Experimentelle und theoretische Beiträge zum Verständnis der elektronischen Struktur von Übergangsmetalladsorbaten durch Vergleich mit Übergangsmetallkomplexverbindungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Hans-Joachim Freund

aus Solingen

Köln 1978

Berichterstatter: Prof. Dr. G. Hohlneicher

Prof. Dr. M. Campagna

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1978

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 1976 bis September 1978 am Lehrstuhl für Theoretische Chemie im Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln angefertigt.

Meinem Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Hohlneicher danke ich für den gewährten freien Forschungsspielraum und seine stete Förderung bei der Durchführung der Arbeit.
Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Theoretische Chemie, im besonderen Herrn Dr. H. Gonska, schulde ich Dank für anregende Diskussionen und ein angenehmes Arbeitsklima.
In gleicher Weise bin ich den Herren Dr. H. Deger und Dipl.-Chem. W. Thielmann für ihre stete Hilfsbereitschaft zu Dank verpflichtet. Besonders wertvoll war die Unterstützung durch Frau R. Deger, ohne deren Hilfe die Arbeit nicht in der vorliegenden Form existierte.

Nicht zuletzt danke ich der Studienstiftung des Deutschen Volkes und besonders meiner Vertrauensdozentin Frau Professor Dr. H. Debuch für materielle und ideelle Unterstützung.

Für Susanne

meinen Eltern in Dankbarkeit

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung und Problemstellung	1
II.	Theoretischer Teil	14
II.1	Allgemeine Vorbemerkungen	14
II.2	Bändertheorie von Adsorptions- und Oberflächenzuständen	15
II.2.1	Das ANDERSON-NEWNS-Modell	18
II.2.2	Ausweitung des ANDERSON-NEWNS-Modells	26
II.3	Molekülphysikalische Aspekte	29
II.3.1	Zur Wahl des MO-Verfahrens	31
II.3.2	Ein erweitertes CNDO-Verfahren	35
II.3.2.1	Matrixelemente des FOCK-Operators	35
II.3.2.1.1	Das molekulare Potential V_{AB}	41
II.3.2.1.2	Das atomare Potential $U_{\mu\mu}$	42
II.3.2.2	Parametrisierung	46
II.3.2.3	Analyse der Wellenfunktion	55
II.3.2.4	Numerik	59
II.3.2.5	Konvergenzhilfe	67
II.4	Anwendungen auf den Grundzustand von Molekülen und Adsorbaten	73
II.4.1	Komplexverbindungen	74
II.4.1.1	Substanzauswahl	74
II.4.1.2	Einkernige Komplexe	77
II.4.1.2.1	Der Habitus von Eigenwertspektren der Karbonylkomplexe	77
II.4.1.2.2	Ein Parameterartefakt	78
II.4.1.2.3	Wahl des Koordinatensystems	84
II.4.1.2.4	Ligandenfeldsymmetrie T_d	84

		Seite
II.4.1.2.5	Ligandenfeldsymmetrie D_{3h} (Pentagonal-Bipyramidal)	108
II.4.1.2.6	Ligandenfeldsymmetrie O_h	112
II.4.1.2.7	Einkernige Komplexe mit Trifluorphosphin-liganden	119
II.4.1.3	Mehrkernige Komplexverbindungen	121
II.4.1.3.1	Zweikernige Komplexverbindungen	121
II.4.1.3.1.1	Unüberbrückte Strukturen	121
II.4.1.3.1.2	Überbrückte Strukturen	133
II.4.1.3.2	Drei- und Vierkernige Komplexverbindungen	145
II.4.2	Festkörper- und Adsorbatmodelle	157
II.4.2.1	Allgemeine Überlegungen	157
II.4.2.1.1	Zur Begriffsbildung	157
II.4.2.1.2	Strategie des Vorgehens	159
II.4.2.2	Das Adsorbens	160
II.4.2.2.1	Zusammenstellung der bisher vorliegenden Ergebnisse	164
II.4.2.2.2	Numerische Ergebnisse an Kobaltclustern	166
II.4.2.3	Die Adsorbatphase	178
II.4.2.3.1	Kohlenmonoxidadsorbate	180
II.5	Berechnung von Bindungsenergien außerhalb der KOOPMANS'schen Näherung	196
II.5.1	"core-level"-Verschiebungen	199
II.5.2	Valenz-Zustands-Verschiebungen	201
II.5.2.1	Formale Basis	201
II.5.2.2	Numerische Resultate	204
II.6	Berechnung von Absorptionsspektren	214
II.7	Berechnung von Ionisationspotentialen im Valenzbereich von Systemen mit offenen Schalen	218
II.8	Überlegungen zu den Intensitätsverhältnissen der Banden des Photoelektronenspektrums von Karbonyl-Komplexen und freiem Kohlenmonoxid	229

		Seite
III.	Experimenteller Teil	234
III.1	Allgemeine Vorbemerkungen	234
III.2	Das Meßprinzip	234
III.3	Das Meßsystem: Spektrometer und Vakuumsystem	235
III.3.1	Untersuchung stabiler Substanzen	235
III.3.2	Zusatzinstallationen für Adsorbatuntersuchungen	237
III.3.2.1	Bestimmung der eingebrachten Gasmenge	242
III.3.2.2	Betrieb der UV-Entladung	244
III.4	Probenpräparation	246
III.4.1	Verbindungssysteme	246
III.4.2	Adsorbentien	246
III.4.2.1	Präparation eines Kobalteinkristalls mit begrenzender (0001)-Ebene	246
III.5	Nieder- und hochenergetische Photoelektronenspektren einer reinen Co(0001)-Oberfläche	250
III.5.1	Analyse der UPS-Resultate	257
III.5.2	Analyse der XPS-Resultate	258
III.6	Untersuchung von Adsorbatsystemen und korrespondierenden Verbindungen	259
III.6.1	Das System Kobalt/Sauerstoff	259
III.6.1.1	Die Adsorbatemission	259
III.6.1.2	Vergleich der Adsorbatemission bei unterschiedlicher Anregungsenergie	261
III.6.1.3	Charakterisierung des Adsorbats durch das Differenzspektrum	267
III.6.1.4	Die Oxidemission	271
III.6.1.5	Vergleich zwischen Adsorbat und Verbindung	279
III.6.2	Das System Kobalt/Kohlenmonoxid	283
III.6.2.1	Die Adsorbatemission	283
III.6.2.2	Das Verbindungssystem	292

		Seite
III.6.2.2.1	Präparation der Verbindungen	292
III.6.2.2.2	Photoemission von Dikobaltoctakarbonyl	293
III.6.2.3	Vergleich zwischen Kohlenmonoxidadsorbat und Karbonylverbindung	299
III.7	Vergleich gasförmiger und fester Karbonylverbindungen	302
IV.	Zusammenfassung	304
V.	Literaturverzeichnis	313

I. Einleitung und Problemstellung

Im industriellen Bereich gibt es kaum eine großtechnisch genutzte Synthese, bei der Festkörperoberflächen nicht direkt oder indirekt den Reaktionsverlauf beeinflussen. Die spektakulärsten Beispiele sind die sogenannten heterogen-katalysierten Reaktionen.

Obwohl diese Reaktionen technisch seit langem gut beherrscht werden, weiß man über die ablaufenden Elementarprozesse bis heute relativ wenig. Das ist umso erstaunlicher als bereits zu Beginn des vorigen Jahrhunderts eine große Menge von Einzeltatsachen über katalytische Fragen bekannt war. BERZELIUS faßte das damals vorhandene Wissen 1836 etwa folgendermaßen zusammen: /1/

"Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, daß bestimmte Körper durch ihre bloße Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft zu den Reaktanden, die bei der gegebenen Temperatur schlummernde Verwandtschaft zwischen diesen zu erwecken vermögen, sodaß sich infolge derselben, die Elemente zu einem zusammengesetzten Körper in Verhältnisse ordnen, durch welche eine größere elektrochemische Neutralität hervorgebracht wird."

Die ersten ernstzunehmenden Versuche einen "Mechanismus" katalytischer Vorgänge anzugeben, gehen auf DÖBEREINER etwa zur gleichen Zeit zurück, dem eine "mechanische Verbindung" zwischen dem Reaktanden und dem Katalysator vorschwebte, die sich in "cyclischer Weise" auflösen und bilden sollte. Damit war einerseits erkannt, daß katalytische Reaktionen über instabile Zwischenstufen verlaufen, die Reaktanden dabei aber nicht in das Innere des Katalysators einzudringen brauchen, sondern an dessen Oberfläche abreagieren können. /1/

KAYSER entdecke dann 1881 /10/ die sogenannten Adsorptionsvorgänge /69,70/, von denen man heute weiß, daß sie den Schlüssel zum

Verständnis der heterogen katalysierten Reaktionen darstellen.

In der Folgezeit wurde das Phänomen der Adsorption zum Objekt zahlreicher physikalisch-chemischer Studien, sowohl von experimenteller als auch von theoretischer Seite.
Es stellte sich aber als experimentell sehr schwierig heraus, einheitliche gut reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.
Einer der Hauptgründe hierfür dürfte in dem außergewöhnlichen experimentellen Aufwand zu suchen sein, der, wie man heute weiß, notwendig ist, um Elementarprozesse des Absorptionsvorgangs zu untersuchen.
Für Theorie und Experiment sind im besonderen solche Aussagen interessant, die eine Korrelation zwischen den beiden Ausgangsphasen Adsorbens (z.B. Festkörper) und Adsorpt (z.B. Gas) und der neugebildeten Absorbatphase zulassen. Dazu bedarf es einer einwandfreien Charakterisierung der Ausgangsphasen. Das reine Adsorpt, sofern es sich um ein Gas handelt, führt dabei im Gegensatz zum Adsorbens in der Regel nicht zu Schwierigkeiten. Ein Molekül befindet sich im Grundzustand meist in einem ausgeprägten lokalen Minimum, während eine reine unbelegte einkristalline Festkörperoberfläche keine stabile Einheit unter Normalbedingungen darstellt. Diese läßt sich nur unter extremen Vakuumbedingungen herstellen und halten. Eine einfache Abschätzung macht die Schwierigkeiten deutlich: Nach der kinetischen Gastheorie ergibt sich für die in der Sekunde pro cm^2 Oberfläche bei Raumtemperatur auftreffenden Molekeln der Masse m bei einem Druck p gemäß der Gleichung:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

bei 10^{-6} Torr Sauerstoff ca. 10^{15} Molekeln pro Sekunde. Da dies gerade die Anzahl von Sauerstoffmolekeln ist, die auf 1 cm^2 Oberfläche Platz finden, hat sich bei einer Haftwahrscheinlichkeit von 1 innerhalb einer Sekunde eine monomolekulare Belegung ausgebildet, sodaß eine reproduzierbare Messung ausgeschlossen ist.
Um zu sinnvollen Meßzeiten und damit reproduzierbaren Resultaten gelangen zu können, müssen Adsorptionsuntersuchungen in Ultrahochvakuumapparaturen durchgeführt werden, die Drücke unterhalb 10^{-10} Torr zu erzeugen gestatten.
Mit der Entwicklung der Ultrahochvakuumtechnologie ist dies im Laufe der letzten 15 Jahre möglich geworden und hat zu einem unerhörten Aufschwung der Oberflächenphysik geführt. Es wurden nahezu alle zur Verfügung stehenden thermodynamischen und klassisch spektroskopischen Untersuchungsmethoden angewandt; gleichzeitig wurde aber auch die Entwicklung neuer Analysenverfahren vorangetrieben, die einen besonders hohen Anteil an Oberflächeninformation zu erhalten gestatten.(Tab. A)
Wegen der geringen Ausdringtiefe emittierter Elektronen, die je nach Substrat und kinetischer Energie zwischen 5 Å und 100 Å liegen, hat man sich in allerjüngster Zeit mit Hilfe von elektronenspektroskopischen Methoden dem Studium von Oberflächenphänomenen zugewandt. Besonders bewährt hat sich die Photoionisation, die in der Molekülphysik bereits breite Anwendung gefunden hat, da sie weitgehend zerstörungsfrei arbeitet und praktisch den gesamten elektronischen Zustandsbereich zugänglich macht.
Tabelle B gibt einen Überblick über einige ausgewählte Untersuchungen. Es fällt auf, daß die weitaus meisten Ergebnisse für Adsorbentien wie Wolfram und Nickel vorliegen, während andere Übergangsmetalladsorbentien, wie Iridium, Platin, Palladium und zuletzt Eisen, erst in den allerletzten Jahren sehr vereinzelt einbezogen wurden.

