann erreicht, wenn im Aufenthaltsbereich eines Elektrons kein anderes mit dem gleichen Spin gefunden wird, was bei Bindungen, freien Elektronenpaaren und radikalischen Elektronen vorzufinden ist. Sehr kleine Werte nahe Null erhält man dort, wo die Wahrscheinlichkeit groß ist, Elektronen mit dem gleichen Spin im gleichen Aufenthaltsbereich zu finden. Dies wäre nach dem Pauli-Prinzip der Bereich zwischen den Elektronenschalen. In einem homogenen Elektronengas besitzt die ELF den Wert 0.5, da die Wahrscheinlichkeit gleich groß ist, daß ein Elektron ein weiteres mit gleichem oder entgegengesetztem Spin vorfindet.

Weil in der DFT die Elektronenpaardichte und ihre Krümmung nicht explizit definiert sind, wird von der Einelektronendichtematrix ausgegangen:

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_i^N \psi_i(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}'). \quad (3.2)$$

Die Einelektronendichtematrix ist Bestandteil des Terms für die kinetische Energie:

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}'} \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} d^3\mathbf{r}. \quad (3.3)$$

Die entscheidende Information steckt dabei in der drei-dimensionalen kinetischen Energiedichte $t(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, die wie folgt definiert werden kann:

$$t(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}'} \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'}. \quad (3.4)$$

Durch ihre Verwendung wird somit die sechs-dimensionale Funktion $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ überflüssig. Man kann zeigen, daß die kinetische Energiedichte $t(\mathbf{r})$ folgende Grenze nicht unterschreitet [53]:

$$t(\mathbf{r}) \geq \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho}, \quad (3.5)$$

3.3 Die Charakterisierung von Chemischer Bindung

was hier nicht weiter erläutert werden soll. Den Minimalwert erhält man genau für den Fall, in dem die Orbitale proportional zu der Quadratwurzel der Elektronendichte sind. Unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzipes ist dies höchstens dann der Fall, wenn in einem Orbital ein Elektron mit α - und eines mit β -Spin vorliegt. Der Überschuß der kinetischen Energie, der durch das Pauli-Prinzip bedingt ist, lautet also:

$$t_P(\mathbf{r}) = t(\mathbf{r}) - \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho}. \quad (3.6)$$

Aus den obigen Gleichungen folgt der Schluß, daß t_P nur dann annähernd Null wird, wenn ein Elektronenpaar vorliegt. Damit läßt sich dann in Analogie zu Gleichung 3.1 die ELF zu:

$$\text{ELF} = [1 + [t_P(\mathbf{r})/t_{P,h}(\rho(\mathbf{r}))]^2]^{-1} \quad (3.7)$$

formulieren. Hierbei entspricht $t_{P,h}$ einem t_P für ein homogenes Elektronengas mit der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$.

3.3 Die Charakterisierung von Chemischer Bindung

Mit der Bader-Analyse der Elektronendichte und der ELF besitzt der Chemiker mächtige Werkzeuge, um die Chemische Bindung seitens der Theorie her zu verstehen. So kann zum einen durch die Untersuchung nach AIM die räumlichen Grenzen der Einflußbereiche eines Atoms im Molekül durch die Bader-Trennflächen bestimmt werden, die die Elektronendichte des Moleküls in die Subsysteme unterteilen. Durch entsprechende Integration über die Elektronendichte werden die Ladungen bestimmt. Zum andern separiert die ELF mit ihren Trennflächen die Bereiche der Elektronenlokalisierung. Wie diese Informationen dem Verständnis von Bindung in einem Molekül dienlich sein können, soll an den Beispielen einer kovalenten und ionischen Bindung gezeigt werden. In Abbildung 3.7 sind jeweils schematisch die Verläufe der Elektronendichte, der ELF sowie der Bader-Trennfläche im eindimensionalen Fall für eine kovalente und eine ionische Bindung dargestellt.

Eine kovalente Bindung zeichnet sich dadurch aus, daß die Bindung durch das Bereitstellen von Elektronen seitens der Bindungspartner gebildet wird. Demnach

3 Die Informationen der Elektronendichte

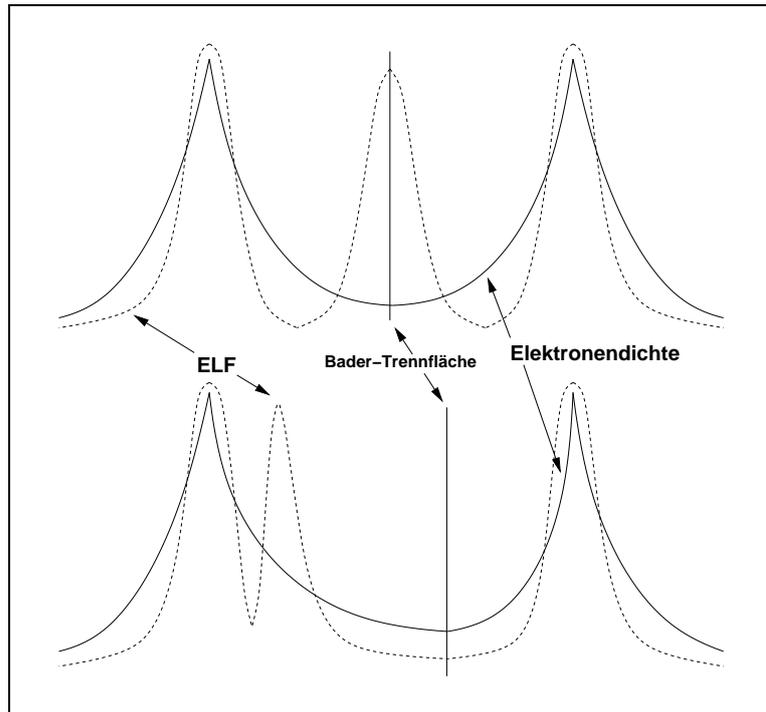


Abbildung 3.7: Die Charakterisierung der Bindung durch die Elektronendichte und der ELF. Es wurde jeweils der schematische Verlauf für den kovalenten (oben) und für den ionischen Fall (unten) dargestellt. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Elektronendichte und die gestrichelte die ELF.

ist zwischen den beiden Atomen an der Stelle des bindungskritischen Punktes eine hohe Elektronenlokalisierung zu erwarten. Daraus folgt, daß dort die ELF in ihrem Wert maximal gegenüber den Nachbarwerten ist. Die dieses lokale Maximum umgebenden (3,-1)-ELF-kritischen Punkte sehen in dem eindimensionalen Fall wie Minima aus. Entsprechend separieren die ELF-Trennflächen in dem angeführten Beispiel den Kern- von dem Bindungsbereich. Im Sinne einer einfachen Richtlinie handelt es sich in der Regel dann um eine kovalente Bindung, wenn die ELF im Bereich der Bader-Grenzfläche maximal ist.

Eine ionische Bindung beruht im Gegensatz zu der kovalenten auf einer rein elektrostatischen Wechselwirkung zweier Ionen. Demnach kann an der Grenzfläche, die die beiden Ionen trennt, keine Elektronenlokalisierung zu finden sein. Dies führt zu einem Zusammenfallen der ELF-Trennfläche mit der Bader-Trennfläche. In dem vorliegenden Beispiel würde sich das bindende Elektronenpaar aus dem kovalenten Fall zum linken Zentrum verschieben und ein freies Elektronenpaar

3.4 Die Analyse der Elektronendichte des Heptacyanovanadat(III)

ausbilden. Analog gilt hier als Richtlinie, daß eine Bindung im Regelfalle dann ionisch ist, wenn die ELF- mit der Bader-Trennfläche zusammenfällt.

Doch in solch eindeutigen Fällen kann bereits mit der Untersuchung der Laplaceverteilung sowie einer Integration der Elektronendichte über die Atom-bassins die Bindungsart zweifelsfrei bestimmt werden. Die Betrachtung von ELF in Kombination mit einer Bader-Untersuchung macht besonders für solche Bindungen Sinn, die nicht mehr einen rein ionischen oder kovalenten Charakter besitzen. Dies kann unter anderem bei koordinativen Bindungen der Fall sein, da sie sowohl ionische als auch kovalente Anteile besitzen können. Hier kann dann anhand der Lage der Trennflächen entschieden werden, inwieweit eine Bindung ionisch ist und wieviel kovalenten Charakter sie dabei besitzt. Es kann darüber hinaus noch gezeigt werden, welcher der beiden Bindungspartner entsprechend Elektronen doniert bzw. akzeptiert. Diese Information wird aus dem Verschieben von ELF eines Bindungspartners in die Atomdomäne des anderen gewonnen.

3.4 Die Analyse der Elektronendichte des Heptacyanovanadat(III)

Für die Analyse der Elektronendichte des Heptacyanovanadat(III) wurde das Anion in der idealisierten Struktur der pentagonalen Bipyramide gewählt. Dies geschah vor allem unter dem Aspekt der Fragestellung, inwieweit sich generell die axialen von den equatorialen Liganden unterscheiden. In Kapitel 1 wurde die Annahme gemacht, daß es einen Unterschied in der Elektronenstruktur geben könnte, der nun durch die Abstraktion auf den Idealpolyeder herausgearbeitet werden soll. Beim idealisierten Fall besteht so die Möglichkeit, ohne die Überdeckung durch Effekte einer leicht verzerrten und vielleicht energetisch günstigeren Konformation einen generellen Unterschied zwischen den axialen und equatorialen Liganden festzustellen.

Die Ergebnisse stammen aus DFT-Rechnungen mit dem B3-LYP-Funktional und den im Strukturkapitel beschriebenen Basissätzen. Die Berechnung der Eigenschaften der Elektronendichte nach der AIM-Theorie sind mit dem Programm PROAIMV von Bader [56] durchgeführt worden. Die Ergebnisse zur ELF-Analyse wurden mit RHOAN von Jansen [57] ermittelt.

3.4.1 Die Charakterisierung der Elektronendichte

In den Abbildungen 3.8 und 3.9 ist die Elektronendichte für den equatorialen und den axialen Schnitt logarithmisch als Contourplot aufgetragen. Anhand der Höhenliniendichte ist die Lage der Kerne auszumachen, da sie nach Bader als Attraktoren die höchste Elektronendichte besitzen. Es sind die Bindungspfade zwischen den Attraktoren eingezeichnet, auf denen die (3,-1)-kritischen Punkte zu finden sind. So ästhetisch auch das Bild der Ladungsdichte in der equatorialen Ebene aussieht, um so informativer ist der Schnitt senkrecht zu dieser Ebene. Hier besteht die Möglichkeit des direkten Vergleiches der axialen mit den equatorialen Liganden.

Eine Untersuchung mit dem Auge zeigt keine gravierenden Unterschiede zwischen den Vanadium-Ligand-Bindungen der beiden Typen. Die Berechnung der Lage der bindungskritischen Punkte zeigt entsprechend nur einen marginalen Unterschied. So liegt der bindungskritische Punkt des equatorialen Liganden 2.03 Bohr (107.4 pm) vom Vanadium entfernt und der des axialen Liganden 2.02 Bohr (106.9 pm). Diese Differenz kann jedoch unmöglich einen Unterschied im Verhalten erklären.