Name	einfallendes Teilchen	einfallende Energie	Auflösung der Primärenergie	Einfallswinkel	Festlegung des Einfallswinkel	Strom/Fluß der einfall. Teilchen	beleuchtete Fläche
XPS	hν (x-ray)	hoch (1-10keV)	0.5 - 1.5eV	60-85°	unwichtig	klein	1 - 3mm
UPS	hν (uv)	klein (4-40 eV)	10-25meV	0-85°	unwichtig	hoch	0.01- 0.1 cm^2
ELEED	e^-	15 - 500 eV	mittel	~ 0°	hoch	10^{-8} - 10^{-5}A	0.2 - 1mm
ILEED	e^-	1 - 200eV	mittel ~0.5eV	~ 0°	hoch ~2°	10^{-8}- 10^{-6}A	1 - 2mm
AES	e^-	100 - 1000 eV	unwichtig	0 - 75°	unwichtig	0.1 - 500 µA	0.1 - 1mm
SAES	e^-	3 - 15 eV	unwichtig	~ 60°	hoch	10^{-9}- 10^{-6}A	$3 \cdot 10^{-4}$ - 0.1mm
AEAPS	e^-	100 - 2000 eV	mittel	~ 0°	unwichtig	~ 10^{-4}A	~ 10mm
ILS	e^-	250-1000 eV	mittel	~0°/45°	unwichtig	200- 500 µA	~ 3mm
LEELS	e^-	klein (1 - 50 eV)	10-50meV	~45°- 85°	hoch 1 - 5°	10^{-8}- 10^{-10}	~ 2mm
TELS	e^-	hoch 20 - 60 keV	400 - 5meV	0°	sehr hoch ~ 10^{-4} rad	10^{-5} - 10^{-9}A	~ 0.05mm
FES	-	—	—	—	—	—	100 - 1000 Å
INS	Ion (He^+ Ne^+)	4 - 10eV	mittel	0 - 45°	unwichtig	10^{-9} - 10^{-10}A	5mm

Tabelle A: Elektron-Spektroskopische Verfahren

Emittiertes Teilchen	Energie des emittierten Teilchens	Auflösung des Analysators	Ausfallswinkel	Acceptanz	Ausfallsfluß	Signal/Rausch Verhältnis	Spektrometer
e^-	0 - 10 keV	~1 eV	0 - 90°	große/kleine Acceptanz	10^{-19} - 10^{-14}A	0.1 - 100	SDA MDA DFA SGRPA CMA TDFA
e^-	0 - 30 eV	50 - 200meV	0 - 80°	große/kleine Acceptanz	10^{-15} - 10^{-9}A	sehr hoch oder ~1	CDA SDA RPA PMA LEEDOA CMA TOFA
einfallendes e^-	einfallende Energie ±0.5	mittel	0 - 90°	groß	10^{-4} - 10^{-1} × einf. Strom	sehr groß	LEEDOA
einfallendes e^-	5 - 50 eV	mittel ~0.5eV	0 - 90°	2 - 6°	~ 10^{-3} × einf. Strom	0.1 - 2	RPA CDA LEEDOA
e^-	20 - 2000 eV	0.1 eV	0 - 75°	groß / klein	10^{-5} - 10^{-3} × einf. Strom	10^{-1} - 10^{-2}	LEEDOA CMA SDA CDA SGRPA
e^-	10 - 1000 eV	mittel	~0 - 60°	groß / klein	10^{-4} × einf. Strom	10^{-1} - 10^{-3}	CMA LEEDOA
e^-	50 - 1400 eV	mittel	alle Winkel	mittel	10^{-4} × einf. Strom	10^{-1} - 10^{-2}	IEMM
einfallendes e^-	100 - 500 eV	mittel	alle Winkel	groß/klein	10^{-7}A	10^{-1} - 10^{-2}	CMA LEEDOA
einfallendes e^-	0.02 - einige eV	10 - 50 eV	Einfallswinkel	1 - 5°	~ 10^{-3} × einf. Strom	0.1 - 10	TSDS TCDS
einfallendes e^-	0.005 - einige eV	200 - 5 meV	180°	~10^{-4} rad	~ 10^{-3} × einf. Strom	0.1 - 10	WFA FLA MLA SDA CDA RPA MDA
e^-	~ 2 keV	~ 20meV	180°	5×10^{-3} rad	10^{-4} - 10^{-5}A	10^{1} - 10^{2}	RPA SDA CDA
e^-	0 - 16 eV	~ 0.1eV	0 - 90°	groß	10^{-10} - 10^{-19}	sehr hoch oder ~1	RPA

Tabelle A: Elektron-Spektroskopische Verfahren (Fortsetzung)

Abkürzungen:

AEAPS	Auger electron appearence spectroscopy
AES	Auger electron spectroscopy
CDA	Cylindrical deflector analyser
CEIS	Characteristic energy loss spectroscopy
CMA	Cylindrical mirror analyser
DFA	Double filter analyser
ELEED	Elastic low-energy electron diffraction (LEED)
ELIS	Energy loss spectroscopy
ESCA	Electron spectroscopy for chemical analysis
FES	Field emission spectroscopy
FLA	Filter lens analyser
IEMM	Incidence energy modulation method
ILEED	Inelastic low-energy electron spectroscopy
ILS	Ionisation loss spectroscopy
INS	Ion neutralisation spectroscopy
LEEDOA	LEED optics analyser
LEEIS	Low-energy energy loss spectroscopy
MDA	Magnetic deflection analyser
MLA	Möllenstedt lens analyser
PMA	Plane mirror analyser
RPA	Retarding potential analyser
SAES	Scanning Auger electron spectroscopy
SDA	Spherical deflection analyser
SGRPA	Spherical grid retarding potential analyser
SMA	Sperical mirror analyser
TCDS	Tandem cylindrical deflector spectrometer

TELS	Transmission energy loss spectroscopy
TOFA	Time of flight analysis
TSDA	Tandem sperical deflector spectrometer
WFA	Wien filter analyser

Tabelle B

SYSTEM	ANREGUNGSENERGIE	LITERATUR
W (poly) / CO	HeI / HeII / ESCA	/2/, /3/, /4/
W (100) / CO	HeI / HeII / ESCA	/5/, /6/, /4/
W (100) / O_2	HeI / ESCA	/5/, /8/, /9/
W (100)/CO,O_2	HeI	/5/
W (100) / H_2	HeI	/10/
W (110) / CO	HeI / HeII	/5/, /7/
W (110) / N_2	ESCA	/12/
W (110)/C_2H_2	HeI	/11/
W (110)/H,CO	HeI / HeII / ESCA	/19/
W (110)/H,O_2	HeI / HeII / ESCA	/19/
Mo (poly) / O_2	HeI	/13/
Ni (poly) / CO	HeI / HeII	/26/, /27/
Ni (100) / CO	HeI / HeII	/28/, /24/
Ni (111) / CO	HeII	/24/
Ni (110) / CO	HeII	/24/
Ni (100) / O_2	HeI	/122/
Ni (poly) / O_2	HeI / HeII / ESCA	/30/, /31/, /32/
Cu (poly) / CO	HeI / HeII	/20/
Cu (100) / CO	HeI / ESCA	/18/
Fe (poly) / CO	HeI	/13/
Fe (111) / NH_3	HeII	/14/
Pd (poly) / CO	HeII	/21/
Pd (111) / CO	HeI /HeII	/22/
Pd (110) / CO	HeI / HeII	/22/
Ir (001) / CO	ArI	/15/
Ir (111) / CO	HeI / ESCA	/17/
Pt (poly) / CO	HeI / HeII	/23/, /24/
Pt (100) / O_2	HeI / ESCA	/29/
Ru (100) / CO	HeII	/25/
Co (poly) / O_2	ESCA	/33/

Die Gründe hierfür sind in der Präparation und Reinigung der Probe zu suchen, worauf im experimentellen Teil dieser Arbeit noch ausführlich eingegangen wird.

Für das in heterogener und homogener Katalyse interessante Kobalt liegen aus den gleichen Gründen zum Beispiel überhaupt noch keine Untersuchungen an einkristallinen Materialien vor. Kobalt stellt aber gerade auf Grund von Überlegungen, die im folgenden genauer diskutiert werden, ein für Adsorbatstudien besonders interessantes System dar:

Alle Adsorbatstudien haben letztlich zum Ziel, die in einem Adsorbat zwischen Adsorbens und Absorpt wirkenden chemischen Bindungsmechanismen zu ergründen. Häufig wird in der Literatur dieses Problem auf die Frage reduziert, ob man die Adsorption im Sinne eines lokalisierten oder eines delokalisierten Modells beschreiben soll. Berücksichtigt man die Ähnlichkeit von intermetallischer, molekularer und adsorptiver Bindungsenergie /57/, so erweist sich die Antwort insofern als schwierig, als man entscheiden muß, ob die Adsorbatphase besser als ein durch ein Adsorpt gestärten Kristall oder eher als echte Oberflächenverbindung, die durch den Kristall gestört wird, aufzufassen ist. A priori scheint es sinnvoll zu sein, von Beispielen für beide Fälle auszugehen und individuell zu prüfen, welcher der beiden Extremfälle der wahren Beschreibung am nächsten kommt.

Vom theoretischen Standpunkt hat man bei Kenntnis der Wellenfunktion keine grundsätzlichen Schwierigkeiten, zu entsprechenden Aussagen zu kommen. Wendet man sich dagegen einer experimentellen Prüfung dieser Frage zu, so stellt sich das Problem, geeignete Bezugsysteme zu wählen, die zum Vergleich herangezogen werden können und von denen man weiß, daß sie einem der beiden Grenzfälle zuzuordnen sind. Diese Problem-

stellung war Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit, in der der Versuch gemacht wird, sowohl von theoretischer als auch von experimenteller Seite, klassische Verbindungssysteme mit lokalisierten Bindungen, die möglicherweise in Adsorbaten vorkommende Strukturelemente enthalten, mit realen Adsorbatsystemen zu vergleichen und so die Art der Bindung in Adsorbaten mit Bindungen in molekularen Systemen zu korrelieren /34/.

In diesem Zusammenhang ist es von besonderer Wichtigkeit, eine möglichst große Fülle an stabilen Vergleichsverbindungen zur Verfügung zu haben.
Denkt man etwa an die gut untersuchten Systeme Nickel/CO oder Wolfram/CO so bieten sich nur einkernige Karbonyle als Referenz an.

Im Gegensatz dazu existiert bei den dem Nickel benachbarten Elementen Eisen und Kobalt eine Vielfalt von stabilen Verbindungen, die sich zum Vergleich mit Adsorbaten eignen sollten.
Hierzu gehören die Karbonylverbindungen:

Eisen	$Fe(CO)_5$	Kobalt	$Co(CO)_4^-$
	$Fe_2(CO)_9$		$Co_2(CO)_8$
	$Fe_3(CO)_{12}$		$Co_4(CO)_{12}$
			$Co_6(CO)_{16}$

als Referenzen für Kohlenmonoxid-Adsorbate, ebenso wie Oxide als Vergleich für Sauerstoffbelegungen:

Eisen	FeO	Kobalt	CoO
	Fe_2O_3		Co_2O_3
	Fe_3O_4		Co_3O_4

die natürlich auch für Nickel bekannt sind,. Daneben können Sulfide und Telluride zum Vergleich herangezogen werden, wenn Schwefel adsorbiert wird, oder Ammin-komplexe als Referenzverbindungen für die Ammoniakadsorption dienen.

Die zuerst genannte Verbindungsklasse verdient besondere Aufmerksamtkeit, da diese Moleküle teilweise mehrere Metallatome enthalten, also als ligandenstabilisierte Metallcluster anzusehen sind.

Sieht man von der Vielzahl der Liganden pro Metallatom ab, so kann man von "natürlich realisierten Adsorbatmodellen" sprechen. Diese Modelle besitzen den großen Vorteil, genau definierte Strukturen zu haben. Nimmt man also an, daß die Bindungsverhältnisse in den Komplexen nicht völlig anderer Natur sind, wie in Adsorbatsystemen, so bietet sich die Möglichkeit, durch Studium der Komplexe zum Beispiel Anhaltspunkte über den Einfluß und die Unterschiede überbrückter und nicht-überbrückter Ligandenstrukturen zu erhalten und diese Kenntnisse eventuell auf Adsorbatbetrachtungen zu übertragen.
Über die Variation der Clustergröße sollten sich darüberhinaus Aussagen hinsichtlich der Anzahl von Metallatomen machen lassen, die notwendig ist, um bereits Eigenschaften des Adsorbats wiederzugeben.
Auf diese Weise wäre es möglich, eine Brücke zwischen organometallischer Komplexchemie, Chemie und Physik der Adsorbate und letztlich der heterogenen und homogenen Katalyse zu schlagen. /34/

Ein Ziel dieser Arbeit ist es daher, mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie, die sich sowohl zur Untersuchung von Oberflächenphänomenen als auch von Volumeneigenschaften eignet, einen Beitrag im Sinne dieser übergreifenden Überlegungen zu leisten. /36-46/

Ein weiterer Teil der Arbeit zielt auf eine Deutung der spektroskopischen Ergebnisse mit Hilfe eines theoretischen Verfahrens ab, welches sich sowohl zur Beschreibung der Adsorbatphasen als auch der Verbindungssysteme eignet.

Aus der Molekülphysik ist bekannt, daß LCAO-Methoden /53/, wie ab-initio, CNDO /48-52/ oder EHT /54-56/-Verfahren häufig relativ gute Korrelationen gerade mit Photoionisationsergebnissen an organischen Molekülen zulassen /47/.
Es stellt sich damit die Aufgabe, zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen derartige LCAO-Verfahren auf die angesprochene Problematik angewendet werden können.
Die Eingrenzung dieses Problems hängt natürlich auch hier wieder mit der Frage nach der Existenz von Oberflächenverbindungen oder nur-absorptiv-gestörten Kristallen zusammen:

Im theoretischen Modell manifestieren sich diese Extremfälle in der Wahl der zur Beschreibung verwendeten Basis.
Im delokalisierten Fall sind die BLOCH-Funktionen, die Lösungen des perfekten Gitters, nur geringfügig durch das Adsorbat gestört. Man kann also eine erfolgreiche störungstheoretische Behandlung in der Basis dieser Zustände erwarten. Ist die Störung dagegen nicht klein, sodaß lokalisierte Zustände entstehen können, die der Störung selbst zuzuordnen sind, bilden die BLOCH-Funktionen des ungestörten Kristalls keinen geeigneten Startsatz mehr zur Beschreibung des Defektes. Physikalisch sinnvoller ist in diesem Fall, atomare Funktionen als Ausgangsbasis zu wählen und aus dem eigentlich unendlichen System ein endliches System unter der Annahme herauszuprojizieren, daß alle zur Beschreibung der Störung notwendigen Wechselwirkungen darin enthalten sind /35/.
In letzterem Fall kann man erwarten, das System mit Hilfe von molekülphysikalischen LCAO-Näherungsfunktionen berechnen zu können. Man bezeichnet ein solches Vorgehen dann als "molecular-cluster-approach".

Die spezielle Wahl des geeigneten LCAO-Verfahren wird durch die Größe der zur Diskussion stehenden Systeme eingeschränkt, sodaß angesichts der Notwendigkeit, mehrere Übergangsmetallatome berücksichtigen zu müssen, heute nur ein semiempirisches Verfahren in Frage kommt. Es kann dann an Hand der mit dem Verfahren gewonnenen Ergebnissen entschieden werden, welche Relevanz diesen im Vergleich zum Experiment zukommt.

Die vorliegende Arbeit wurde daher in der Weise strukturiert, daß nach einigen Vorbemerkungen, die eine Einordnung der folgenden Untersuchungen in den aktuellen Forschungsstand ermöglichen, zunächst auf theoretische Überlegungen eingegangen wird. Dabei wird ein allgemein anwendbares CNDO-Verfahren entwickelt und zur Berechnung der Grundzustände der angesprochenen Verbindungen herangezogen, wobei stets auf Vergleiche mit bereits vorliegenden experimentellen und theoretischen Ergebnissen zurückgegriffen wird. Anschließend werden Adsorbatmodelle mit den gleichen Verfahren untersucht und es wird gezeigt, welche Paralletäten im Rahmen der Rechnungen von Verbindungen und Adsorbaten bestehen. Zum Abschluß des theoretischen Teils werden die erhaltenen CNDO-Wellenfunktionen genutzt, um über die Berechnung von Grundzustandseigenschaften hinauszugehen, etwa durch Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkungen /36/ zur Bestimmung des elektronischen Absorptionsspektrums, oder durch ein störungstheoretisches Vielteilchenverfahren zur Ermittlung von KOOPMANS' Defekten /37/.

Der experimentelle Teil besteht aus einer Untersuchung verschiedener einkristalliner Kobaltadsorbate und entsprechender oxidischer und carbonylischer Verbindungssysteme, die miteinander verglichen und im Zusammenhang mit den Ergebnissen des theoretischen Teil diskutiert werden.

II. Theoretischer Teil

II.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Trotz einer Reihe vielversprechender theoretischer Ansätze /58-62/ gibt es bis heute keine einheitliche Theorie der Adsorption.
Die Gründe sind wohl darin zu suchen, daß eine solche Theorie nicht nur den relativen, makroskopisch beobachtbaren katalytischen Aktivitäten verschiedener Metalle (elektronischer Faktor) oder verschiedener kristallographischer Flächen (geometrischer Faktor) Rechnung tragen muß, sie sollte auch gleichzeitig in der Lage sein, verschiedene mikroskopische Adsorptionszustände an ein und der selben Oberfläche und die entsprechenden Bindungsverhältnisse zu erklären. Dabei müssen sich die Einflüsse der Adsorption auf den Festkörper und auf das Adsorpt beschreiben lassen.
Aus dieser Aufstellung wird klar, daß man sich dem Problem, ausgehend von verschiedenen Seiten und Standpunkten, nähern kann. Als wesentliche Antipoden sind auf der einen Seite die Bändertheorie, als einer eher "delokalisierten" Beschreibung und die Methoden der Molekülphysik als "lokalisierter" Behandlung auf der anderen Seite zu nennen.

Beide Seiten haben naturgemäß Schwächen. Im ersten Fall führt die Symmetrieerniedrigung an der Oberfläche eines Kristalls zu relativ komplexen Problemen in der mathematischen Behandlung /62/, besonders dann, wenn die Oberfläche nicht gleichmäßig mit Adsorpt belegt ist. Im Fall molekülphysikalischer Behandlung geht man von lokalisierten Basisfunktionen aus, was nicht immer gerechtfertigt sein kann.
Um einen allgemeinen Einblick in die elektronische Struktur von Oberflächen- und Adsorbatzuständen zu gewinnen und aus Gründen der

historischen Priorität, sollen zunächst Aspekte der Bändertheorie erläutert werden. Die weiteren Abschnitte sind dann solchen Bereichen der Adsoprtionstheorie gewidmet, die man mit molekülphysikalischen Verfahren bearbeiten kann.
Dabei steht die Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens im Vordergrund, welches sich zur Beschreibung spezieller Adsorbate und klassischer Moleküle eignet.

II.2 Bändertheorie von Adsorptions- und Oberflächenzuständen

Die Bändertheorie ist ein Spezialfall der HARTREE-FOCK-Theorie, wobei sich die Elektronen in einem effektiven Potential bewegen. Der Translationssymmetrie des Kristalls wird formal durch die Einführung cyclischer Randbedingungen Rechnung getragen. Die Ein-Elektronen Wellenfunktionen, die diesen Randbedingungen gehorchen, sind die BLOCH-Funktionen. Das zugehörige Eigenwertspektrum gruppiert sich in Bändern, die durch Energielücken getrennt sind, in denen keine Zustände auftreten. Wird die Translationssymmetrie des Kristalls durch eine begrenzende Ebene (Oberfläche) unterbrochen, so bedeutet dies die Notwendigkeit der Einführung neuer Randbedingungen. Als Folge davon können neue Zustände in den verbotenen Zonen zwischen den Bändern liegen, deren Amplitude sowohl ins Volumen hinein als auch zum Vakuum hin exponentiell abnimmt. Diese Zustände werden als Oberflächenzustände bezeichnet /63-68/. Wie HEINE /71/ später zeigte, ist ein elektronischer Zustand dann und nur dann ein Oberflächenzustand, wenn seine Energie außerhalb der Volumenbänder liegt.
Die ersten Vorhersagen solcher Zustände geht auf TAMM /72/ und SHOCKLEY /73/ zurück, die zeigten, daß entweder durch Annahme eines

Potentialwalls an der Oberfläche (TAMM) bei konstantem Potential im Volumen und im Vakuum oder durch ein periodisches Kristallpotential (SHOCKLEY) und konstantes Vakuumpotential Oberflächenzustände entstehen können. Detaillierte Studien mittels KRONIG-PENNEY-Modellen /74/ folgten. Initiiert durch die Arbeiten von GOODWIN /176/ und ARTMANN /177/ hat in diesem Zusammenhang die tight-binding-Methode die stärkste Verbreitung gefunden. Wie in der HÜCKEL-Theorie für Moleküle wird das Diagonalelement des Hamilton-Operators durch eine Konstante α und das Nichtdiagonalelement für benachbarte Zentren durch β ersetzt. Alle anderen Wechselwirkungen verschwinden. Die ersten Anwendungen bezogen sich auf lineare Ketten, wurden aber bald auf dreidimensionale Kristalle ausgedehnt, wobei die Oberfläche entweder völlig belegt oder vollkommen unbelegt war, um die Translationssymmetrie parallel zur Oberfläche zu erhalten. Die dazu notwendigen mathematischen Grundlagen, wie WANNIER- und GREEN'sche Funktion wurden aus den Arbeiten von LIFSHITZ /75/, BALDOCK /76/ für Oberflächen und KOSTER und SLATER /77/ über Defekte in Kristallen übernommen.
Mit diesen Hilfsmitteln untersuchten KOUTECKY /78-82/ und GRIMLEY /83/ unabhängig voneinander das Problem der Wechselwirkung eines Atoms mit einem dreidimensionalen Kristall. Die allgemeine Behandlung führt zur Ausbildung energetisch separierter Zustände, die dem Adsorbat zuzuordnen sind. Liegt ein solcher Zustand weit außerhalb des Volumenbandes, was laut KOUTECKY /82/ in vielen Fällen auftritt, so ist dieser Zustand so stark lokalisiert, daß die Ergebnisse, die man für die Wechselwirkung zwischen einem halbunendlichen Kristall und einem Atom erhält, nicht signifikant von der Lösung abweichen, die man bei Berücksichtigung nur eines Oberflächenatoms und eines Adsorpt-atoms erhält.
KOUTECKY /82/ zeigt, daß diese Ergebnisse keine Artefakte des tight-binding-Verfahrens sind, sondern auch mit anderen Verfahren erhalten

werden. Neben den reinen Adsorbens-Adsorpt-Wechselwirkungen spielen auch andere Wechselwirkungs-Mechanismen eine wichtige Rolle im Adsorptionsprozeß, z.B. Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkungen.

KOUTECKY /82/ behandelte erstmalig die Wechselwirkung zweier Atome auf einem halbunendlichen Kristall und kommt zu dem Schluß, daß beträchtliche Wechselwirkungen immer dann zu erwarten sind, wenn die Energie des neuen Adsorptionszustandes in der Nähe der Volumen- oder Oberflächenzustandsbänder liegt.

Weiterführende Arbeiten von GRIMLEY /83-87/, GOMER /88-90/ und SCHRIEFFER /91/ analysieren die Adsorpt-Adsorpt-Wechselwirkung hinsichtlich der wesentlichen energetischen Beiträge und zeigen, daß auch bei starker Abschirmung der direkten Dipol-Dipol-Wechselwirkung adsorbierter Teilchen, die indirekte Wechselwirkung über die Polarisation der Metallzustände eine entscheidende Rolle bezüglich der Lage des Adsorptionszustandes spielt.

Neben diesen allgemeinen Resultaten liegt bis heute nur sehr wenig numerisches Material sowohl zur Berechnung reiner Oberflächen als auch zu speziellen Adsorbatsystemen vor. In allerjüngster Zeit wurden Pseudopotentialmethoden zur Berechnung herangezogen, wobei das Problem jedoch nicht als Einheit gelöst wurde, sondern zwei, allerdings selbstkonsistente, Teillösungen für Volumen und Oberfläche an der Trennfläche angepaßt wurden /92-94/. Die Ergebnisse, die für Halbleiterkristalle vorliegen stimmen halbquantitativ mit dem Experiment überein.

Um zusammen mit diesem Überblick über die Aktivitäten im Bereich der Bändertheorie, einen formalen Eindruck von Ergebnissen der Grenzflächentheorie zu vermitteln, folgt an dieser Stelle eine kurze formale

Darstellung, die es gestattet, die im späteren Verlauf der Arbeit gewonnenen speziellen Ergebnisse allgemein einzuordnen.
Die gewählte Darstellung lehnt sich eng an eine Arbeit von NEWNS /95/ an, der basierend auf Überlegungen von ANDERSON /96/ an Kristalldefekten zu einer einfachen, eleganten Formulierung von Adsorptionsphänomenen kommt, die zu den gleichen prinzipiellen Ergebnissen führt, wie sie in den früheren Arbeiten erhalten wurden.