Auffällig hingegen sind die Plateaus der Elektronendichte zwischen den equatorialen Liganden, was auf die räumliche Enge zwischen ihnen zurückzuführen ist. Diese ausgeweiteten Plateaus können bei der Bader-Analyse der Elektronendichte ein Problem darstellen. Da für die Integration der Elektronendichte über die Atomdomänen die Grenzflächen über die Gradienten bestimmt werden, führen diese Plateaus in den meisten Verfahren zum Scheitern.

3.4.2 Die Informationen aus der ELF

Die Auswertungen der ELF-Contourplots (Abb. 3.10 und 3.11) und vor allem der ELF-Profile entlang den Bindungsachsen (Abb. 3.12 und 3.13) bestätigen die bisherigen Beobachtungen, daß zwischen den axialen und equatorialen Liganden keine elementaren Unterschiede existieren. So stimmen Struktur und Lage der Extrema und damit auch der kritischen Punkte in beiden Fällen fast überein. Der Gradient der ELF, der den Sattelpunkt zwischen Vanadium und Kohlenstoff verläßt, ist beim equatorialen Liganden ein wenig steiler als beim axialen (Abb. 3.11). Daraus läßt sich folgern, daß der ELF-Wert in der equatorialen VC-Bindung etwas höher ist als in der axialen. Diese Schlußfolgerung wird durch das ELF-

3.4 Die Analyse der Elektronendichte des Heptacyanovanadat(III)

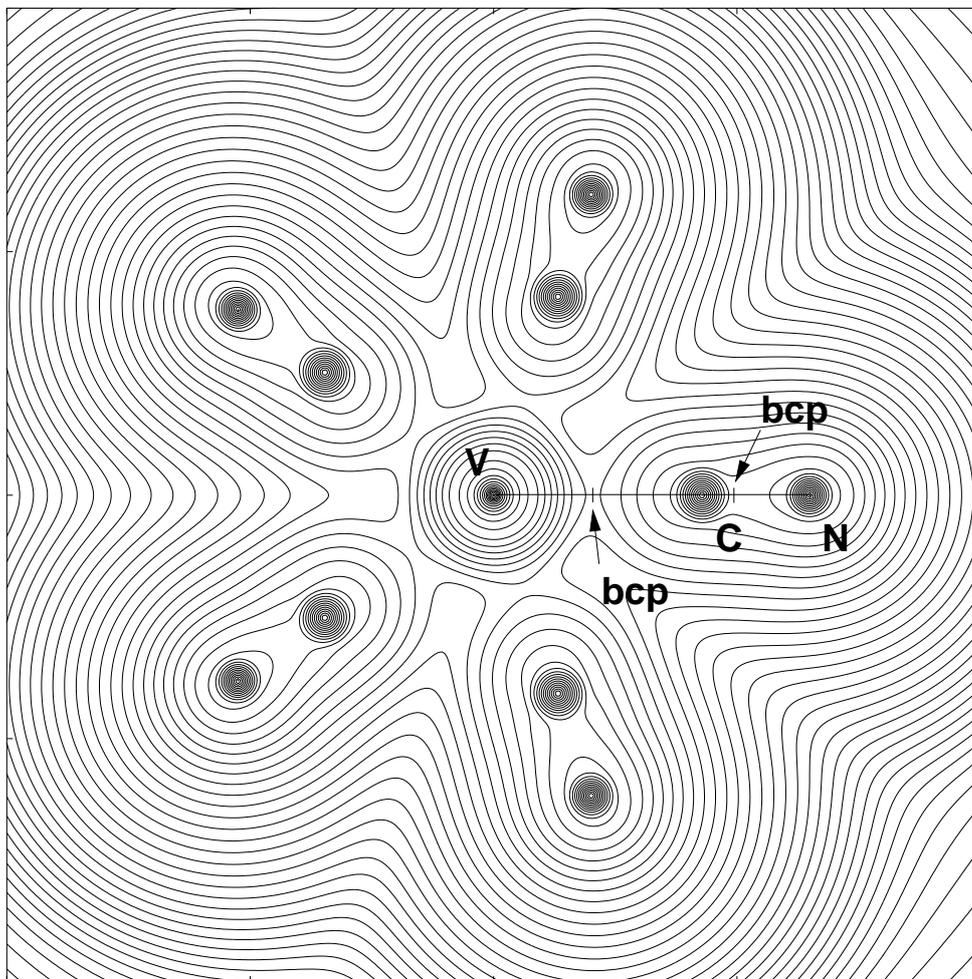


Abbildung 3.8: Schnitt durch die logarithmisch aufgetragenen Elektronendichte des Heptacyanovanadat(III) in D_{5h} -Konfiguration entlang der equatorialen Ebene. Die Längenmarkierungen am Boxenrand entsprechen jeweils 5 Bohr (265 pm). Auf dem Bindungspfad sind die bindungskritischen Punkte bcp (**b**ond **c**ritical **p**oints) eingezeichnet.

3 Die Informationen der Elektronendichte

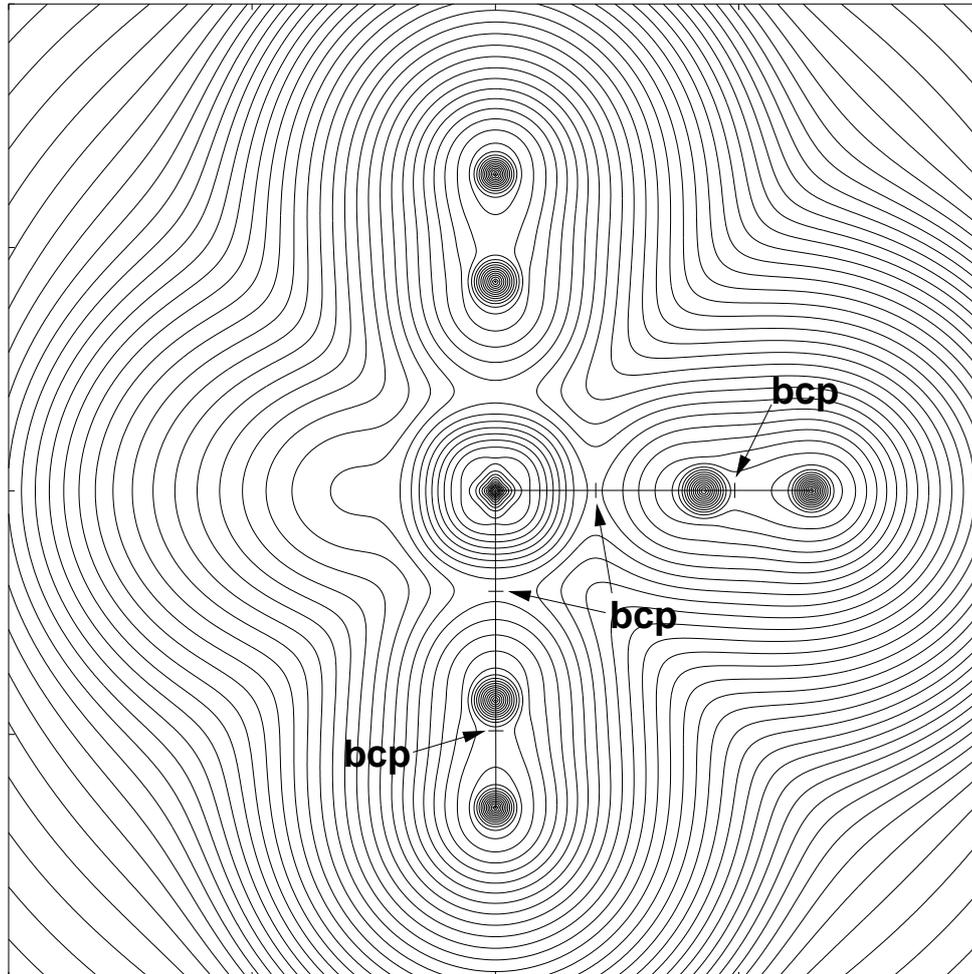


Abbildung 3.9: Schnitt durch die logarithmisch aufgetragenen Elektronendichte des Heptacyanovanadat(III) in D_{5h} -Konfiguration entlang der axialen Ebene. Die Längenmarkierungen am Boxenrand entsprechen jeweils 5 Bohr (265 pm). Es sind die bindungskritischen Punkte für die axialen und equatorialen Liganden eingezeichnet.

3.4 Die Analyse der Elektronendichte des Heptacyanovanadat(III)

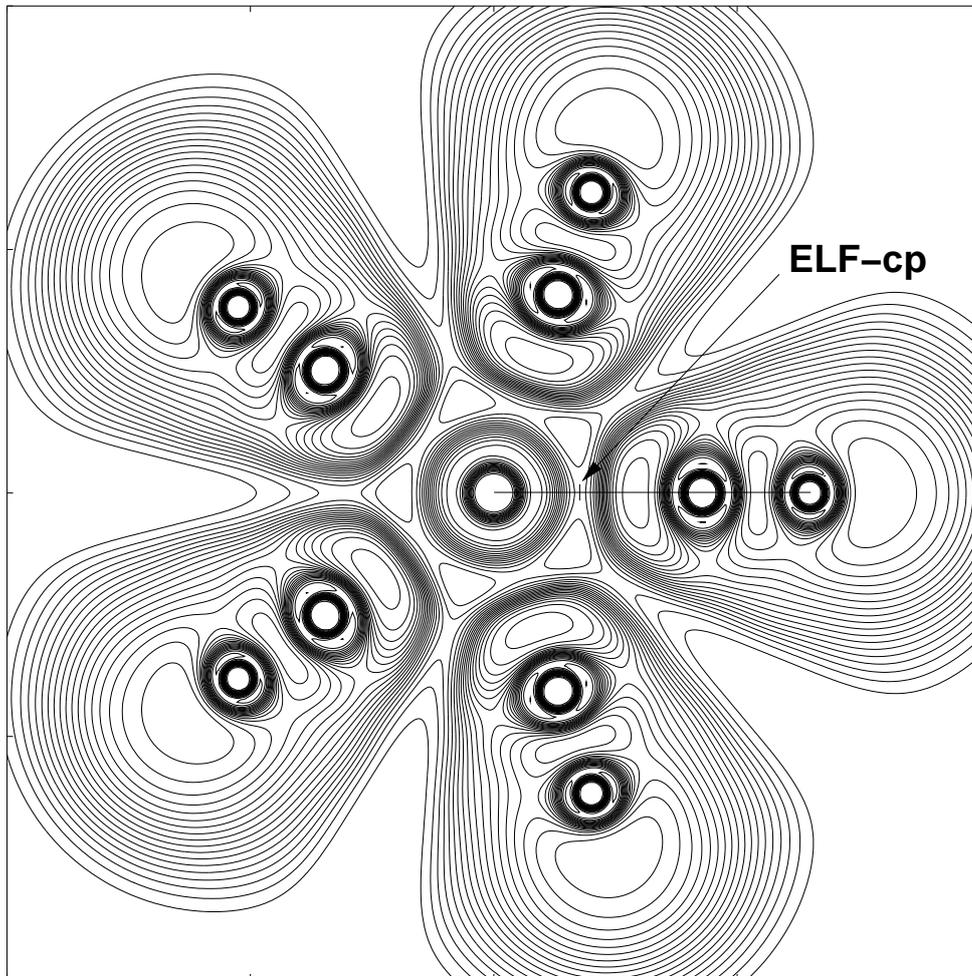


Abbildung 3.10: Schnitt durch die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) des Heptacyanovanadat(III) in D_{5h} -Konfiguration entlang der equatorialen Ebene. Die Längenmarkierungen am Boxenrand entsprechen jeweils 5 Bohr (265 pm). Auf dem Bindungspfad ist der ELF-kritische Punkt der Vanadium-Cyanid-Bindung eingezeichnet.