II.2.1 Das ANDERSON-NEWNS-Modell /95-96/

Im folgenden betrachten wir der Einfachheit halber die Adsorption eines wasserstoffähnlichen Atoms an einer Metalloberfläche.
Der Basissatz des Gesamtsystems besteht aus den Metallzuständen $|k\rangle$ und einer einzelnen Adsorptfunktion $|a\rangle$. Der Hamilton-Operator für Elektronen mit Spin σ im Adsorbat lautet:

$$H^{\sigma} = H^{o} + V^{\sigma} \qquad (1)$$

wobei H^{o} den ungestörten Operator des Adsorbens und V^{σ} die durch das Adsorpt verursachte Störung symbolisiert. Der Einfachheit halber wird angenommen, daß $|k\rangle$ und $|a\rangle$ einem gemeinsamen orthonormalen Satz angehören.

$$\langle k|a\rangle = 0 \quad , \quad \langle k|k\rangle = \delta_{kk'} \qquad (2)$$

Wobei gelten soll:

$$H^{o}|k\rangle = E_k|k\rangle \qquad (3)$$

Die Darstellung des Hamilton-Operators in dieser Basis führt zu folgenden Elementen:

$$\begin{aligned} H_{kk'} &= E_k \delta_{kk'} \\ H_{ak} &= V_{ak} \\ H_{ka} &= V_{ka} \\ H^{\sigma}_{aa} &= E_a + V_{im} + \langle n_{-\sigma}\rangle U_{eff} = E_{a\sigma} \end{aligned} \qquad (4)$$

V_{ak} beschreibt die Elektron-Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorpt ("hopping") und wird als spin-unabhängig betrachtet. Das Matrixelement H^{σ}_{aa} wird nach ANDERSON /96/ in drei Anteile zerlegt. Der erste Term entspricht dem ungestörten Adsorbens-Zustand, der letzte der Coulombwechselwirkung am Adsorpt, wobei $\langle n_{\sigma}\rangle$ dem Erwartungswert der Elektronenpopulation (mit entgegengesetztem Spin) an dieser Stelle zugeordnet wird.
V_{im} berücksichtigt das Auftreten von attraktiven Bild-Ladungen im Metall beim Annähern einer Elektronenverteilung von außen.
Die weitere Ausformulierung der Theorie geschieht sinnvollerweise im GREEN's-Operatoren-Formalismus. Definition, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten solcher Operatoren sind in Darstellungen der Vielteilchen-Theorie zu finden (s. /971/).

Es gilf:

$$G = \frac{1}{E - H^{\sigma} - i\eta} \qquad (5\,a)$$

η = infinitesimale Größe (positiv)

oder

$$G = \frac{1}{E - H^{o} - V^{\sigma} - i\eta} \qquad (5\,b)$$

In der Basis der orthonormierten Funktionen $\{|k\rangle, |a\rangle\} = q$ erhält man eine Diagonalmatrix $G_{hh'}$ von der Form:

$$\sum_{q'} G^{\sigma}_{qq'} (E - H^{\sigma} - i\eta)_{q''q'} = \delta_{qq''} \qquad (6)$$

Berücksichtigt man, daß jeder GREEN's Operator der Form (5) umgeformt werden kann zu: /97/

$$G = G^{o} + G^{o} V G \qquad (7)$$

so ergibt sich aus (7):

$$G^{\sigma}_{kk'} = G^{o}_{k} \delta_{kk'} + G^{o}_{k} V_{ka} G^{\sigma}_{aa} V_{ak'} G^{o}_{k'} \qquad (8)$$

wobei:

$$G^{o}_{k} = \frac{1}{E - E_k - i\eta} = \langle k | G^{o} | k \rangle \qquad (9)$$

und:

$$G^{\sigma}_{aa} = \frac{1}{E - H^{\sigma}_{aa} - \sum_{k} G^{o}_{k} |V_{ak}|^2} \qquad (10)$$

Der letzte Term im Nenner von (10) kann in Real- und Imaginärteil aufgespalten werden:

$$G^{\sigma}_{aa} = \frac{1}{E - H^{\sigma}_{aa} - \Lambda - i\Delta} \qquad (11)$$

wobei:

$$\Delta(E) = \pi \sum_{k} |V_{ak}|^2 \, \delta(E - E_k) \qquad (12)$$

und:

$$\Lambda(E) = P \sum_{k} \frac{|V_{ak}|^2}{E - E_k} = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta(E')\,dE'}{E - E'} \qquad (13)$$

P: CAUSHY'scher Hauptwert

An dieser Stelle kann die Verknüpfung der GREEN'schen Funktion mit der Zustandsdichte

$$\rho(E) = \sum_{m} (E - E_m) \qquad (14)$$

erfolgen, wenn man bedenkt, daß:

$$\rho(E) = \frac{1}{\pi} \mathrm{Im} \{\mathrm{Sp}\, G\} \qquad (15)$$

Im: Imaginärteil, Sp: Spur

ist. Vergleicht man (12) mit (14) und (15), so ergibt sich:

$$\rho^{\sigma}_{a}(E) = \frac{1}{\pi} \mathrm{Im}\{G^{\sigma}_{aa}\} = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(E - E_{a\sigma} - \Lambda)^2 + \Delta^2} \qquad (16)$$

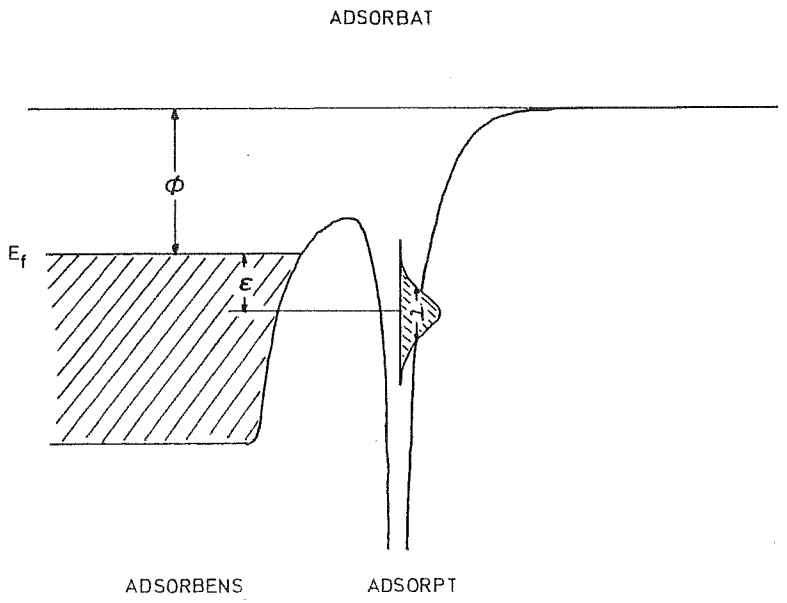


Abbildung 1 : Schematische Darstellung des Potentialverlaufs in der Adsorbatphase
ε : Lage des Adsorptzustands relativ zur FERMI-Kante E_f
Φ : Austrittsarbeit

Vernachlässigt man die Energieabhängigkeit von Λ und Δ, so ergibt sich eine LORENTS-Verteilung um $H_{aa}^{\sigma}+\Lambda$ mit einer Halbwertsbreite von Δ, die über die Unschärfe-Relation mit einer Lebensdauer τ verknüpft ist.
Physikalisch heißt das, daß bei Annäherung eines Atoms an ein Metall der ursprüngliche scharfe Zustand $|a\rangle$ durch die Möglichkeit des Elektronenübergangs zwischen Adsorbens und Adsorbat verbreitert wird.
Zur Veranschaulichung der Situation siehe Abbildung 1.

Im allgemeinen kann die Energieabhängigkeit nicht vernachlässigt werden, und die Zustandsdichte am Ort des Adsorpts muß durch Gleichung (16) beschrieben werden. Daher muß eine Analyse dieser Gleichung erfolgen. Außerhalb des Bereiches der Zustände $|k\rangle$ ist $\Delta=0$. Die Pole von Gleichung (16) sind dann durch die Bedingung:

$$E - H_{aa}^{\sigma} - \Lambda(E) = 0 \qquad (17)$$

bestimmt, also durch die Schnittpunkte von $E-H_{aa}^{\sigma}$ und $\Lambda(E)$. In Fig. 2 sind verschiedene Fälle dargestellt. Die Funktionsverläufe wurden aus einem tight-binding Ansatz für eine lineare Kette mit Adatom erhalten, wobei in Abb. 2 b die Wechselwirkung zwischen Kette und Adatom dreimal so groß ist wie in Abb. 2 a. Im Falle schwacher Wechselwirkung (Physisorption) ergibt sich ein Zustand oberhalb oder unterhalb des Bandes, während durch starke Wechselwirkung zwei Zustände oberhalb und unterhalb des Bandes erzeugt werden, die praktisch der Aufspaltung in bindenden und antibindenden Zustand bei der Bildung eines Moleküls entsprechen.
Betrachtet man Gleichung (16) für $\Delta \neq 0$, also im Bereich der Bänder, so wird dort die Lösung charakterisiert durch:

$$[E - H_{aa}^{\sigma} - \Lambda(E)]^2 + \Delta^2(E) = 0 \qquad (18)$$

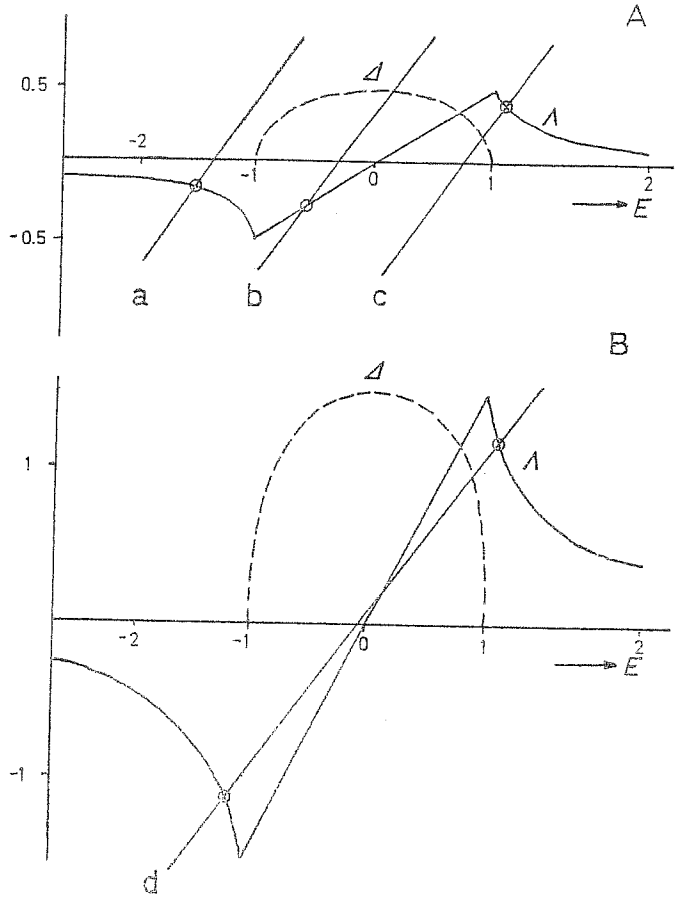


Abbildung 2: Darstellung von Λ und Δ als Funktion der Energie
A: Schwache Wechselwirkung
B: Starke Wechselwirkung
Die Wurzeln von Gleicung (17) sind für verschiedene Adsorptzustandsenergien durch Kreise gekennzeichnet

Die zugehörigen Zustände werden als virtuelle Zustände bezeichnet, da sie zu komplexen Energien gehören und endliche Halbwertsbreiten besitzen. Diese Ergebnisse stimmen völlig mit Resultaten älterer Überlegungen überein. Neben den Zustandsenergien ist die Differenzzustandsdichte eine experimentell interessante Größe, die sich ergibt als:

$$\Delta\rho^{\sigma} = \rho^{\sigma} - \rho_m^{o}(E) = \frac{1}{\pi}\frac{\partial}{\partial E}\,\mathrm{Im}\{\ln[E - E_{a\sigma} - \Lambda(E) - i\Delta(E)]\} \qquad (19)$$

$\Delta\rho^{\sigma}$ ist damit proportional zur Phase des Arguments des natürlichen Logarithmus in (19). Je nachdem ob die Lösungen von (17) im negativen oder positiven Bereich von $\Lambda(E)$ liegen, ist die Phase des Arguments groß oder klein, trägt also große oder kleine Werte bei. Dies führt zur Ausbildung von Resonanzen und Antiresonanzen in $\Delta\rho^{\sigma}$. Ausgehend von den beiden Zustandsdichten ρ^{σ} und ρ_m^{o} läßt sich die Adsorptionsenergie ϑE bestimmen:

$$\vartheta E = \{\sum_{\sigma}\int_{-\infty}^{E_f} E\,\rho^{\sigma}\,dE - V_{im}\} - \{\sum_{\sigma}\int_{-\infty}^{E_f^{o}} E\,\rho_m^{o}(E)\,dE - E_a\}$$

$$- U\langle n_{\sigma}\rangle\langle n_{-\sigma}\rangle \qquad (20)$$

E_f : Fermi-Energie des Adsorbats
E_f^{o} : Fermi-Energie des Adsorbens

Berücksichtigt man die Ladungserhaltung, so folgt:

$$\vartheta E = \sum_{\sigma}\int_{-\infty}^{E_f} (E - E_f)\;\rho^{\sigma}\,dE + E_f - E_a - U\langle n_{\sigma}\rangle\langle n_{-\sigma}\rangle - V_{im} \qquad (21)$$

Die alle behandelten Größen bestimmende Funktion ist Δ , die sich jedoch leider nicht direkt berechnen läßt. Zur näherungsweisen Bestimmung hat man ein sogenanntes Gruppenorbitalkonzept eingeführt, wobei die Metallzustände durch eine Linearkombination von Atomorbitalen auf einer beschränkten Anzahl von Zentren des Gitters angenähert werden /102,91/. Die "hopping-"Matrixelemente lassen sich dann geometrieabhängig berechnen und man erhält ein abgeschätztes Δ . Für eine Reihe von Übergangsmetallelementen liegen solche Rechnungen vor /98-101/.

II.2.2 Ausweitung des NEWNS-ANDERSON-Modells /103/

Das beschriebene Modell der Chemisorption - man könnte es auch als Einband-Modell bezeichnen - zeichnet sich durch große Einfachheit und Überschaubarkeit aus; es hat aber auch den Nachteil, die Überlappung zwischen Adsorpt und Adsorbens zu vernachlässigen und einen sehr beschränkten Basissatz zu verwenden. PENN /103/ und andere haben daher versucht, dieses Modell in einer vollständigen Basis (Mehr-Band-Modell) zu formulieren. Ohne auf die Details der Rechnungen einzugehen, sollen doch einige wesentliche Resultate dem NEWNS-ANDERSON-Verfahren gegenübergestellt werden.

Ausgehend von der neuen GREEN'schen Funktion /104,105/

$$G' = \frac{1}{E(1+S-H^{\sigma})} \quad , \quad S = \langle k|a\rangle \qquad (22)$$

erhält man nach Einführung eines vollständigen Basissatzes $\{k,a\}$ eine Matrixdarstellung des GREEN-Operators von ähnlicher Form wie (10):

$$G_{kk'} = G^{o}_{k}\delta_{kk'} + \frac{G^{o}_{k} V^{\sigma}_{ka} V^{\sigma}_{ak'} G^{o}_{k'}}{E - H^{\sigma}_{aa} - \sum_{k} |V'^{\sigma}_{ak}|^2 G^{o}_{k}} \qquad (23)$$

mit:

$$V'^{\sigma}_{ak} = \langle a|H^{\sigma} - E|k\rangle = V^{\sigma}_{ak} + (E_k - E)\langle a|k\rangle \qquad (24)$$

PENN konnte zeigen, daß man das gleiche Ergebnis erhält, wenn man im alten Formalismus ein zusätzliches Matrixelement /103,106/

$$V_{kk'} \equiv \frac{V_{ka} V_{ak}}{V_{aa}} \qquad (25)$$

einführt.
Damit wird $G^{\sigma}_{kk'}$ zu:

$$G^{\sigma}_{kk'} = G^{o}_{k}\delta_{kk'} + \frac{G^{o}_{k}\langle k|a\rangle\langle a|k'\rangle G^{o}_{k'}}{1/\bar{V}^{\sigma} - \hat{\Lambda}(E) - i\hat{\Delta}(E)}$$

$$\bar{V}^{\sigma} = V^{\sigma}_{aa} \quad ; \quad V^{\sigma}_{ka} = \bar{V}^{\sigma}\langle k|a\rangle \qquad (26)$$

Eine zu Figur 2 analoge Darstellung findet sich in Figur 3. Wegen der vollständigen Basis treten natürlich jetzt mehrere Bänder auf, im besonderen ein Band unbesetzter Continuumzustände. Je nach Lage von $\bar{V}^{\sigma}$ kommt es zur Ausbildung von lokalisierten Zuständen in der Band-

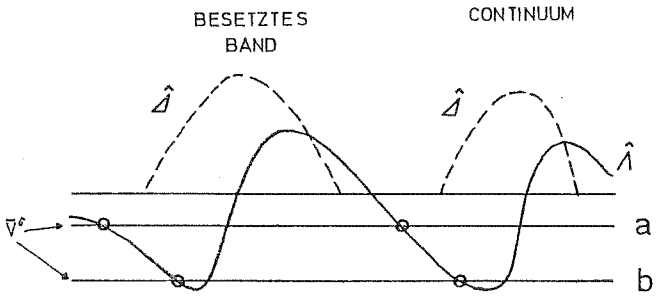


Abbildung 3: Darstellung von $\hat{\Lambda}$ und $\hat{\Delta}$ als Funktion der Energie
Die Lage der lokalisierten Zustände ist für verschieden starke Wechselwirkung durch Kreise gekennzeichnet

lücke und Resonanzen in den Bändern. Wichtig ist, zu bemerken, daß es in diesem Modell, nur durch die Anwesenheit des zweiten Bandes (Deformation von $\hat{\Lambda}$) zu weiteren Schnittpunkten mit $\hat{\Lambda}$, und somit zu antibindenden Resonanzen und Zuständen kommt.
Die Ergebnisse, die das NEWNS-ANDERSON-Verfahren liefert, werden also auch in allgemeinerer Form von Basis- und überlappungserweiterten Verfahren reproduziert.
Um allerdings zu numerischen Werten zu gelangen, die sich quantitativ mit dem Experiment vergleichen lassen, muß eine sinnvolle Beschreibung von Adsorbens $|k\rangle$- und Adsorptzuständen $|a\rangle$ erfolgen /106/.

II.3 Molekülphysikalische Aspekte

Die Resultate der Arbeiten von KOUTECKY /82/ und später von NEWNS /75/ zeigen eindeutig, daß in vielen Fällen die Adsorption zur Ausbildung von Zustandsdiagrammen führt, die konzeptionell völlig mit Ergebnissen aus dem Bereich der Molekülphysik übereinstimmen. Zudem sind diese Zustände, wie bereits erwähnt stark lokalisiert, so-daß die Betrachtung einiger weniger Metallatome zusammen mit dem Adsorbat qualitativ zum gleichen Ergebnis führen, die man bei Berücksichtigung des gesamten Adsorbens erhält.
Neuere Arbeiten von GRIMLEY /61/ und BELL und MADHUKAR /107/ unterstreichen die Möglichkeit mit einer WANNIER-ähnlichen lokalen Metallbasis zu einer Begrenzung des Problems auf das Adsorpt und die direkt mit dem Adsorpt wechselwirkenden Metallzentren (Cluster) zu kommen. Durch Transformation in die WANNIER-Darstellung bleibt natürlich die Ankopplung des Clusters an das übrige Metall erhalten.

Es liegt nahe, sich mit dem Ausmaß der Wechselwirkung zwischen Cluster und übrigem Festkörper, sofern sie von Wichtigkeit für die Adsorption sind, zu beschäftigen.
BLYHOLDER und COULSON /108/ untersuchten diese Problematik an Hand von HÜCKEL und SCF-LCAO-Verfahren an ein- und zweidimensionalen Gebilden, indem sie die Lösungen des endlichen und halbunendlichen Problems verglichen.
Zusammenfassend kamen sie zu dem Ergebnis, daß eine kleine Anzahl von linear angeordneten Atomen zum gleichen Ergebnis führt, wie die Lösung der halbunendlichen Kette. Unabhängig von diesen Plausibilitätsbetrachtungen zur Rechtfertigung einer entkoppelten Beschreibung eines herausprojezierten Clusters existiert in der Literatur eine Fülle an Arbeiten, die mehr oder weniger intuitiv von diesen Anschauungen ausgehen. Die frühesten bemerkenswerten Beiträge gehen auf SHERMAN, SUN und EYRING (1932-1944) /109,110/ zur dissoziativen Adsorption von Wasserstoff auf Nickel oder Kohlenstoff zurück. Diese Autoren berechneten aus der Wechselwirkung zwischen einem H_2 und einem Ni_2-Molekül die Aktivierungsenergie für die Adsorption zu etwa 24 kcal/Mol im Vergleich zum experimentellen Wert von 4.6 kcal/mol. Zu einer wesentlich besseren Übereinstimmung mit dem Experiment kommen ELEY /111/ und STEVENSON /112/ durch die Anwendung von PAULING's Gleichung /113/ zur Bestimmung der kovalenten Birdungsenergie. Ein anderes Adsorptionsmodell wurde von verschiedenen Autoren /114-116/ vorgeschlagen, basierend auf MULLIKENs /117/ charge-transfer-Komplex Theorie.
1964 berichtet BLYHOLDER /118/ von einer HMO-Berechnung eines Metall-Kohlenmonoxid-Systems, die es erlaubt, Verschiebungen in der CO-Streckfrequenz in Infrarotspektren von freien und adsorbierten Kohlenmonoxid zu korrelieren. LAFERQUE, ROUSSEAU, IMELIK /119/

und DUNKEN /120-122/ führten etwa zur gleichen Zeit ähnliche Rechnungen an adsorbiertem Äthylen, CO, HCN aus, wobei bereits der Einfluß unterschiedlicher Adsorptionsgeometrien berücksichtigt wurde.
Nachdem man festgestellt hatte, daß einfache Näherungsmethoden, wie HMO oder ähnliche beträchtliche Einblicke in die Bindungsverhältnisse solcher Cluster zulassen, sind in den letzten Jahren nahezu alle in der numerischen Quantenchemie entwickelten Verfahren wie EHT, CNDO, ab-initio und $X\alpha$-SW /123/ auf derartige Systeme angewendet worden. Dabei hat sich gezeigt, daß man Ergebnisse erhalten kann, die einen sinnvollen halbquantitativen Vergleich mit dem Experiment zulassen. Natürlicherweise sind noch eine Reihe von prinzipiellen Fragen offen, etwa, wie groß man einen Metallcluster zu wählen hat, damit neben den lokalisierten Zuständen auch delokalisierte Wechselwirkungen erfaßt werden können.
Trotz dieser Fragen sind Berechnungen an Clustern aber besonders dann von großem Wert, wenn man sich für Tendenzen in einer Serie von Systemen interessiert und nicht absolute Aussagen über ein einziges System zu machen beabsichtigt.

II.3.1 Zur Wahl des MO-Verfahrens

Die bisher auf Adsorptionsprobleme angewendeten molekültheoretischen Verfahren lassen sich im wesentlichen zwei Grundtypen zuordnen. Auf der einen Seite die sogenannten SCF-HF-LCAO-Verfahren /124-129/ in verschiedenen Näherungen und auf der anderen Seite das SCF-$X\alpha$-SW-Verfahren /130/.

Beide Gruppen führen zur näherungsweisen Lösung der HARTREE-FOCK Gleichungen durch Iteration bis zur Selbstkonsistenz. Ihre Unterschiede beruhen auf einer verschiedenartigen Analyse der physikalischen Natur des selbstkonsistenten Feldes:
Das auf ein Elektron wirkende selbstkonsistente Potential setzt sich aus Coulomb- und Austauschanteil zusammen, wobei der Austauschanteil die im Coulombanteil eingeschlossene Selbstwechselwirkung korrigieren und dem PAULI-Prinzip Rechnung tragen muß. Das $X\alpha$-Austauschpotential berücksichtigt diese Effekte im Sinne eines lokalen Potentials; das HARTREE-FOCK-Austausch-Potential ist im Gegensatz dazu nicht lokal.
Daraus folgt eine unterschiedliche Definition der Energieeigenwerte im $X\alpha$-Verfahren. Während die Einelektronenenergien im HARTREE-FOCK-Verfahren über KOOPMANS-Theorem die Bedeutung von Ionisierungsenergien erhalten, ist im Rahmen des $X\alpha$-Verfahrens eine solch einfache Definition nicht möglich, da sich die Orbitalenergien als partielle Ableitungen der Gesamtenergie nach der Besetzungszahl ergeben.

$$-I_i = \varepsilon_i^{HF}$$

$$\frac{\partial E_{X\alpha}}{\partial n_i} = \varepsilon_i^{X\alpha} \qquad (27)$$

Erst durch die Einführung des sogenannten "transition-state"-Konzepts, gelang es SLATER /131,132/ eine ähnlich einfache Beziehung zu den Ionisationspotentialen wie beim HARTREE-FOCK-Verfahren herzustellen:

$$-I_i = \varepsilon_i^{t} + \underbrace{\frac{\partial^3 E_t}{\partial q_i^3}}_{\text{klein}} \qquad (28)$$

Trotz der teilweise ausgezeichneten numerischen Ergebnisse, die man bei der Anwendung des $X\alpha$-SW-Verfahrens durch Ersetzen des wahren Potentials durch ein Pseudopotential, das sogenannte "muffin-tin"-Potential /133-135/ auf Atome und Festkörper gewonnen hat, im besonderen, wenn man an die Berechnung spektroskopischer Konstanten denkt, gibt es prinzipielle Schwierigkeiten. Die schwerwiegensten Nachteile scheinen darin zu liegen, daß eine Gesamtwellenfunktion nicht streng definiert ist, und man außer der Gesamtenergie nur Größen berechnen kann, die durch Einteilchen-Operatoren repräsentiert werden. Hinzu kommen Schwierigkeiten bei der Beschreibung solcher Cluster und Moleküle, die in ihrer Gesamtform stark von der Kugelgestalt abweichen. Dies dürfte allerdings mehr an der Einführung des sogenannten "muffin-tin"-Potentials liegen, als am Verfahren selbst.