3 Die Informationen der Elektronendichte

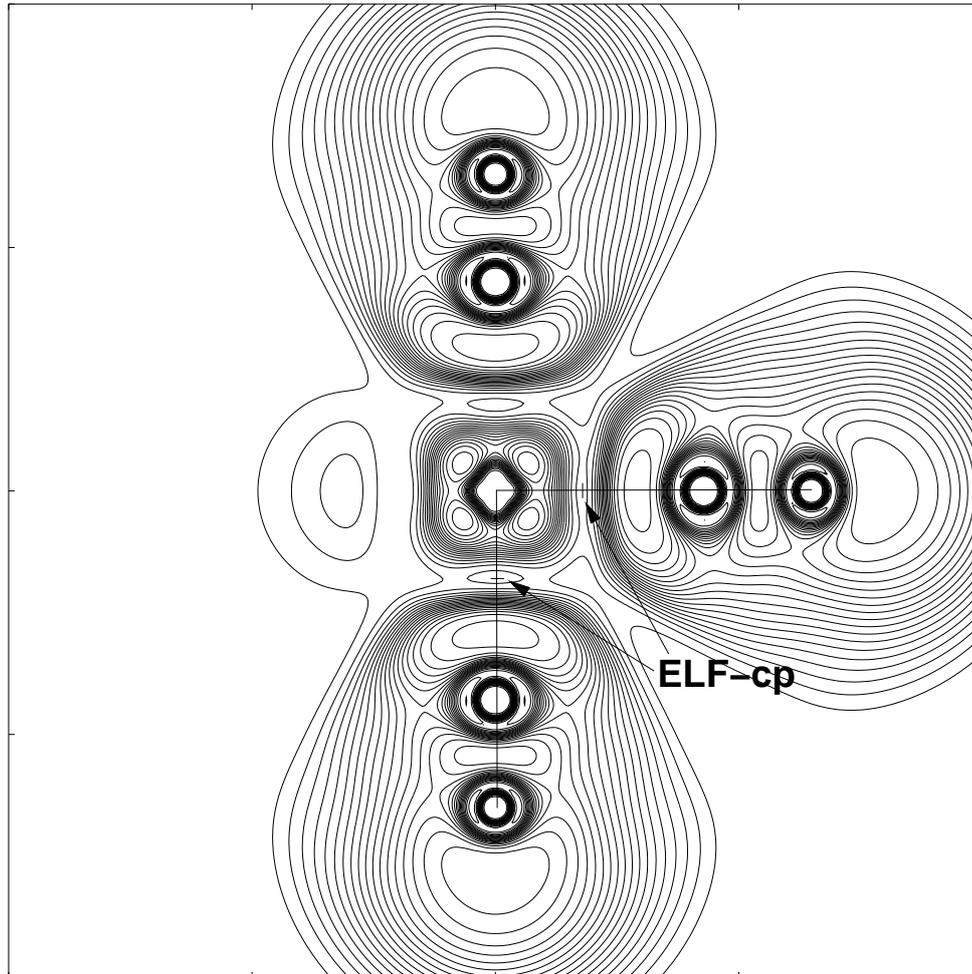


Abbildung 3.11: Schnitt durch die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) des Heptacyanovanadat(III) in D_{5h} -Konfiguration entlang der axialen Ebene. Die Längenmarkierungen am Boxenrand entsprechen jeweils 5 Bohr (265 pm). Es sind sowohl die axialen als auch equatorialen ELF-kritischen Punkte der Vanadium-Cyanid-Bindung eingezeichnet.

3.4 Die Analyse der Elektronendichte des Heptacyanovanadat(III)

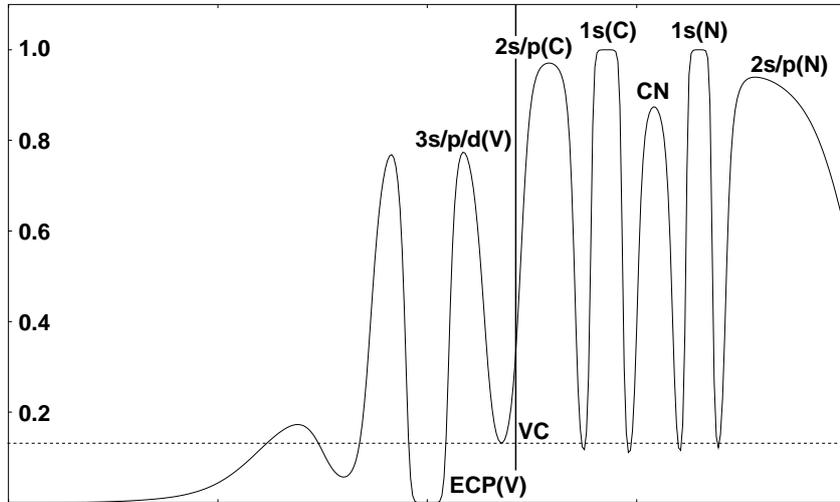


Abbildung 3.12: ELF-Profil des Heptacyanovanadat(III) in D_{5h} -Konfiguration entlang der equatorialen Bindungsachse. Die gestrichelte horizontale Linie markiert den Wert des ELF-kritischen Punktes zwischen Vanadium und Kohlenstoff. Die vertikale Linie gibt die Lage der Bader-Trennfläche an.

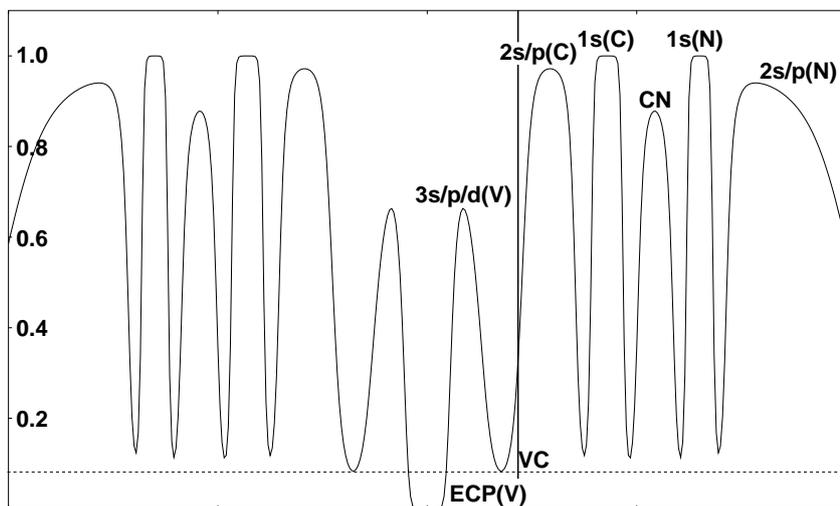


Abbildung 3.13: ELF-Profil des Heptacyanovanadat(III) in D_{5h} -Konfiguration entlang der axialen Bindungsachse. Die gestrichelte horizontale Linie markiert den Wert des ELF-kritischen Punktes zwischen Vanadium und Kohlenstoff. Die vertikale Linie gibt die Lage der Bader-Trennfläche an.

3 Die Informationen der Elektronendichte

Profil entlang der Bindungsachsen bestätigt, in dem der Wert der ELF für den interessanten kritischen Punkt gestrichelt eingezeichnet ist (Abb. 3.12 und 3.13).

Die aufgetragenen Profile geben darüber hinaus Aufschluß über die Details der Elektronenstruktur des Heptacyanovanadat(III). Das ELF-Minimum am Kern des Vanadiums hat keinen physikalischen Hintergrund, sondern ist die Folge der Durchführung der Rechnung mit einem ECP-Basissatz für das Vanadium, in der die zehn kernnahen Elektronen durch ein Pseudopotential ersetzt wurden. Dementsprechend wird die ELF am Kernbereich des Vanadiums zu Null. Auf dem Weg vom Vanadium in Richtung Liganden gelangt man zu einem Maximum, das die Lage der verbliebenen Valenzelektronen des Vanadium(III) (3s, 3p, 3d) repräsentiert. Der folgende Sattelpunkt ist der ELF-kritische Punkt, der auch in den Abbildungen 3.10 und 3.11 markiert ist und einer intensiveren Diskussion bedarf, die im Anschluß geführt wird. Das nächste Maximum enthält die Valenzelektronen des Kohlenstoffs (2s, 2p), die zum Teil das freie Elektronenpaar des Cyanidkohlenstoffs ausbilden. Darauf folgt der Kernbereich des Kohlenstoffs mit den 1s-Elektronen. Das nächste Maximum beinhaltet 2s- und 2p-Elektronen sowohl des Kohlenstoffs als auch des Stickstoffs, was letztendlich die Cyanidbindung ausbildet. Nun folgt noch der 1s-Kernbereich des Stickstoffs sowie der Valenzbereich mit seinen 2s- und 2p-Elektronen, die zum Teil das ausgedehnte freie Elektronenpaar ausbilden.

Für die ursprüngliche Fragestellung ist der Bereich zwischen dem Vanadium und den Cyanidliganden von entscheidender Bedeutung. Wie in der Einführung beschrieben, besitzt eine kovalente Bindung einen ELF-Wert nahe Eins, da ihre Ausbildung durch die Paarung von Elektronen stattfindet. Eine rein ionische Bindung beruht dagegen nur auf einer Coulomb-Wechselwirkung. Dementsprechend wäre der ELF-Wert am kritischen Punkt beinahe Null. Wie bereits erwähnt, liegt für eine klassische ionische Verbindung die Bader-Trennfläche ziemlich exakt auf der ELF-Trennfläche, womit die Lage der kritischen Punkte gleich ist. Wie sieht das nun im Falle des Heptacyanovanadat(III) aus? Die ELF- und Bader-Trennfläche fallen nicht zusammen, womit eine rein ionische Bindung ausgeschlossen werden kann. Der Absolutwert der ELF am ELF-kritischen Punkt wird zwar nicht annähernd Null wie bei einer ionischen Bindung, doch von einer hohen Elektronenlokalisierung kann hier gewiss keine Rede sein. Damit kann man auf eine überwiegend ionogene Bindung schließen, die mit einem leichten kovalenten Anteil gepaart ist, was die ELF-Werte um etwa 0.1 erklärt.

Koordinative Bindungen besitzen jedoch im Gegensatz zu kovalenten oder

3.4 Die Analyse der Elektronendichte des Heptacyanovanadat(III)

ionischen Bindungen einen besonderen Stellenwert. In der klassischen Denkweise erklären sie sich als eine Elektronendonator/akzeptor-Verbindung. Die Bindung wird dadurch charakterisiert, daß der Ligand dem Zentralatom Elektronen zur Verfügung stellt oder aufnimmt. Wenn die Aussage auf die theoretische Sichtweise transformiert wird, bedeutet dies die Verschiebung von Elektronendichte zum Vanadium hin oder von ihm weg. Für die Auswertung hat das zur Konsequenz, daß die Lage der Bader- und ELF-Trennflächen miteinander verglichen werden müssen. Da die Bader-Trennflächen die Grenzen der Atomdomänen angeben und die ELF-Trennflächen die Elektronenlokalisierung separieren, erlaubt der Bereich, der von den beiden Trennflächen eingeschlossen wird, eine Aussage über ein Donor- oder Akzeptor-Verhalten.