Da im Rahmen dieser Arbeit besonderer Wert auf den Vergleich zwischen Molekül und Festkörper gelegt wird, ist es unter diesem Aspekt sinnvoll, auf HARTREE-FOCK-LCAO-Verfahren zurückzugreifen.
In Anbetracht der Größe der zur Diskussion stehenden Systeme ist eine Behandlung im Rahmen von ab-initio-Verfahren ausgeschlossen, d.h. man ist auf ein semi-empirisches Verfahren angewiesen. Dabei bietet sich einerseits HOFFMANN's Extended HÜCKEL-Methode, andererseits die verschiedenen NDO-Verfahren an. Wegen der großen Bedeutung der Ladungsdichten für die Interpretationen der gewonnenen Ergebnisse, sollte die Elektron-Wechselwirkung explizit berücksichtigt werden und das Verfahren zur Selbstkonsistenz gebracht werden. Man muß daher über das EHT-Verfahren hinausgehen. Das einfachste der NDO-Verfahren, das im Einklang mit diesen Forderungen steht, ist die CNDO-Näherung /48-52/. Seit der grundlegenden Arbeit von POPLE, SANTRY und SEGAL /49/ ist dieses Verfahren in ungezählten Arbeiten

auf organisch-chemische Probleme unter den verschiedensten Aspekten angewendet worden /52/. In den meisten Arbeiten werden jedoch Moleküle untersucht, die aus Atomen der ersten und zweiten Periode bestehen.

Der Vorschlag, das CNDO-Verfahren auf höhere Perioden auszuweiten, stammt von SANTRY und SEGAL 1967 /136/. In dieser Arbeit wurden bereits Berechnungen für Moleküle mit Atomen der dritten Periode durchgeführt. Der abgeleitete FOCK-Operator berücksichtigt bereits einen Satz von d-Funktionen. Zur gleichen Zeit veröffentlichten SICHEL und WHITEHEAD /137-138/ einige Arbeiten über Verbindungen der Hauptgruppenelemente der ersten vier Perioden, wobei eine vom POPLE'schen Verfahren abweichende Parametrisierung verwendet wurde. HASE und SCHWEIG /139/ zeigten später, daß man im ursprünglichen Parametrisierungsschema zu vergleichbaren Ergebnissen kommen kann.
1971 formulierte BAETZOLD /127-128/ ausgehend von Ansätzen von SANTRY und SEGAL /136/ eine Ausweitung des CNDO-Formalismus auf Übergangselemente unter Benutzung eines zusammengefaßten sp- und eines separierten d-Funktionensatzes. Das heißt, BAETZOLD verwendete gleiche Radialanteile für s- und p-Elektronen aber davon unterschiedene für d-Elektronen. Eine ähnliche Behandlung erfolgte zur gleichen Zeit durch CLACK, HUSH und YANDLE /140/ jedoch unter Vernachlässigung wesentlicher Teile des FOCK-Operators und unter Verwendung anderer Ausdrücke zur Berechnung atomarer Parameter.

In den letzten Jahren haben eine Reihe von Autoren ausgehend von den zitierten Arbeiten Untersuchungen an einkernigen Übergangsmetallverbindungen und Metallclustern publiziert, die im Zusammenhang mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit diskutiert werden /141-145/.
Die meisten numerischen Verfahren führen besonders im Zusammenhang mit organometallischen Komplexverbindungen, zu großen negativen

Ladungen auf dem Metallatom. Bei Karbonylen ergeben sich, etwa bei /145/ $Fe(CO)_5$ und $Ni(CO)_4$ Ladungen von -1,2 - -1,5 Elektronen. Dies wird plausibel, wenn man bedenkt, daß ein im oben angesprochenen Sinn zusammengefaßter sp-Basissatz eine Gleichbehandlung besetzter und unbesetzter Funktionen bedeutet. Man kann durch Parametrisierung diese Effekte unter Umständen ausgleichen, kommt dann aber nicht mehr zu sinnvollen Eigenwertspektren. Die einfachste Erweiterung, die dem Verfahren die notwendige Flexibilität verleiht ist daher die Entkopplung der s und p Orbitale und es zeigt sich bei den Anwendungen, daß der gewünschte Effekt in der Tat erreicht wird.

II.3.2 Ein erweitertes CNDO-Verfahren

Um die vorgeschlagene Erweiterung verständlich zu machen und in Anbetracht der unterschiedlichen Näherungen, die in den bisherigen Untersuchungen für verschiedene Anteile des FOCK-Operators benutzt werden, muß zunächst eine detaillierte Darstellung der zur Erweiterung des CNDO-Formalismus zur Verfügung stehenden Möglichkeiten erfolgen.

II.3.2.1 Matrixelemente des FOCK-Operators

Ausgangspunkt sind die HARTREE-FOCK-ROOTHAAN-Gleichungen /53/:

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \sum_\nu S_{\mu\nu} c_{\nu i} \varepsilon_i \qquad (29\,a)$$

mit:

ε_i = Energie des i-ten Molekülorbitals
Φ_i = ν-tes Atomorbital

$$\psi_i = \sum_\nu \Phi_\nu c_{\nu i} \quad , \quad F_{\mu\nu} = G_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}$$

$$H_{\mu\nu} = \int \Phi_\mu^+ \left[-\tfrac{1}{2}\Delta - \sum_A V_A(r)\right] \Phi_\nu \, d\tau$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}\left[\langle\mu\nu|\frac{1}{r_{12}}|\lambda\sigma\rangle - \frac{1}{2}\langle\mu\sigma|\frac{1}{r_{12}}|\nu\lambda\rangle\right]$$

$$S_{\mu\nu} = \int \Phi_\mu^+ \Phi_\nu \, d\tau \qquad P_{\lambda\sigma} = 2\sum_i c_{i\lambda}^+ c_{i\sigma}$$

$$\langle\mu\nu|\frac{1}{r_{12}}|\lambda\sigma\rangle = \iint \Phi_\mu^+(1)\,\Phi_\nu^+(1)\,\frac{1}{r_{12}}\,\Phi_\lambda(2)\,\Phi_\sigma(2)\,d\tau_1 d\tau_2$$

Als Radialanteile zur Beschreibung der Orbitale wählt man knotenfreie SLATER-Orbitale

$$\chi_a(r) = N_a r^{n_a - 1} \exp(-\xi_a r) \qquad (29\,b)$$

Die Energieeigenwerte werden als Wurzeln der Sekulardeterminate

$$\mathrm{Det}\,\| F_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu} \| = 0 \qquad (30)$$

gefunden. Die elektronische Energie ergibt sich als:

$$E_{el} = \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}(H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \qquad (31)$$

Die Gesamtenergie relativ zu isolierten Atomrümpfen zu

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A<B}\sum \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \qquad (32)$$

Führt man folgende Näherungen ein:

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \quad , \quad \langle\mu\nu|\frac{1}{r_{12}}|\lambda\sigma\rangle = \delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma} \qquad (33\,a)$$

und benennt:

$$\langle\mu\mu|\frac{1}{r_{12}}|\lambda\lambda\rangle = \gamma_{\mu\nu} \qquad (33\,b)$$

So erhält man die Matrixelemente des FOCK-Operators in der sogenannten ZDO-Näherung /48/:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \frac{1}{2}P_{\mu\mu}\gamma_{\mu\mu} + \sum_{\sigma\neq\mu} P_{\sigma\sigma}\gamma_{\mu\sigma} \qquad (34\,a)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{\mu\nu} \qquad (34\,b)$$

Üblicherweise formuliert man die Summe in (34a) so um, daß getrennt über die Atomzentren (z) und die am Atom zentrierten Basisfunktionen summiert wird.

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2}P_{\mu\mu}\gamma_{\mu\mu} + \sum_Z \sum_{\sigma=1} P_{\sigma\sigma}\gamma_{\mu\sigma} \qquad (35)$$

Mit der Einführung dieser Näherungen geht die notwendige Forderung der Invarianz von (34) gegenüber lokaler Koordinatentransformation verloren. Zur Wiederherstellung der Invarianzbedingung setzt POPLE für die Elektronwechselwirkungsterme $\gamma_{\mu\nu}$ einen Mittelwert an, der nur noch von der Kernladungszahl Z abhängt.
Damit geht Gleichung (34) über in:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2}P_{\mu\mu}\gamma_{\mu\mu} + P_{AA}\gamma^{AA} + \sum_{A=B} P_{BB}\gamma^{AB} \qquad (36\,a)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{\mu\nu} \qquad (36\,b)$$

wobei

$$\sum_{\sigma=1} P_{\sigma\sigma} = P_{AA} \qquad (37)$$

und angenommen wird, Φ_μ befinde sich am Zentrum A. Diese Gleichungen werden im allgemeinen bei CNDO-Rechnungen verwendet /49/.
Die Einführung einer einzigen Elektronwechselwirkung für alle Basisfunktionen führt natürlich zu einer starken Einschränkung der Freiheitsgrade eines solchen Verfahrens, da es nicht möglich ist, in differenzierter Weise der Elektronwechselwirkung für verschiedene Quantenzahlsätze $|n_i\, l_j\rangle$ Rechnung zu tragen. Es ist jedoch im Rahmen des CNDO-Verfahrens in einfacher Weise möglich, solche Effekte zu berücksichtigen,

wenn man bedenkt, daß ein konstantes γ_{AB} eine Übererfüllung der Invarianzforderung bedeutet. Die folgende gruppentheoretische Argumentation macht dies deutlich:

Die Substitutionsgruppe der Schrödingergleichung für ein Atom ist die Drehungsgruppe der Kugel, die irreduzible Darstellungen Γ_i der Dimension $2l+1$ besitzt, wenn l die Nebenquantenzahl ist /146-148/.

Die lokale Koordinatentransformation sei nun gegeben durch:

$$t_m = \sum_\mu O_{m\mu}\, \Phi_\mu \tag{38}$$

Das Elektron-Wechselwirkungsintegral wird dann zu:

$$\langle t_m t_n | \frac{1}{r_{12}} | \Phi_\lambda \Phi_\lambda \rangle = \sum_\mu O_{m\mu} O_{n\mu} \langle \Phi_\mu \Phi_\mu | \frac{1}{r_{12}} | \Phi_\lambda \Phi_\lambda \rangle \tag{39}$$

Gehört Φ_μ einer irreduziblen Darstellung Γ_i der Kugeldrehgruppe an, so existiert per Definitionem keine unitäre Transformation, die Φ_μ so transformiert, daß es zu einer anderen irreduziblen Darstellung Γ_j der gleichen Gruppe gehört. Das heißt, man kann für jede Nebenquantenzahl ein konstantes Wechselwirkungsintegral ansetzen. Berücksichtigt man diesen wichtigen zusätzlichen Freiheitsgrad, so ändern sich die Matrixelemente des FOCK-Operators. Für einen Basissatz, der s, p und d Funktionen umfaßt, lauten die entsprechenden Matrixelemente:

$$F_{ss} = H_{ss} - \frac{1}{2} P_{ss}\gamma_{ss} + P_{AA}(S)\gamma_{ss}^{AA} + P_{AA}(P)\gamma_{sp}^{AA} + P_{AA}(D)\gamma_{sd}^{AA}$$
$$+ \sum_{B\neq A} \{ P_{BB}(S)\gamma_{ss}^{AB} + P_{BB}(P)\gamma_{sp}^{AB} + P_{BB}(D)\gamma_{sd}^{AB} \} \tag{40 a}$$
$$F_{pp} = H_{pp} - \frac{1}{2} P_{pp}\gamma_{pp} + P_{AA}(S)\gamma_{ps}^{AA} + P_{AA}(P)\gamma_{pp}^{AA} + P_{AA}(D)\gamma_{pd}^{AA}$$
$$+ \sum_{B\neq A} \{ P_{BB}(S)\gamma_{ps}^{AB} + P_{BB}(P)\gamma_{pp}^{AB} + P_{BB}(D)\gamma_{pd}^{AB} \}$$

$$F_{dd} = H_{dd} + \frac{1}{2} P_{dd}\gamma_{dd} + P_{AA}(S)\gamma_{ds}^{AA} + P_{AA}(P)\gamma_{dp}^{AA} + P_{AA}(D)\gamma_{dd}^{AA}$$
$$+ \sum_{B\neq A} \{ P_{BB}(S)\gamma_{ds}^{AB} + P_{BB}(P)\gamma_{dp}^{AB} + P_{BB}(D)\gamma_{dd}^{AB} \} \tag{40 a}$$
$$F_{sp} = H_{sp} - \frac{1}{2} P_{sp}\gamma_{sp}$$
$$F_{sd} = H_{sd} - \frac{1}{2} P_{sd}\gamma_{sd} \tag{40 b}$$
$$F_{pd} = H_{pd} - \frac{1}{2} P_{pd}\gamma_{pd}$$
$$P_{BB}(D) = \sum_{\sigma=1}^{\mu_\alpha} P_{\sigma\sigma} \qquad \mu_\alpha^B : \text{d-Funktionen an B}$$

Läßt man auch noch f-Funktionen zu, so ergeben sich folgende Gleichungen:

$$F_{ss} = H_{ss} + \frac{1}{2} P_{ss}\gamma_{ss} + P_{AA}(S)\gamma_{ss}^{AA} + P_{AA}(P)\gamma_{sp}^{AA} + P_{AA}(D)\gamma_{sd}^{AA} + P_{AA}(F)\gamma_{sf}^{AA}$$
$$+ \sum_{B\neq A} \{ P_{BB}(S)\gamma_{ss}^{AB} + P_{BB}(P)\gamma_{sp}^{AB} + P_{BB}(D)\gamma_{sd}^{AB} + P_{BB}(F)\gamma_{sf}^{AB} \} \tag{41 a}$$
$$F_{pp} = H_{pp} + \frac{1}{2} P_{pp}\gamma_{pp} + P_{AA}(S)\gamma_{sp}^{AA} + P_{AA}(P)\gamma_{pp}^{AA} + P_{AA}(D)\gamma_{pd}^{AA} + P_{AA}(F)\gamma_{pf}^{AB}$$
$$+ \sum_{B\neq A} \{ P_{BB}(S)\gamma_{sp}^{AB} + P_{BB}(P)\gamma_{pp}^{AB} + P_{BB}(D)\gamma_{pd}^{AB} + P_{BB}(F)\gamma_{sf}^{AB} \}$$

$$F_{dd} = H_{dd} + \frac{1}{2}P_{dd}\gamma_{dd} + P_{AA}(S)\gamma_{ds}^{AA} + P_{AA}(P)\gamma_{dp}^{AA} + P_{AA}(D)\gamma_{dd}^{AA} + P_{AA}(F)\gamma_{df}^{AA}$$
$$+ \sum_{B\neq A}\{P_{BB}(S)\gamma_{sd}^{AB} + P_{BB}(P)\gamma_{pd}^{AB} + P_{BB}(D)\gamma_{dd}^{AB} + P_{BB}(F)\gamma_{df}^{AB}\} \quad (41\,a)$$

$$F_{ff} = H_{ff} + \frac{1}{2}P_{ff}\gamma_{ff} + P_{AA}(S)\gamma_{fs}^{AA} + P_{AA}(P)\gamma_{fp}^{AA} + P_{AA}(D)\gamma_{df}^{AA} + P_{AA}(F)\gamma_{ff}^{AA}$$
$$+ \sum_{B\neq A}\{P_{BB}(S)\gamma_{fs}^{AB} + P_{BB}(P)\gamma_{fp}^{AB} + P_{BB}(D)\gamma_{fd}^{AB} + P_{BB}(F)\gamma_{ff}^{AB}\}$$

$$F_{sp} = H_{sp} - \frac{1}{2}P_{sp}\gamma_{sp} \quad , \quad F_{pd} = H_{pd} - \frac{1}{2}P_{pd}\gamma_{pd}$$

$$F_{sd} = H_{sd} - \frac{1}{2}P_{sd}\gamma_{sd} \quad , \quad F_{pf} = H_{pf} - \frac{1}{2}P_{pf}\gamma_{pf} \quad (41\,b)$$

$$F_{sf} = H_{sf} - \frac{1}{2}P_{sf}\gamma_{sf} \quad , \quad F_{df} = H_{df} - \frac{1}{2}P_{df}\gamma_{df}$$

Für die atomaren Terme $H_{\mu\mu}$ und $H_{\mu\nu}$ können die von POPLE angeführten Näherungen beibehalten werden:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B\neq A} V_{AB}$$
$$H_{\mu\nu} = \beta^{\circ}_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (42)$$

mit:

$$U_{\mu\mu} = \langle\mu|-\frac{1}{2}\Delta - V_A|\mu\rangle$$
$$V_{AB} = \langle\mu|\frac{1}{r_{AB}}|\mu\rangle$$

Die $U_{\mu\mu}$- und V_{AB} -Terme bedürfen allerdings bei Verwendung unabhängiger s, p und d Funktionen einer detaillierteren Untersuchung, insbesondere wenn das betrachtete Molekül Übergangselemente enthält. Beide Größen hängen von der Elektronenkonfiguration ($s^i p^j d^k$) am betrachteten Atom ab.

II.3.2.1.1 Das molekulare Potential V_{AB}

POPLE und SEGAL /48/ führten für V_{AB} analog zu den π-Elektron-Verfahren /149/

$$V_{AB} = Z_B\,\gamma_{AB} \quad (43)$$

ein, um zu große "penetration"-Beiträge zu kompensieren. Es ist sinnvoll, bei dieser Näherung zu bleiben, es muß nur der Entkopplung der Basisfunktionen Rechnung getragen werden. Da $|Z_B|$ der Anzahl der Valenzelektronen auf dem Atom B entspricht, wird etwa ein s-Elektron an A einen Kernanziehungsbeitrag

$$V_{AB}(S) = i\,\gamma_{ss}^{AB} + j\,\gamma_{sp}^{AB} + k\,\gamma_{sd}^{AB} \quad (44)$$

ausgesetzt sein, wenn die Elektronenkonfiguration an B durch einen entkoppelten s, p, d-Basissatz beschrieben wird.
Analoge Ausdrücke ergeben sich für p und d Elektronen. Aus Gleichung (44) ergeben sich die Ausdrücke für die molekularen Potentiale von SANTRY und SEGEL oder BAETZOLD, wenn man die in den Arbeiten angegebenen Entkopplungsvorschriften für den atomaren Basissatz berücksichtigt. Einsetzen der speziellen Basissätze der Arbeiten von SANTRY und SEGAL /136/ oder BAETZOLD /127/ in (44) führt auf die entsprechenden Potentialausdrücke. CLACK, HUSH und YANDLE /140/

vernachlässigen das molekulare Potential völlig, obwohl dieser Term einen relativ großen Beitrag zu $H_{\mu\mu}$ liefert.

II.3.2.1.2 Das atomare Potential $U_{\mu\mu}$

POPLE kommt zu Werten für $U_{\mu\mu}$, indem er die mittleren Konfigurationsenergien $E_{av}(s^i p^j d^k)$ von Neutralatom und Ion berechnet und aus dem arithmetischen Mittel einen Ausdruck für $U_{\mu\mu}$ erhält, der sich als Summe eines MULLIKEN-Elektronegativitätsfaktors und verschiedenen Einzentren-integralen charakterisieren läßt. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, welche Konfigurationen die Grundlage für die Berechnung von $U_{\mu\mu}$ bilden sollen.

Die spektroskopisch ermittelte Grundzustandskonfiguration wird durch das energetisch niedrigste Multiplett bestimmt. Für die Übergangsmetalle der vierten Periode ist diese mit Ausnahme von Chrom und Kupfer (beide $4s^1 3d^{n-1}$, n: Anzahl der Valenzelektronen) $4s^2 3d^{n-2}$. Im Rahmen der CNDO-Näherung betrachten wir jedoch die mittleren Konfigurationsenergien relativ zum Grundzustandsmultiplett gemäß der Arbeit von ANNO und TERUYA /160/. Die tiefliegenste mittlere Konfiguration ist von Scandium bis Mangan $s^2 d^{n-2}$, von Eisen bis Kupfer jedoch $s^1 d^{n-1}$ (siehe Abbildung 4). Daraus folgt, daß man für die erstgenannten Elemente ein anderes $U_{\mu\mu}$ zu wählen hat als für die übrigen. Daher werden im folgenden verschiedene $U_{\mu\mu}$ -Terme für unterschiedliche mittlere Grundzustandskonfigurationen zusammen mit den zugrundeliegenden fiktiven Ionisationsprozessen aufgeführt.

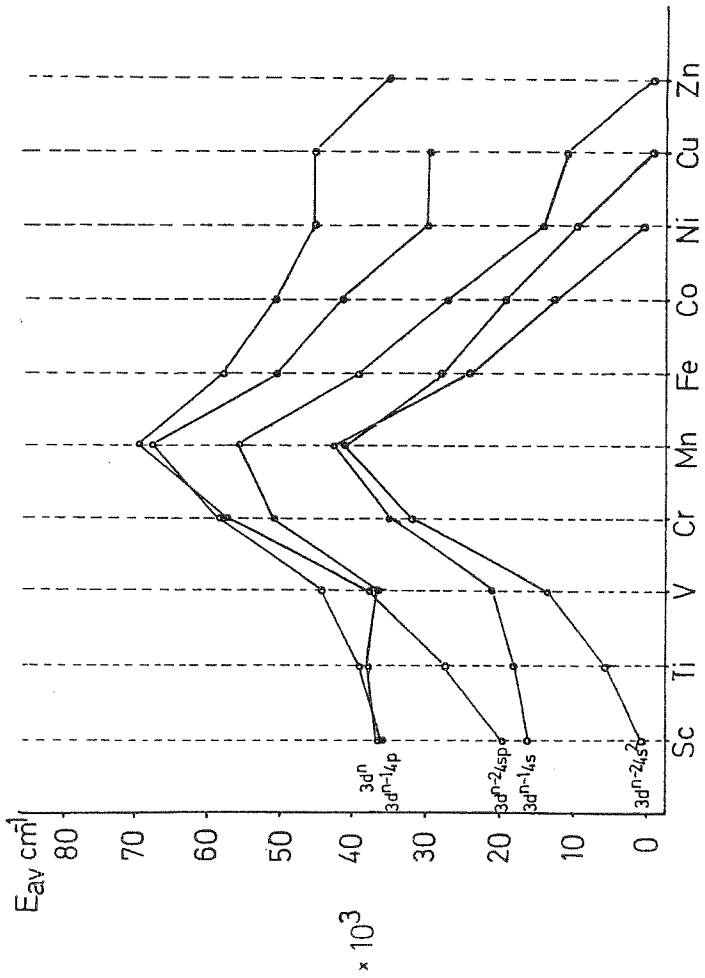


Abbildung 4: Mittlere Elektronenkonfigurationsenergien relativ zum Grundzustandsmultiplett für die Atome der ersten Übergangsmetallperiode

$s^2 d^{n-2}$

$$I_s = E(X^+, 4s3d^{n-2}) - E(X, 4s^2 3d^{n-2})$$
$$A_s = E(X, 4s^2 3d^{n-2}) - E(X^-, 4s^2 3d^{n-1})$$

$$U_{ss} = -\tfrac{1}{2}(I_s + A_s) - Z_A \gamma_{ds} + \tfrac{3}{2}\gamma_{ds} - \gamma_{ss}$$

$$I_p = E(X^+, 4s3d^{n-2}) - E(X, 4s3d^{n-2}4p)$$
$$A_p = E(X, 4s^2 3d^{n-2}) - E(X^-, 4s^2 3d^{n-2}4p)$$

$$U_{pp} = -\tfrac{1}{2}(I_p + A_p) - Z_A \gamma_{dp} + \tfrac{5}{2}\gamma_{dp} - 2\gamma_{sp}$$

$$I_d = E(X^+, 4s^2 3d^{n-3}) - E(X, 4s^2 3d^{n-2})$$
$$A_d = E(X, 4s^2 3d^{n-2}) - E(X^-, 4s^2 3d^{n-1})$$

$$U_{dd} = -\tfrac{1}{2}(I_d + A_d) - Z_A \gamma_{dd} + \tfrac{5}{2}\gamma_{dd} - 2\gamma_{ds}$$

$s d^{n-1}$

$$U_{ss} = -\tfrac{1}{2}(I_s + A_s) - Z_A \gamma_{ds} + \gamma_{pd} - \tfrac{1}{2}\gamma_{ss}$$
$$U_{pp} = -\tfrac{1}{2}(I_p + A_p) - Z_A \gamma_{ds} + \tfrac{3}{2}\gamma_{pd} - \gamma_{sp}$$
$$U_{dd} = -\tfrac{1}{2}(I_d + A_d) - Z_A \gamma_{dd} + \tfrac{3}{2}\gamma_{dd} - \gamma_{ds}$$

$s^2 f^{n-2}$

$$U_{ss} = -\tfrac{1}{2}(I_s + A_s) - Z_A \gamma_{fs} + \tfrac{3}{2}\gamma_{fs} - \gamma_{ss}$$
$$U_{pp} = -\tfrac{1}{2}(I_p + A_p) - Z_A \gamma_{fp} + \tfrac{5}{2}\gamma_{fp} - 2\gamma_{sp}$$
$$U_{dd} = -\tfrac{1}{2}(I_d + A_d) - Z_A \gamma_{fd} + \tfrac{5}{2}\gamma_{fd} - 2\gamma_{sd}$$
$$U_{ff} = -\tfrac{1}{2}(I_f + A_f) - Z_A \gamma_{ff} + \tfrac{5}{2}\gamma_{ff} - 2\gamma_{fs}$$

Den Einfluß der Konfiguration auf die Größe von $U_{\mu\mu}$ zeigt ein Vergleich zweier $U_{\mu\mu}$-Terme für s^2d^{n-2} bzw. sd^{n-1}

$$\Delta = U^1_{dd} - U^2_{dd}$$

$$\Delta = \gamma_{3d4s} - \gamma_{3d3d}$$

Setzt man die bei der Parametrisierung für Nickel gefundenen Exponenten an, so ergibt sich bei SLATER-Basisfunktionen eine Differenz von:

$$\Delta = 6.85\ eV$$

Dies sind etwa 10 % der Differenz der atomaren Terme $H_{\mu\mu}$. Der größte Teil wird also über V_{AB} und damit aber auch über die Exponenten ξ bestimmt. Die Bestimmung der Funktionsexponenten muß also mit großer Sorgfalt erfolgen.