Der ELF-kritische Punkt für das Heptacyanovanadat(III) hat sowohl für den axialen wie auch den equatorialen Liganden einen Abstand von 1.77 Bohr (94 pm) zum Vanadium. Da der bindungskritische Punkt 2.03 Bohr (107 pm) vom Vanadium entfernt ist, liegt hier eine Überschneidung von 0.26 Bohr (14 pm) vor, in der ELF vom Kohlenstoff in die Atomdomäne des Vanadiums hineinreicht. In den Abbildungen 3.13 und 3.12 wurde dieser Überlappungsbereich durch das Einzeichnen der Bader-Trennfläche kenntlich gemacht. Der Kohlenstoff bzw. generell der Cyanidligand wirkt damit als Elektronendonator, was letztendlich die koordinative Bindung charakterisiert. Die gleiche Analyse bei dem Hexacyanoferrat(II) als Referenzsystem zeigt ein Überschneidung von 0.29 Bohr (15 pm) von der ELF des Kohlenstoffs mit der Atomdomäne des Eisens. Dies demonstriert eindrucksvoll, wie ähnlich sich das Heptacyanovanadat(III) zu dem lehrbuchartigen Cyano-Komplex des Eisens verhält.

Das Ergebnis bestätigt das klassische Bild von einer koordinativen Bindung eines Metallkations mit Cyanidliganden als ionogenen Typus mit kovalenten Beiträgen. Erwähnenswert ist an dieser Stelle noch, daß die ELF- und Bader-Grenzflächen ab den vorhin beschriebenen Plateaus der Elektronendichte ineinander übergehen, womit es zwischen den Liganden erwartungsgemäß keine bindenden Wechselwirkungen gibt.

3.4.3 Die Analyse der Ladungen nach AIM

Die Ermittlung der Ladungen im Rahmen der AIM-Theorie sind sowohl mit der Ursprungsrechnung als auch mit einem kleineren Basissatz durchgeführt worden. Die Wahl eines kleineren Basissatzes ist die Reaktion auf das falsche Ergebnis der

3 Die Informationen der Elektronendichte

Integration der equatorialen Kohlenstoffdomänen, was die Folge der flachen Plateaus der Elektronendichte zwischen den Liganden ist. Durch die Wegnahme der f- und einer d-Funktion in den Basissätzen des Kohlenstoffs und Stickstoffs, wird eine etwas geringere räumliche Ausdehnung der Elektronendichte erzielt, womit die Plateaus in der equatorialen Ebene weniger ausgeprägt sind. Unter diesen Bedingungen liefert die Integration über die equatorialen Kohlenstoffe einen zuverlässigen Wert, was die Summe über sämtliche Atomdomänen zur Gesamtelektronenzahl unmittelbar zeigt. Der nächste Schritt ist der Vergleich der gesicherten Ladungen mit denen aus der Rechnung, die die aufwendigeren Basissätze verwendet. Wenn es kaum Unterschiede gibt, ist es somit legitim, die Ladung an den equatorialen Kohlenstoffen aus der Differenz der Gesamtladung und den übrigen Ladungen zu extrapolieren.

Im ersten Schritt wurden die Ladungen des wechselwirkungsfreien Cyanidions bestimmt. Als Basis diente das Ergebnis einer DFT-Rechnung mit dem B3-LYP-Funktional und einem triple- ζ -Basissatz mit 2 d- und einer f-Polarisationsfunktion. Die Integration über die Atomdomänen liefert für den Kohlenstoff eine Ladung von 0.58 und dem Stickstoff -1.58, was einer Gesamtladung von -1.00 entspricht. Diese Werte sind denen von Rechnungen mit einem aug-cc-pVTZ-Basissatz ähnlich, in denen der Kohlenstoff eine Ladung von 0.55 und der Stickstoff von -1.55 besitzt [58]. Für das Heptacyanovanadat(III) erhält man aus den DFT-Rechnungen mit dem ECP-Basissatz sowie den zusätzlichen f-Funktionen für das Vanadium und einem triple- ζ -Basissatz mit einer d-Polarisationsfunktion für den Cyanidliganden die Ladungen, die in Tabelle 3.1 zusammengestellt sind.

Der axiale Kohlenstoff verliert gegenüber dem Kohlenstoff im freien Cyanid 0.10 Elektronen, was zu einer Ladung von 0.68 führt. Der axiale Stickstoff gibt hingegen nur 0.05 Elektronen ab, womit er eine Ladung von -1.53 erhält. Damit ändert sich die Gesamtladung des Liganden zu -0.85, womit er 0.15 Elektronen an das Vanadium abgegeben hat. Bei den equatorialen Liganden verliert der Kohlenstoff 0.13 Elektronen und bekommt die formale Ladung 0.71. Der Stickstoff gibt 0.07 Elektronen ab und erhält damit die Ladung 1.51. Die Gesamtladung beträgt -0.80, was bedeutet, daß jeder equatoriale Ligand 0.20 Elektronen dem Vanadium zufließen läßt. Die Integration über das Vanadium selber führt zu einer Ladung von 1.67, womit das Vanadium 1.33 Elektronen von den Liganden aufnimmt. Die Bruttosumme der Ladungen ist entsprechend -4.03 und die der Differenzsummen 0.03. Damit stimmt die Bilanz bis auf kleinere numerische Ungenauigkeiten. Der Vergleich mit den Ladungen am reinen Cyanid zeigt, daß sich am Stickstoff sehr

3.4 Die Analyse der Elektronendichte des Heptacyanovanadat(III)

	Q	ΔQ	$\sum \Delta Q$
C _a	0.68	-0.10	
N _a	-1.53	-0.05	
CN _a	-0.85	-0.15	-0.30
C _e	0.71	-0.13	
N _e	-1.51	-0.07	
CN _e	-0.80	-0.20	-1.00
V	1.67	1.33	1.33
	-4.03		0.03

Tabelle 3.1: Berechnete Ladungen im Rahmen der AIM-Theorie für das Heptacyanovanadat(III) mit einer TZVP-Basis für die Cyanidliganden. Die angegebene Differenz bezieht sich beim Vanadium auf die formale Ladung von +3 und bei den Liganden auf die berechneten Bader-Ladungen für das wechselwirkungsfreie Cyanidanion. Ein Wert größer Null zeigt dabei den Zuwachs der Elektronenzahl an. Die letzte Spalte ist die Summe der Differenzladung über sämtliche Fragmente gleichen Typs.

wenig verändert. Ein Abwandern von gerade einmal 0.05 bis 0.07 Elektronen ist marginal und auf die polarisierenden Effekte der Gesamtladungsverschiebung zurückzuführen. Deutlicher dagegen ist die Verschiebung der Ladungen von den Kohlenstoffen auf das Vanadium, was mit der klassischen Vorstellung konform ist.

Die gleiche Analyse für die Rechnung mit dem anspruchsvolleren Basissatz, in dem für den Kohlenstoff und Stickstoff zu dem triple- ζ -Basissatz noch zwei polarisierende d- und eine f-Funktion benutzt werden, scheitert bei der Integration der Atomdomänen der equatorialen Kohlenstoffe. Während die anderen Ladungen ähnlich zu denen aus der Rechnung mit dem kleineren Basissatz bestimmt werden, wird bei der Integration am equatorialen Kohlenstoff fälschlicherweise Elektronendichte berücksichtigt, die zu den Nachbarkohlenstoffen in der equatorialen Ebene gehört. Da jedoch die anderen Ladungen ohne Schwierigkeiten zu berechnen sind und sie kaum Unterschiede zu den Ergebnissen aus der Rechnung mit dem kleineren Basissatz zeigen, ist eine Extrapolation der Ladungen an den

3 Die Informationen der Elektronendichte

	Q	ΔQ	$\sum \Delta Q$
C _a	0.72	-0.14	
N _a	-1.57	-0.01	
CN _a	-0.85	-0.15	-0.30
C _e	0.75	-0.17	
N _e	-1.55	-0.03	
CN _e	-0.80	-0.20	-1.00
V	1.71	1.29	1.29
	-4.00		0.00

Tabelle 3.2: Korrigierte berechnete Ladungen im Rahmen der AIM-Theorie für das Heptacyanovanadat(III) mit einer TZVPP-Basis für die Cyanidliganden. Die Ladungen der equatorialen Kohlenstoffe wurde aus der Elektronenbilanz extrapoliert.

equatorialen Kohlenstoffen möglich (Tab. 3.2).

Für die axialen Liganden wird eine Gesamtladung von -0.85 erhalten, da 0.15 Elektronen an das Vanadium abgegeben werden. Es kommen dabei 0.14 Elektronen vom Kohlenstoff, der die Ladung 0.72 besitzt, und 0.01 Elektronem vom Stickstoff mit der Ladung -1.57. Die equatorialen Liganden haben dagegen eine Gesamtladung von -0.80. Die abgegebenen 0.20 Elektronen setzen sich aus 0.17 Elektronen vom Kohlenstoff und 0.03 vom Stickstoff zusammen. Der Kohlenstoff bekommt so eine formale Ladung von 0.75 und der Stickstoff von -1.55. Das Vanadium nimmt 1.29 Elektronen auf und erhält die Ladung 1.71.

Die Ladungsbestimmung über die Integration der Elektronendichte im Rahmen der AIM-Theorie zeigt, daß die Liganden 15 bis 20% ihrer Ladung an das Vanadium abgeben. Die equatorialen Liganden verschieben etwas mehr Elektronendichte zum Vanadium als die axialen. Dies sollte aber nicht verwundern, da die räumliche Enge in der Fünfringebene viel größer ist und dementsprechend die Liganden mehr Ladungsdichte verteilen müssen, um die gegenseitige Behinderung zu minimieren. Die dreifach positive Formalladung des Vanadiums wird zu 43% kompensiert.

Die abgegebene Ladungsdichte stammt fast ausschließlich vom Kohlenstoff

3.4 Die Analyse der Elektronendichte des Heptacyanovanadat(III)

des Liganden. Dieses Ergebnis entspricht einer klassischen Sichtweise. Bei der Betrachtung der Elektronenverteilung besitzt der Kohlenstoff im wechselwirkungsfreien Cyanid ein freies Elektronenpaar, was zu einer rein formalen Ladung von -1 am Kohlenstoff führt. Entsprechend ist die Annahme sinnvoll, daß diese Ladung zur Kompensation auf einen Partner übertragen wird.

Die Analyse der Ladungen zeigt analog der Interpretation der ELF-Profile in Verbindung mit der Ladungsdichte die Verhältnisse in der Bindung zwischen Vanadium und den Liganden. So ist die Bindung überwiegend ionogen, wobei von der Seite des Liganden Elektronen zum Vanadium hin verschoben werden, was den kovalenten Anteil ausmacht.

Die entsprechende Untersuchung an einem typischen Vertreter der Cyano-Übergangsmetallkomplexe, dem Hexacyanoferrat(II), zeigt eine Verschiebung von 0.15 Elektronen pro Ligand auf das Eisen, was dem Verhalten der axialen Liganden des Heptacyanovanadat(III) genau entspricht.

3.4.4 Die Ergebnisse der Untersuchung der Elektronendichte

Die originäre Frage bezog sich auf die Existenz eines generellen Unterschiedes zwischen den axialen und equatorialen Liganden, der im Rahmen des AOMs eine unterschiedliche Parametrisierung rechtfertigt. Bei der Betrachtung der Ladungen im Rahmen der AIM-Theorie ist festzustellen, daß die equatorialen Liganden dem Vanadium etwas mehr Ladung zur Verfügung stellen. Dieser Trend wird auch durch die ELF bestätigt. So kann man in den Abbildungen 3.13 und 3.12 erkennen, daß die ELF für den equatorialen Fall leicht größer ist. Ist dieses Phänomen nun groß genug, um einen elementaren Unterschied attestieren zu können? Mit Sicherheit reicht dies nicht aus. Denn bei der Betrachtung der ELF, besteht gerade einmal ein Unterschied von 0.05 in der Skala von Null bis Eins.

Die ursprüngliche Annahme, daß ein Ligandentypus eher ionischen Charakter und der andere eher kovalenten besitzt, kann die Interpretation der Elektronendichte nicht unterstützen. Die beobachteten Unterschiede sind wie oben beschrieben mehr auf die sterische Enge in der Fünfringebene zurückzuführen. Um einen Konflikt der ausgedehnten Ladungsdichte mit dem Nachbarn zu vermeiden, wird Dichte zum Vanadium hin verschoben. Diese räumliche Enge wird auch noch einmal an den flachen Energiedichteplateaus zwischen den equatorialen Liganden deutlich. Dies ist letztendlich auch der entscheidende Indikator dafür, daß der Platzmangel am Vanadium innerhalb dieser Ebene die Dichten zu einem

3 Die Informationen der Elektronendichte

Ausweichen zwingen muß.

Neben der Erkenntnis, daß die Liganden nach der Analyse der Elektronendichte in ihrer Struktur und Bedeutung gleich sind, gilt es festzuhalten, daß sich die Cyanidliganden entsprechend der klassischen Vorstellung einer koordinativen Bindung als Elektronendonoren verhalten, wobei vom Kohlenstoff der Hauptanteil der abgegebenen Ladung stammt. Die Vanadium-Cyanid-Bindung charakterisiert sich dabei als überwiegend ionogen mit einem kovalenten Anteil. Dies entspricht den Erwartungswerten aus dem Verständnis von Cyanidkomplexen.

Alles in allem zeigt das Heptacyanovanadat(III) von der Seite der Elektronendichte ein vollkommen gleichmäßiges und regelkonformes Verhalten. Die Annahme, daß es einen Unterschied zwischen den axialen und equatorialen Liganden gibt, ist hiermit widerlegt. Das scheinbar unterschiedliche Verhalten der axialen und equatorialen Liganden in der AOM-Parametrisierung, welches anfangs festgestellt wurde, muß entsprechend eine andere Ursache haben.

4 Die Untersuchung der Elektronenstruktur

Bislang wurde die experimentelle Struktur des Heptacyanovanadat(III) mittels DFT reproduziert und die Bindungsverhältnisse zwischen Vanadium und den Liganden anhand der Analyse der Ladungsdichte beschrieben. Der nächste Schritt der Untersuchung setzt sich intensiver mit der Elektronenstruktur des Systems auseinander. Ihre Eigenschaften werden im Experiment durch die Elektronenanregungsspektroskopie herausprojiziert. Die Entschlüsselung der dabei gewonnenen Informationen durch eine geeignete theoretische Methode ist nun der entscheidende Schritt zum Verständnis der Elektronenstruktur.

Die bisherigen Untersuchungen unter Verwendung der DFT sind auf den elektronischen Grundzustand beschränkt. Für die Untersuchung von elektronisch angeregten Zuständen müssen neben den Elektronenkorrelationseffekten auch die Wechselwirkungen der verschiedenen Elektronenkonfigurationen untereinander berücksichtigt werden. Ein klassischer Ansatz zur Lösung dieses Problem sind die CI-Methoden (Configuration Interaction¹).

Im folgenden wird die MRCI-DFT-Methode kurz vorgestellt und anschließend die Ergebnisse der Rechnungen am Heptacyanovanadat(III) präsentiert.

4.1 Die MRCI-DFT

Der traditionelle Ansatz der CI geht von einer Referenzwellenfunktion aus, die als eine einzige Slaterdeterminante (closed-shell-Fall) oder als spin- und symmetrieadaptierte Linearkombination von Slaterdeterminanten mit festen Koeffizienten (open-shell-Fall) dargestellt und über eine SCF-Rechnung ermittelt wird. Im

¹Konfigurationswechselwirkung

4 Die Untersuchung der Elektronenstruktur

nächsten Schritt werden durch „Anregung“ von Elektronen aus den besetzten in die virtuellen (nichtbesetzten) Orbitale weitere Konfigurationsfunktionen (CSF; **C**onfiguration **S**tate **F**unction) erzeugt. Die CI-Wellenfunktion wird durch eine Linearkombination dieser Konfigurationsfunktionen gebildet, wobei die Vorfaktoren durch das Variationsverfahren optimiert werden.

Die MRCI geht im Gegensatz dazu von mehreren Slaterdeterminanten als Referenzwellenfunktion aus. Jede dieser Konfigurationsfunktionen der Referenzwellenfunktion wird als Basis für die Erzeugung weiterer angeregter Konfigurationsfunktionen genommen. Dann werden alle Koeffizienten der Konfigurationsfunktionen optimiert, einschließlich der Koeffizienten der Konfigurationsfunktionen, die die Referenzwellenfunktion bilden. Während in der CI gewöhnlich aus Gründen der technischen Durchführung Einfach- und Doppelanregungen berechnet werden, resultieren somit aus der MRCI auch höhere Anregungsklassen, wie etwa Dreifach- und Vierfachanregungen. Der enorme Vorteil ist ein hohe Genauigkeit, die jedoch auf Kosten eines immensen Rechenaufwandes gewonnen wird. Dementsprechend sind die Größen der damit behandelbaren Systeme limitiert. Zudem muß der aktive Raum² der Konfigurationswechselwirkungen mit großer Sorgfalt gewählt werden, um seine Größe auf ein vernünftiges Maß beschränkt zu halten.

Ein neuer Ansatz stellt die MRCI-DFT [59] dar, die die Genauigkeit der MRCI mit der Möglichkeit der DFT, größere Systeme zu bearbeiten, verbindet. Die Idee ist dabei die Konstruktion der CI-Matrixelemente durch die empirische Kopplung der Ausdrücke des exakten Energieoperators mit Korrekturen aus der DFT. Die resultierenden Matrixelemente des Hamiltonoperators lassen sich in vier Klassen einteilen. In der ersten Klasse besitzen die beiden im Matrixelement erscheinenden Konfigurationsfunktionen den gleichen Raumanteil und die gleiche Spinkopplung (Typ Ia). Es handelt sich hierbei um die Diagonalelemente der Hamiltonmatrix. Die restlichen drei Klassen entsprechen Nichtdiagonalelementen. Zum einen existiert der Typus, in dem die beiden vorkommenden Konfigurationsfunktionen den gleichen Raumanteil besitzen, aber eine verschiedene Spinkopplung (Typ Ib). Die anderen Typen zeichnen sich dadurch aus, daß sich ein Orbital (Typ IIa) bzw. zwei Orbitale (Typ IIb) im Raumanteil der Konfigurationsfunktionen unterscheiden.

²Bei MRCI-Verfahren bezeichnet man als aktiven Raum den Raum der Orbitale, die in den Referenzkonfigurationen andere Besetzungszahlen als 2 oder 0 haben dürfen.

4.2 Die MRCI-DFT-Rechnungen am $K_4[V(CN)_7]$

Prinzipiell ist es möglich, die Diagonalelemente durch DFT-Ausdrücke zu beschreiben. Technisch wäre dann für jedes Element die numerische Integration der entsprechenden Elektronendichten nötig, was letztendlich einen zu hohen Aufwand bedeutet. Stattdessen stammt von Grimme und Koautoren der Ansatz, die Ausdrücke der Matrixelemente aus dem gewöhnlichen HF/CI-Verfahren — jetzt jedoch mit Kohn-Sham-Orbitalen berechnet — durch Kohn-Sham-Orbitalenergien und skalierte Zweielektronenintegrale zu korrigieren. Die prinzipielle Idee hinter diesem Ansatz ist die Darstellung der DFT-Korrekturterme für Mehrfachanregungen als eine gemittelte Summe über die Beiträge der Einfachanregungen.

Die Nebendiagonalelemente Ib bis IIb basieren auf den exakten Matrixelementen aus der HF/CI-Theorie — wiederum mit Kohn-Sham-Orbitalen berechnet. Da die DFT die Elektronenkorrelation bereits enthält, muß bei den Termen IIa und IIb darauf geachtet werden, daß ihre Anteile nicht doppelt berücksichtigt werden. Diese werden zu diesem Zwecke mit einem Exponentialterm gedämpft, der zwei Parameter enthält.

In der Summe ergeben sich für die Bestimmung von Singulett- und Triplettzuständen 5 Parameter, die an verschiedenen Testmolekülen optimiert wurden. Für die Details sowie die Implementierung dieser Methode in das Quantenchemieprogramm TURBOMOLE sei auf die Literatur verwiesen [59].

4.2 Die MRCI-DFT-Rechnung am $K_4[V(CN)_7]$

An der optimierten Struktur des Kaliumheptacyanovanadat(III) aus Kapitel 2.4 wurden die Triplettzustände mittels MRCI-DFT nach Grimme bestimmt. Da die Basissätze der Geometrieoptimierung für eine sinnvolle Kosten-Nutzen-Relation der MRCI-DFT-Rechnung zu groß waren, wurde der Basissatz der Cyanidliganden auf einen TZVP-Basissatz reduziert. Dies bedeutet ein Wegfall der f- und je einer d-Funktion beim Stickstoff und Kohlenstoff. Vorherige Testrechnungen zeigten jedoch keine elementaren Unterschiede in der Energie des Grundzustandes und der Geometrie. Die Basissätze für das Kalium und Vanadium wurden nicht beschnitten, weil nicht abzuschätzen war, inwieweit hier eine Reduzierung des Basissatzes die Wiedergabe der physikalischen Begebenheiten verfälschen kann. Als Austausch-Korrelations-Funktional wurde BH-LYP verwendet, da die oben angesprochene Parametrisierung und somit die Eliminierung der doppelten Berücksichtigung der Elektronenkorrelation im Ansatz der MRCI-DFT auf dem BH-

4 Die Untersuchung der Elektronenstruktur

LYP-Funktional basiert. Prinzipiell sind sich das B3-LYP und BH-LYP ähnlich. Der wesentliche Unterschied ist eine stärkere Wichtung des „exakten“ Austausch-terms im BH-LYP-Funktional.

Die Rechnungen wurden mit den Modulen von Grimme durchgeführt, die für die Implementierung in TURBOMOLE geschrieben wurden. Der Referenzraum ist mit dem Programm iterativ bestimmt worden, so daß letztendlich etwa 350 Konfigurationen berücksichtigt wurden. Mit diesem Konfigurationsraum war es dann möglich, die ersten 12 Triplett-Übergänge ausreichend genau zu berechnen.

4.2.1 Das theoretische Spektrum vom $\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_7]$

In Tabelle 4.1 sind die Absolutenergien der ersten 12 mit MRCI-DFT berechneten Triplettzustände sowie die relativen Energien zum Grundzustand aufgelistet.

Im Kapitel 1 wurden im Rahmen der AOM-Untersuchung bereits die Zustände im Falle der D_{5h} -Symmetrie kurz vorgestellt (Tab. 1.2 und Abb. 1.9). Da die MRCI-DFT-Rechnung am Komplex mit den Kaliumgegenionen durchgeführt wurde, handelt es sich hier um Zustände mit C_{2v} -Symmetrie. Entsprechend än-

#	Zustand	$E_{\text{abs}}/\text{Hartree}$	E_{rel}/eV	$E_{\text{rel}}/\text{cm}^{-1}$
I	3B_2	-722.353504		
II	3A_2	-722.291516	1.6868	13'605
III	3B_1	-722.291059	1.6992	13'705
IV	3B_1	-722.259639	2.5542	20'601
V	3A_2	-722.243910	2.9822	24'053
VI	3B_1	-722.237862	3.1468	25'381
VII	3A_2	-722.220703	3.6137	29'147
VIII	3A_1	-722.202673	4.1043	33'104
IX	3A_1	-722.195243	4.3065	34'734
X	3B_2	-722.180763	4.7005	37'912
XI	3B_2	-722.169598	5.0043	40'363
XII	3A_1	-722.166629	5.0851	41'014

Tabelle 4.1: Theoretisches Spektrum für das Kaliumheptacyanovanadat(III) aus den ersten 12 Triplett-Zuständen der MRCI-DFT. In der zweiten Spalte ist die Absolutenergie des Zustandes angegeben. Die dritte und vierte Spalte gibt die entsprechenden Differenzenergien zum Grundzustand an.

4.2 Die MRCI-DFT-Rechnungen am $K_4[V(CN)_7]$

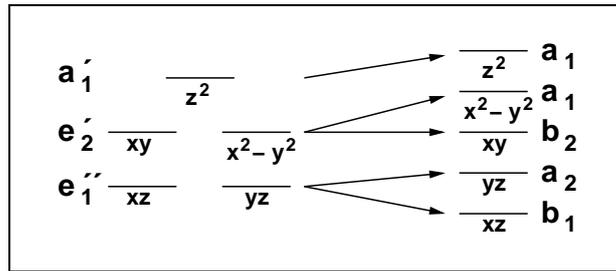


Abbildung 4.1: Korrelation der d-Funktionen aus D_{5h} nach C_{2v} . Die Bezeichnung der Orbitale entsprechen ihrer Lage in D_{5h} .

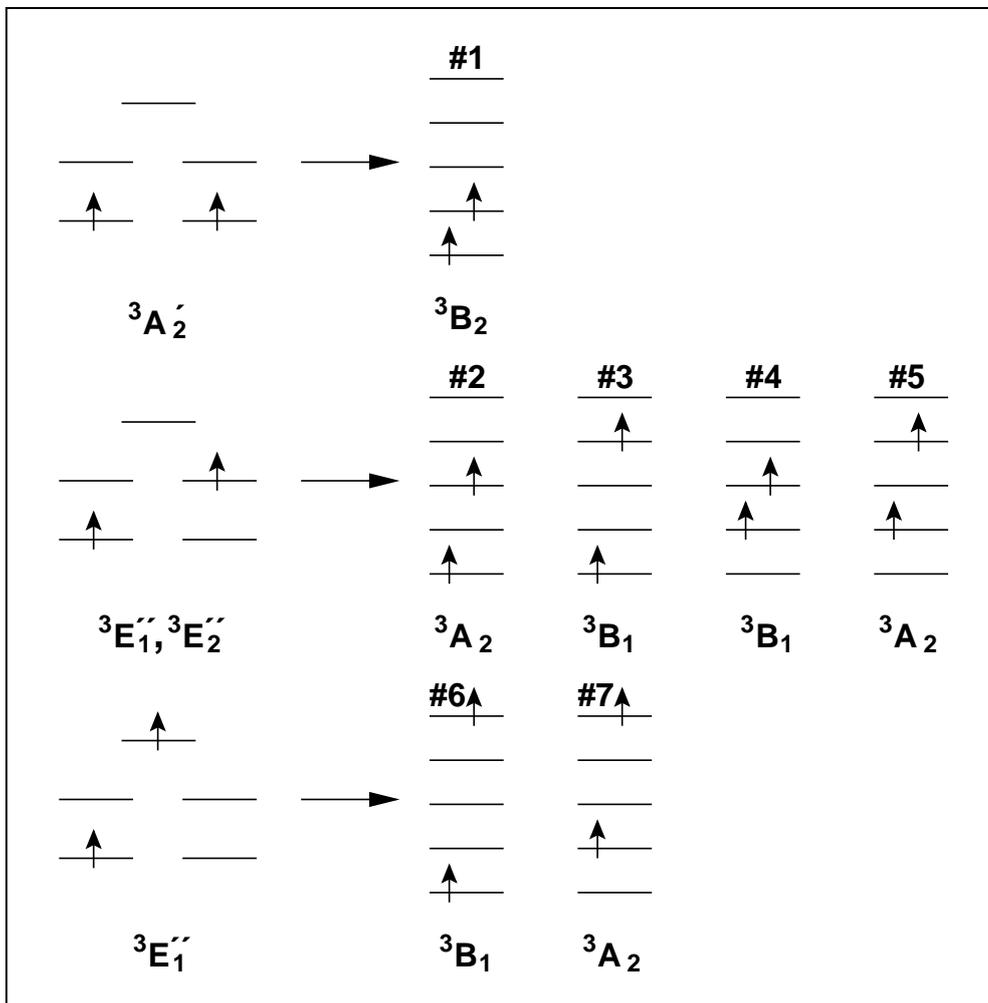


Abbildung 4.2: Korrelation der Konfigurationen und Zustände aus D_{5h} mit denen aus C_{2v} für den Grundzustand und die ersten angeregten Zustände in D_{5h} .

4 Die Untersuchung der Elektronenstruktur

dert sich auch die Bezeichnung der Zustände. Eine entsprechende Konvertierung ist in den Abbildungen 4.1 und 4.2 dargestellt. Die Bezeichnung der d-Orbitale entspricht dabei ihrer Lage in D_{5h} .

Im Grundzustand 3B_2 (#I) befindet sich ein Elektron im d_{xz} - und das zweite Elektron im d_{yz} -Orbital, was der Konfiguration #1 entspricht. Bei Betrachtung der Orbitalkoeffizienten sowie des Schnittes des d_{xz} -Orbitals in der xy -, xz - und yz -Ebene kann zudem eine Beimischung vom p_z -Orbital des Vanadiums festgestellt werden. In der Konfiguration für den ersten angeregten Triplett-Zustand 3A_2 (#II) wird das Elektron aus dem d_{yz} - in das d_{xy} -Orbital verschoben (#2). Die Differenzenergie beträgt $13'605\text{ cm}^{-1}$ und entspricht dem ersten Übergang im Elektronenanregungsspektrum. Neben der Beimischung von Anteilen an p_z in das Orbital mit d_{xz} -Charakter sind Einflüsse von p_y in dem Orbital mit d_{xy} -Charakter zu finden. Der dazu beinahe entartete Zustand ist ein 3B_1 (#III), der einem Übergang bei $13'705\text{ cm}^{-1}$ entspricht. Auch hier ist wieder ein Elektron in dem d_{xz} -Orbital mit Beimischungen aus p_z zu finden. Das zweite ungepaarte Elektron befindet sich in einem Orbital, das sich aus Anteilen von s , p_z , d_{z^2} sowie $d_{x^2-y^2}$ zusammensetzt. Die s - und p -Anteile sind dabei in der Minorität. Der Hauptanteil liegt in den d -Orbitalen, die etwa in einem Verhältnis von 1 zu 4 zugunsten des $d_{x^2-y^2}$ stehen. In der Abstraktion des D_{5h} -Falles kann dies als Besetzung des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals gedeutet werden, was der Konfiguration #3 entspricht. Die Einmischung des d_{z^2} ist auf den Verlust der Symmetrie zurückzuführen. Da der reelle Komplex, an dem die Berechnung für die Vergleichbarkeit mit dem Experiment durchgeführt wurde, die Idealgeometrie der pentagonalen Bipyramide verlassen hat, wird das Mischen der beiden d -Orbitaltypen begünstigt. Der nächste Zustand, ein 3B_1 (#IV) mit einem Übergang bei $20'601\text{ cm}^{-1}$, ist eine Mischung aus den Konfigurationen #6 und #4 mit einer Verteilung von je 0.6 und 0.4 Elektronen. In der berechneten Konfiguration #6 befindet sich formal ein Elektron in einem d_{xz} -Orbital mit der Beimischung vom p_z -Orbital. Das Gegenelektron ist in einem Orbital zu finden, das sich aus s -, p_z -, d_{z^2} - sowie $d_{x^2-y^2}$ -Anteilen zusammensetzt, wobei die d -Anteile wiederum die Überhand besitzen und in einem Verhältnis von etwa 2 zu 1 stehen. Damit hat dieses Orbital eher d_{z^2} -Charakter. Die errechnete Konfiguration #4 besitzt ein Elektron in dem d_{yz} - und ein anderes in dem d_{xy} -Orbital mit Einmischungen von p_y . Der nächste Übergang liegt etwa $4'000\text{ cm}^{-1}$ weiter bei $24'053\text{ cm}^{-1}$ und stammt aus dem Zustand 3A_2 (#V). In der zugehörigen Konfiguration (#5) befindet sich ein Elektron in dem d_{yz} - und das andere in dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital. Das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital

4.2 Die MRCI-DFT-Rechnungen am $K_4[V(CN)_7]$

besitzt auch hier wieder Beimischung von s-, p_z - sowie d_{z^2} -Anteilen. Es überwiegt eindeutig der d-Charakter und das Verhältnis zwischen $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} beträgt ungefähr 6 zu 1. Der letzte d-d-Übergang liegt bei $25'381\text{ cm}^{-1}$ und resultiert aus einem 3B_1 -Zustand (#VI), der wiederum eine Mischung aus den Konfigurationen #6 und #4 ist. Diesmal entfallen auf die Konfiguration #4 0.6 und auf #6 0.4 Elektronen. Die restlichen sechs errechneten Übergänge entstammen aus Konfigurationen, in denen ein Elektron in einem Ligandenorbital zu finden ist, womit es sich um CT-Übergänge (Charge Transfer) handelt.

Der Vergleich mit dem Experiment

Weil nach den Ergebnissen aus der Rechnung Zweifel an der Vollständigkeit des Spektrums von Levenson und Mitautoren [26] bestanden, zumal in Lösungsspektren von Übergängen bei $13'000$ bis $14'000\text{ cm}^{-1}$ berichtet wird [60,61], wurde das Kaliumheptacyanovanadat(III) bei 5 Kelvin in Silikonfett im Bereich des UV/VIS vermessen³.

Die Bandenstruktur der d-d-Übergänge ist relativ intensitätsschwach und ab $20'000\text{ cm}^{-1}$ durch die CT-Übergänge stark überdeckt. In diesen Bereichen sind sie entsprechend nur als Schulter oder schwaches Maximum innerhalb der CT-Bande zu erkennen, was zu Differenzen in der Bandenlage von bis zu 700 cm^{-1} zwischen dem Spektrum von Levenson und dem aus unserem Institut führt. Da das Spektrum von Levenson bei der Temperatur vom flüssigen Stickstoff ($\approx 70\text{ K}$) gemessen wurde, ist das Übersehen der ersten d-d-Übergänge bei etwa $14'000\text{ cm}^{-1}$ sowie des schwachen Maximums auf der CT-Bande bei $25'500\text{ cm}^{-1}$ mit einem unzureichend aufgelöstem Spektrum zu erklären.

Der Vergleich der Triplett-Übergänge aus der MRCI-DFT-Rechnung zeigt eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem Experiment (Tab. 4.2). So werden nicht nur die Bandenlagen vernünftig beschrieben, sondern auch die Intensitäten. Die Oszillatorstärken zeigen, daß die Übergangintensitäten in die Zustände #II bis #V mit Werten um 10^{-6} um ein vielfaches kleiner sind als die in die restlichen Zustände mit Werten um 10^{-4} . Dies deckt sich mit dem Auftreten der d-d-Übergänge in Form von schwachen Banden im Spektrum, wogegen die

³An dieser Stelle sei dem Institut für Anorganische und Strukturchemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf für die Präparation des Kaliumheptacyanovanadat(III) nach der Darstellungsvorschrift von Müller und Koautoren [62] sowie Herrn Linder für die spektroskopische Vermessung gedankt. Das Spektrum wurde mit einem Varian Cary-4-Spektrometer ermittelt

4 Die Untersuchung der Elektronenstruktur

Zustand	calc./cm ⁻¹	α /cm ⁻¹	$\Delta(\alpha)$ /cm ⁻¹	β /cm ⁻¹	$\Delta(\beta)$ /cm ⁻¹
³ A ₂	13'605	—	—	13'600	+5
³ B ₁	13'705	—	—	14'400	-695
³ B ₁	20'601	20'600	+1	20'800	-199
³ A ₂	24'053	22'800	+1257	23'500	+557
³ B ₁	25'381	—	—	25'400	-19

Tabelle 4.2: Vergleich der theoretischen mit den experimentellen d-d-Übergängen im Festkörperspektrum für das Kaliumheptacyanovanadat(III). Das theoretische Spektrum wurde mittels einer MRCI-DFT-Rechnung bestimmt. Bei Spektrum α handelt es sich um eine Messung in Nujol bei 70 Kelvin [26]. Das Spektrum β wurde am Institut für Theoretische Chemie bei 5 Kelvin gemessen. Die 4. und 6. Spalte gibt jeweils die Differenz des theoretischen Spektrums zum Experiment an.

CT-Übergänge das Spektrum dominieren. Für breite Banden, wie es sich bei den CT-Übergängen handelt, liegen die Oszillatorstärken in Übergangsmetallkomplexen im Bereich von 10^{-4} und für schmale scharfe Übergänge in Größenordnungen von 10^{-6} bis 10^{-7} ([63], S. 119). Die theoretische Reproduktion scheint derart perfekt zu sein, daß fast Zweifel an der Glaubwürdigkeit auftreten können. Man muß sicherlich davon ausgehen, daß sich in dem vorliegenden Fall die Fehler der Methode⁴ durch die in der Breite der Banden bedingten Ungenauigkeiten in der Auswertung des Spektrums kompensieren. Der entscheidende Gesichtspunkt für die Validität ist jedoch die korrekte Bestimmung des Bandenmusters, das als Fingerabdruck der Elektronenstruktur zu bewerten ist. Da diese Bedingung eindeutig durch die Lage und Intensitäten der beiden Banden bei etwa $14'000\text{ cm}^{-1}$ sowie der Banden mit ihren Intensitäten bei $21'000\text{ cm}^{-1}$, $24'000\text{ cm}^{-1}$ und $25'500\text{ cm}^{-1}$ erfüllt wurde, ist das Elektronenabsorptionsspektrum anhand der oben beschriebenen Zustände zu verstehen.

4.2.2 Die Elektronenstruktur des $\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_7]$

Bei der Beschreibung der errechneten ersten zwölf Triplett-Zustände wurde bereits gezeigt, daß die Banden im UV/VIS-Bereich bis $26'000\text{ cm}^{-1}$ auf d-d-Über-

⁴Der Fehler der quantenchemischen Methoden zur Berechnung von Übergängen liegt erfahrungsgemäß bei etwa 1000 Wellenzahlen.

4.2 Die MRCI-DFT-Rechnungen am $K_4[V(CN)_7]$

gänge beruhen. Die zugehörigen Zustände werden dabei durch die in Abbildung 4.2 dargestellten Konfigurationen gebildet. Während die Zustände, in denen die d_{xy} -, d_{xz} - sowie d_{yz} -Orbitale die Konfiguration bestimmen, dem idealisierten Bild einer einzigen d-Konfiguration für den jeweiligen Zustand entsprechen, so mischen die Zustände stark, in denen Konfigurationen mit $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale beteiligt sind. Sehr gut ist dies wie oben beschrieben am zweiten und dritten 3B_1 -Zustand zu sehen, der jeweils aus zwei Hauptkonfigurationen besteht. Während das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital in diesen Zuständen stark ausgeprägt ist, fällt das d_{z^2} -Orbital wegen seiner schwachen Beteiligung kaum auf. Bei der Beschreibung der Zustände wurde auch die Beimischung von s- sowie p-Anteilen des Vanadiums herausgestellt. Diese Beimischungen wurden sowohl für den Grund- wie auch die angeregten Zustände gefunden. Die sogenannten spd-Mischungen sind ein Indiz für die Erfüllung der 9-Orbital-Regel, die bereits für die Erklärung der Stabilität des Komplexes verwendet wurde. So werden die leeren s- und p-Orbitale des Vanadiums für die Aufnahme der Elektronen benutzt. Dies wiederum läßt erneut auf die Erfüllung der 9-Orbital-Regel unter der Nebenbedingung eines Triplett-Zustandes schließen.

Die Untersuchung des Einflusses von Kalium auf die einzelnen Zustände zeigt erwartungsgemäß keinen Einfluß auf die Elektronenstruktur durch Beimischungen von Kaliumorbitalen. Dieser Umstand wurde bei der Interpretation der Strukturrechnung bereits vorausgesetzt, wo eine reine Coulombwechselwirkung der Kaliumatome mit dem Komplex angenommen wurde. Mit einer Bestimmung der Ladungen nach Bader an den resultierenden Wellenfunktionen aus der MRCI-DFT-Rechnung wird entsprechend diese Annahme bestätigt. So werden die bereits errechneten Ladungen der Atome im Komplex in ihren Zahlenwerten bestätigt und die Ladungen der Kaliumatome, die bisher bei der Ladungsanalyse nicht berücksichtigt wurden, mit +1 bestimmt.

Der letzte Punkt betrifft das Dipolmoment im Komplex. Da für die Berechnung die reale Struktur verwendet wurde, in der die Symmetrie von der pentagonalen Bipyramide in eine C_{2v} -Symmetrie übergeht, tritt bei den Zuständen entsprechend ein Dipolmoment auf. Während es bei den d-Zuständen (#I bis #VI) eine Größe von etwa 7 Debye besitzt, steigt es bei den restlichen 6 Zuständen auf das Doppelte an. Dies liegt an dem Umstand, daß es sich hier um Zustände handelt, in denen ein Elektron auf den Ligand übergeht, also CT-Zustände. Da mit dem Übergang des Elektrons auf den Liganden stärker Ladung separiert wird, muß das Dipolmoment folglich steigen.

4.2.3 Die Konsequenz aus dem Ergebnis der MRCI-DFT

Die Untersuchung bestätigt die Annahme der reinen Coulombwechselwirkung der Kaliumionen mit dem Komplex sowie die Erfüllung der 9-Orbital-Regel, was bis zu diesem Zeitpunkt in der vorliegenden Arbeit lediglich als schlüssige Folge der gegebenen Fakten angenommen wurde. Es kann weiterhin festgehalten werden, daß die MRCI-DFT-Rechnung die Elektronenanregungsspektroskopie des Kaliumheptacyanovanadat(III) schlüssig erklärt. So werden sowohl die Lagen als auch die Intensitäten der Banden dem Experiment entsprechend korrekt berechnet. Ferner ist durch die Rechnung eindeutig festgestellt worden, bei welchen Banden es sich um d-d- oder CT-Übergänge handelt.

Durch die Berechnung der ersten d-d-Übergänge bei $14'000\text{ cm}^{-1}$ ist nun auch zu erklären, warum in der AOM-Parametrisierung zwei unterschiedliche Parametersätze für die axialen und equatorialen Liganden bestimmt werden. So sind nicht die Liganden in ihrem Verhalten verschieden, was die Untersuchung der Elektronendichte bereits widerlegte, sondern die Parameter wurden unter der Verwendung einer Falschzuordnung des Spektrums von Levenson optimiert. Es wurde letztendlich der dritte d-d-Übergang als der erste angesehen, was zu dem anfänglich einheitlichen, aber irrationalen Parametersatz [17] führte. Erst die Unterscheidung zwischen axialen und equatorialen Parametern glich diese Falschzuordnung aus. Anhand der MRCI-DFT-Rechnung ist nun das Ergebnis der Gleichheit der Liganden mit den Spektraldaten in Einklang zu bringen.

5 Zusammenfassung

Die Untersuchungen am Heptacyanovanadat(III) im Rahmen dieser Arbeit erlauben elementare Aussagen über die Bindungsverhältnisse und Elektronenstruktur dieser Verbindung, die mit ihrer siebenfachen Koordinierung aus dem Rahmen der üblichen Komplexverbindungen fällt. Neben diesen Erkenntnissen geben die Ergebnisse auch Aufschluß über die Möglichkeiten sowie Nebenbedingungen für die Verwendung von DFT, MRCI-DFT und den Analysen nach AIM und ELF an Komplexverbindungen.

Die DFT stellte sich als probate Methode für die Bearbeitung des untersuchten Übergangsmetallkomplexes dar. Dies ist vor allem unter dem Aspekt der relativ geringen Rechenzeit bei recht hoher Genauigkeit zu sehen. Der stets kritische Punkt der Wahl des „richtigen“ Austausch-Korrelations-Funktionalen spielte für die Rechnungen keine bedeutende Rolle. Das Hybridfunktional B3-LYP, das standardmäßig in den meisten Quantenchemieprogrammen implementiert ist, leistete für die Untersuchung sehr gute Dienste. Die Wahl des Basissatzes ist jedoch für den Erfolg der Rechnungen an Komplexverbindung wie im vorliegenden Fall von entscheidender Bedeutung. Es reichte für die Beschreibung der Übergangsmetall/Ligand-Wechselwirkung eine Betrachtung der Valenzelektronen des Vanadiums völlig aus, welche wiederum relativ akkurat beschrieben werden mußten. Durch die Verwendung des Stuttgarter ECP-Basissatzes wurde der Kernbereich durch ein relativistisches effektives Corepotential beschrieben und die Elektronen ab 3s in die Rechnung mit einbezogen. Um die Bindungsverhältnisse zwischen dem Zentralatom und den Liganden sinnvoll beschreiben zu können, war es nötig, zusätzliche f-Funktionen für das Vanadium einzuführen. Die Cyanidliganden wurden mittels eines triple- ζ -Basissatzes mit Polarisationsfunktionen beschrieben. Es zeigte sich, daß die Zahl der Polarisationsfunktionen für die Cyanidliganden im Bedarfsfall herabgesenkt werden konnte, ohne die Ergebnisse stark zu beeinflussen.

5 Zusammenfassung

Die Untersuchung der Elektronenstruktur mittels der AIM-Theorie sowie mit Hilfe der ELF ist keine Standardmethode bei der theoretischen Analyse von Komplexverbindungen. Dieses Experiment hat sich insofern gelohnt, da zum einen Aufschluß über die Bindung zwischen dem Vanadium und den Cyanidliganden gewonnen werden konnte und zum anderen die Validierung der Theorien für die Verwendung an einem Komplex möglich war. So war das ursprüngliche Ziel die Beantwortung der Frage, ob es einen elementaren Unterschied zwischen den koordinativen Bindungen der axialen und equatorialen Liganden gäbe. Dazu kann eindeutig gesagt werden, daß das Verhalten der beiden Ligandentypen bis auf marginale Unterschiede identisch ist, was durch das Röntgenstruktorexperiment mittels gleicher Zentralatom-Ligand-Abstände untermauert wird. Die Bindungen zwischen den Liganden und dem Vanadium stellen sich analog zu den Untersuchungen am Hexacyanoferrat(II) als ionogen mit kovalentem Anteil dar. Diese AIM/ELF-Beschreibung ist kohärent mit der klassischen Vorstellung einer Komplexbindung, in der sie als Elektronendonator/akzeptor-Verbindung beschrieben wird. Über die Beschreibung der Bindungsart hinaus ist die Aussage möglich, daß das Cyanid als Elektronendonator wirkt. Beachtenswert ist dabei, daß beim Vanadium(III) das exakt gleiche Verhalten wie beim Eisen(II) festgestellt wird. Da das Hexacyanoferrat(II) quasi als Prototyp eines Cyanidkomplexes gilt, kann auf ein typisches Verhalten des Heptacyanovanadat(III) trotz seiner siebenfachen Koordinierung geschlossen werden. Durch die Analyse der Ladungen nach AIM wurde beim Vergleich der Ladungen am freien Cyanid mit denen im Komplex festgestellt, daß überwiegend der Kohlenstoff die Elektronendichte für die Bindung zum Zentralatom beisteuert. Die Verschiebung der Elektronendichte am Stickstoff ist gering und eher auf die veränderte elektrostatische Umgebung zurückzuführen.

Die Entschlüsselung der Elektronenstruktur mittels MRCI-DFT barg eine Überraschung. So zeigt die Rechnung d-d-Übergänge im Bereich von etwa $14'000\text{ cm}^{-1}$, die bis vor kurzer Zeit nicht gesichert experimentell beschrieben wurden. Da jedoch die Bandenlagen und Intensitäten der MRCI-DFT-Rechnung schlüssig erschienen, wurde zur Absicherung der theoretischen Daten ein Tieftemperaturspektrum des Festkörpers im UV/VIS-Bereich an unserem Institut gemessen, wo die errechneten Übergänge entsprechend bestätigt wurden. Die korrekte theoretische Vorhersage des Spektrums mit den Lagen und Intensitäten der einzelnen Übergänge läßt auf die physikalisch richtige Beschreibung der Elektronenstruktur durch die Rechnung schließen. So können die d-d- sowie die d- π^* -Übergänge (CT) entsprechend zugeordnet werden.

Obwohl das Heptacyanovanadat(III) mit seiner siebenfachen Koordinierung so exotisch erscheint, gehorcht der Komplex doch bekannten Regeln. So gibt es zum Beispiel, wie oben herausgestellt, keine Unterschiede in den Bindungen im Vergleich zum Hexacyanoferrat(II). Zu der Frage, warum nun dieses d^2 -System stabil ist, konnte gezeigt werden, daß die 18-Elektronen-Regel in der Abwandlung zu einer „9-Orbital-Regel“ für den Triplett-Grundzustand gilt. Damit wird das Heptacyanovanadat(III) von der Natur der Elektronenstruktur her in die pentagonale Bipyramide gedrängt, was in Analogie zu den meisten Komplexen mit den Koordinationszahlen 4 und 6, deren Anzahl die Majorität in der Komplexchemie darstellen, regelkonform ist.

Da das Rad der Forschung nie stehen bleibt, gilt es noch zu erörtern, wieviele Elektronen exakt in den Bindungen zu finden sind. Diese Information ist durch die Integration der Elektronendichte in Kombination mit der Integration der ELF zugänglich. Weil sich der derzeitige Stand der Integrationsroutinen für die ELF von Jansen und Mitarbeitern auf lineare Moleküle beschränkt, bleibt diese Frage bis zur baldigen Fertigstellung des Algorithmus für den dreidimensionalen Fall offen.

Literaturverzeichnis

- [1] N. D. Chasteen, in Copper, Molybdenum and Vanadium in Biological Systems, Bd. 53 von *Structure and Bonding*, S. 105, Springer, Berlin, 1983.
- [2] K. Kustin, G. C. McLeod, in Copper, Molybdenum and Vanadium in Biological Systems, Bd. 53 von *Structure and Bonding*, S. 139, Springer, Berlin, 1983.
- [3] P. Frank, K. Kustin, W. E. Robinson, L. Linebaugh, K. O. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **34**(24) (1995), 5942.
- [4] A. F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, de Gruyter, Berlin, New York, 1995, 101. Aufl.
- [5] F. Basolo, R. G. Pearson, Mechanismen in der Anorganischen Chemie — Eine Untersuchung von Metall-Komplexen in Lösung, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
- [6] R. Meier, M. Boddin, S. Mitzenheim, in Bioinorganic Chemistry: transition metals in Biology and their coordination chemistry (Hg. A. Trautwein), Kap. A – 7, S. 69, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [7] M. Shimoi, Y. Saito, H. Ogino, *B. Chem. Soc. J.*, **64** (1991), 2629.
- [8] K. Kanamori, N. Kunita, K. Okamoto, J. Hidaka, *B. Chem. Soc. Jap.*, **66**(9) (1993), 2574.
- [9] K. Kanamori, K. Ino, H. Maeda, K. Miyazaki, M. Fukagawa, J. Kumada, T. Eguchi, K. Okamoto, *Inorg. Chem.*, **33**(24) (1994), 5547.
- [10] H. Maeda, K. Kanamori, H. Michibata, T. Konno, K. Okamoto, J. Hidaka, *B. Chem. Soc. Jap.*, **66**(3) (1993), 790.

Literaturverzeichnis

- [11] C. P. Magill, C. Floriani, A. Chiesivilla, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.*, **32**(12) (1993), 1729.
- [12] R. L. R. Towns, R. A. Levenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**(12) (1972), 4345.
- [13] R. A. Levenson, R. L. R. Towns, *Inorg. Chem.*, **13**(1) (1974), 105.
- [14] J. C. Robles, Y. Matsuzaka, S. Inomata, M. Shimoi, W. Mori, H. Ogino, *Inorg. Chem.*, **32**(1) (1993), 13.
- [15] R. Meier, M. Boddin, S. Mitzenheim, V. Schmid, T. Schönherr, *J. Inorg. Biochem.*, **69** (1998), 249.
- [16] R. Hoffmann, B. F. Beier, E. L. Muettterties, A. Rossi, *Inorg. Chem.*, **16**(3) (1977), 511.
- [17] T. Schönherr, V. Schmid, R. Meier, *Spectrochim. Acta Part A*, **54** (1998), 1659.
- [18] T. Schönherr, in *Topics in Current Chemistry*, Bd. 191, S. 87, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1997.
- [19] H. Adamsky, AOMX — Program for Angular Overlap Calculations, Institut für Theoretische Chemie, Heinrich-Heine-Universität, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf.
- [20] R. A. Levenson, R. J. G. Dominguez, M. A. Willis, F. R. Young III, *Inorg. Chem.*, **13**(11) (1974), 2761.
- [21] B. N. Figgis, E. S. Kucharski, J. M. Raynes, P. A. Reynolds, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, S. 3597.
- [22] E. Bernhardt, B. Bley, R. Wartchow, H. Willner, E. Bill, P. Kuhn, I. H. T. Sham, M. Bodenbinder, R. Brochler, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999), 7188.
- [23] A. Jost, B. Rees, W. B. Yelon, *Acta Cryst., Sect. B*, **31** (1975), 2649.
- [24] S. Bellard, K. A. Rubinson, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst., Sect. B*, **35** (1979), 271.

- [25] P. Brant, F. A. Cotton, J. C. Sekutowski, T. E. Wood, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979), 6588.
- [26] R. A. Levenson, R. J. G. Dominguez, *Inorg. Chem.*, **12**(10) (1973), 2342.
- [27] R. A. Levenson, *Chem. Phys. Lett.*, **22**(2) (1973), 293.
- [28] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover, Mineola, New York, 1996.
- [29] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, London, 1991, 4. Aufl.
- [30] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **23** (1927), 542.
- [31] F. E., *Rend. Acad. Naz. Lincei*, **6** (1927), 602.
- [32] P. Hohenberg, K. W., *Phys. Rev.*, **136** (1964), B864.
- [33] W. Kohn, S. L. J., *Phys. Rev.*, **140** (1965), A1133.
- [34] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Bd. 16 von *International Series of Monographs on Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [35] B. O. Roos, P.-O. Widmark (Hg.), *European Summerschool in Quantum Chemistry*, Lund, 1999.
- [36] R. Boča, P. Pelikán, *Quantum Chemistry of Coordination Compounds*, Bd. 118 von *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [37] R. Ahlrichs, et al., TURBOMOLE — Program Package for Ab Initio Electronic Structure Calculations,
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Universität Karlsruhe, Kaiserstr. 12, D-76128 Karlsruhe, ramail@tcibm3.chemie.uni-karlsruhe.de.
- [38] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**(7) (1993), 5648.
- [39] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.*, **38** (1988), 3098.
- [40] J. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, *Phys. Rev. B.*, **46** (1992), 6671.

Literaturverzeichnis

- [41] C. Lee, W. Yang, P. R. G., *Phys. Rev. B*, **37** (1988), 785.
- [42] V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **101**(8) (1994), 6834.
- [43] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **100** (1994), 5829.
- [44] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **90** (1989), 1007.
- [45] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, **86** (1987), 866.
- [46] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *J. Mol. Phys.*, **80** (1993), 1431.
- [47] S. J. Hutter, Methodologische Aspekte der Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung zweiatomiger Moleküle, Dissertation, Universität Bonn, Bonn 1994.
- [48] D. Britton, J. D. Dunitz, *Acta Cryst., Sect. A*, **29** (1973), 362.
- [49] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**(6) (1974), 1748.
- [50] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.*, **91** (1991), 893.
- [51] R. F. W. Bader, Atoms in Molecules — A Quantum Theory, Bd. 22 von *International Series of Monographs on Chemistry*, Oxford University Press, New York, 1990.
- [52] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, **92**(9) (1990), 5397.
- [53] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angewandte Chemie (Int. Ausg.)*, **31** (1992), 187.
- [54] T. F. Fässler, A. Savin, *Chemie in unserer Zeit*, **31**(3) (1997), 110.
- [55] J. K. Burdett, T. A. McCormick, *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998), 6366.
- [56] R. Bader, et al., PROAIMV,
Dept. of Chemistry, McMaster University, Ontario, Canada.
- [57] G. Jansen, RHOAN,
Institut für Theoretische Chemie, Heinrich-Heine-Universität, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf.

- [58] S. Raub, G. Jansen, in Veröffentlichung.
- [59] S. Grimme, M. Waletzke, *J. Chem. Phys.*, **111**(13) (1999), 5645.
- [60] J. R. Perumareddi, A. D. Liehr, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**(3) (1963), 249.
- [61] J. J. Alexander, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**(16) (1968), 4260.
- [62] A. Müller, P. Werle, E. Diemann, P. J. Aymonino, *Chemische Berichte*, **105** (1972), 2419.
- [63] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals, Bd. 33 von *Pure and Applied Physics*, Academic Press, New York, 1970.