II.3.2.2 Parametrisierung

Zu parametrisieren sind bei dem hier vorgeschlagenen Verfahren pro Atom neun Größen, wenn man d-Elemente betrachtet:

a) Orbitalexponenten ξ_i i=s,p,d (siehe Gleichung (29 b))
b) Resonanzparameter β_i i=s,p,d
c) Elektronegativitätsfaktor $1/2(I_i + A_i)$ i=s,p,d

Es gibt zwei Standpunkte, von enen man bei der Suche nach einem Parametersatz ausgehen kann. Entweder man gewinnt die Parameter über einen Vergleich mit Experimenten oder ab-initio Rechnungen am isolierten Atom oder man versucht, durch Anpassung an experimentelle

oder theoretische Daten von Molekülen zu geeigneten Werten zu gelangen. Im Extremfall führt letzteres zu Verfahren, die für jedes denkbare Atompaar eigene Parametersätze (etwa MINDO 0/3) /150/ benötigen. In dieser Arbeit wurde versucht, beide Konzepte so zu verbinden, daß die Elektronegativitätsfaktoren von vornherein über atomare Größen festgelegt werden, β_i und ξ_i jedoch in bestimmten Grenzen frei variiert werden konnten.

a) Orbitalexponenten

Die Definitionsgleichung für den Orbitalexponenten lautet

$$\xi_i = \frac{s_o}{n} \qquad (45)$$

n: Hauptquantenzahl

s_o: effektive Abschirmungskonstante

Es finden sich in der Literatur im wesentlichen vier verschiedene Exponentensätze für Übergangsmetallatome. Diese sind in Tabelle 1 zusammengestellt.
Daraus können etwa folgende Abstufungsverhältnisse für die Größe der Exponenten abgeleitet werden:

3d	CR > B > G > S	CR/S = 1/2.5
4s	B > G > CR > S	B/S = 1/1.5
4p	G > B > S	G/S = 1/1.5

CR: CLEMENTI-RAIMONDI /151/
B: BURNS /152/
G: GOUTERMAN /153/
S: SLATER /154/

	CLEMENTI-RAIMONDI /151/		SLATER /154/			BURNS /152/			GOUTERMAN /153/		
	3d	4s	3d	4s	4p	3d	4s	4p	3d	4s	4p
Sc	2,3733	1,1581	1,0	0,75	0,6625	3,066	0,95	0,625			
Ti	2,7136	1,2042	1,217	0,788	0,7						
V	2,9943	1,2453	1,433	0,825	0,7375	2,783	1,3875	0,825			
Cr	3,2522	1,2833	1,65	0,8625	0,775	3,0	1,45	0,9			
Mn	3,5094	1,3208	1,867	0,9	0,8825	3,2166	1,575	0,975	2,6	1,36	1,36
Fe	3,7266	1,3585	2,083	0,9375	0,85	3,433	1,7	1,05	2,722	1,37	1,37
Co	3,9518	1,3941	2,3	0,975	0,8875	3,65	1,825	1,175	2,83	1,423	1,423
Ni	4,1765	1,4277	2,517	1,0125	0,925	3,866	1,95	1,2	2,96	1,473	1,473
Cu	4,4002	1,4606	2,733	1,05	0,9625				3,08	1,482	1,482
Zn	4,6261	1,4913	2,95	1,0875	1,0				3,2	1,509	1,509

Tabelle 1 Zusammenstellung der gebräuchlichen Orbitalexponenten

Testet man diese Exponenten anhand der numerischen Rechnung, so zeigt sich, daß die für CNDO-Rechnungen besten Exponenten in der Regel kleiner als CR, B und G aber etwas größer als S sind. Dies gilt insbesondere für die 3d-Exponenten, während die 4s-Exponenten in der Nähe der CR-Werte liegen. Die relativ kleinen Werte für d-Orbital-Exponenten können durch das gleiche Argument rationalisiert werden, wie es für die Parametrisierung der Elemente der ersten Periode herangezogen wurde /155/:
Das Einzentrenintegral wird näherungsweise durch die Differenz von Orbitalionisierungsenergien und Elektronenaffinität gegeben. Sind diese Differenzen bekannt, so kann der Exponent berechnet werden, wenn man den Funktionentyp definiert hat. Wählt man etwa für Nickel die Ionisationspotentiale aus dem Photoelektronenspektrum, so erhält man aus Abbildung 5, in der die Einzentrenintegrale für Slater 3s und 4s Funktionen in Abhängigkeit von der Größe des Exponenten aufgetragen sind, einen Exponenten von 2,1 für Ni 3d.

Besondere Aufmerksamkeit verdienen die 4p-Exponenten. Wählt man, wie dies in den meisten Arbeiten bisher geschieht, einen gemeinsamen sp-Satz mit einem Exponenten in der Nähe der 4s-Exponenten, so erhält man atomare Elektronendichten am Metall, die bei weitem zu hoch liegen. Wie sich an den weiter unten diskutierten Beispielen zeigen wird, liegt der optimale 4p-Exponent nahe bei 0.5. Erhöhung auf 1.0 oder 1.5 führt etwa im Fall von $Ni(CO)_4$ zu einer drastischen Vergrößerung der Elektronendichte am Nickel von 9.6 auf 11.2 und damit zu unrealistischen Werten /145/.

Die Abbildungen 6 und 7 verdeutlichen die Konsequenzen der Wahl der Exponenten auf die Elektronenwechselwirkungsintegrale und die

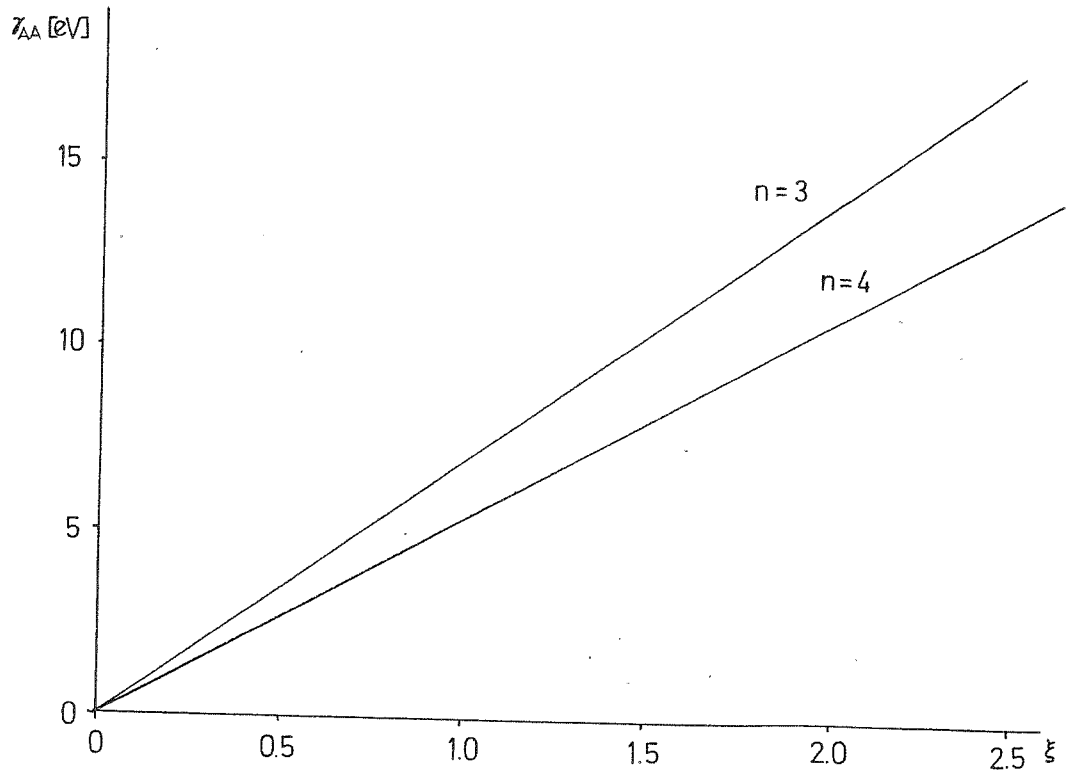


Abbildung 5: Einzentren-Elektronwechselwirkungsintegrale über SLATER-s-Funktionen als Funktion des Orbitalexponenten

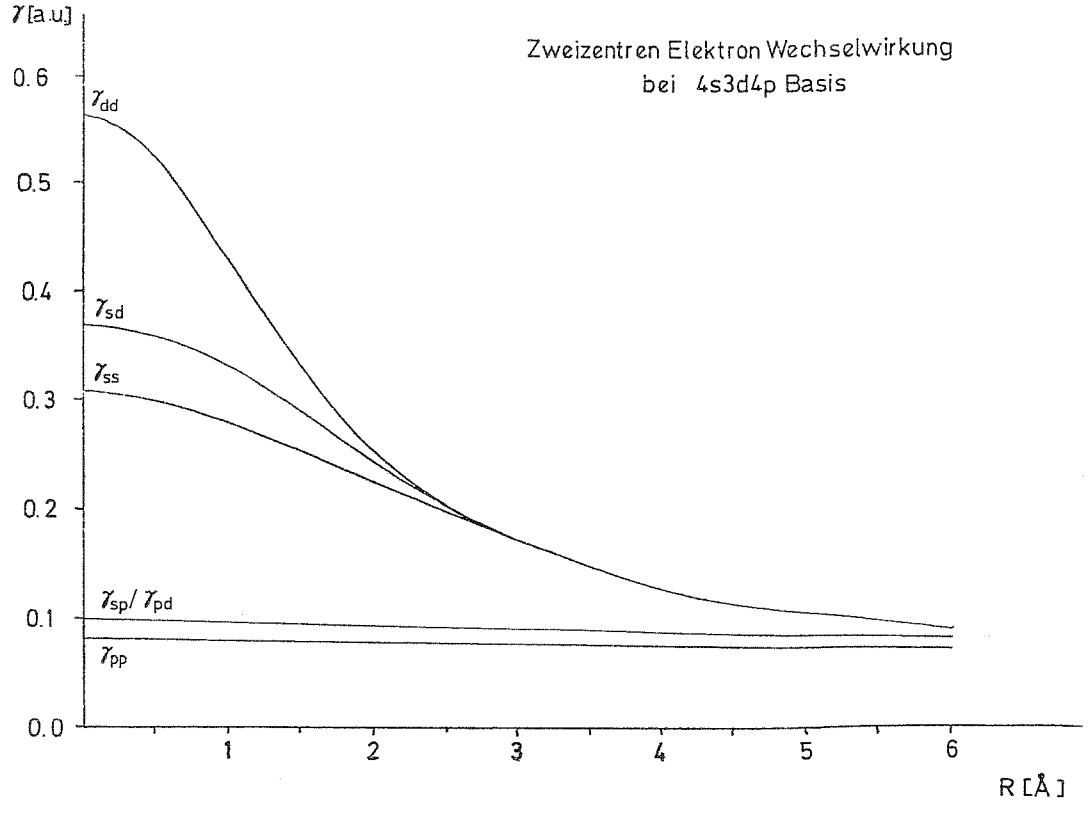


Abbildung 6: Zweizentren-Elektronwechselwirkungsintegrale als Funktion des interatomaren Abstands für verschiedene Kombinationen von Basisfunktionen

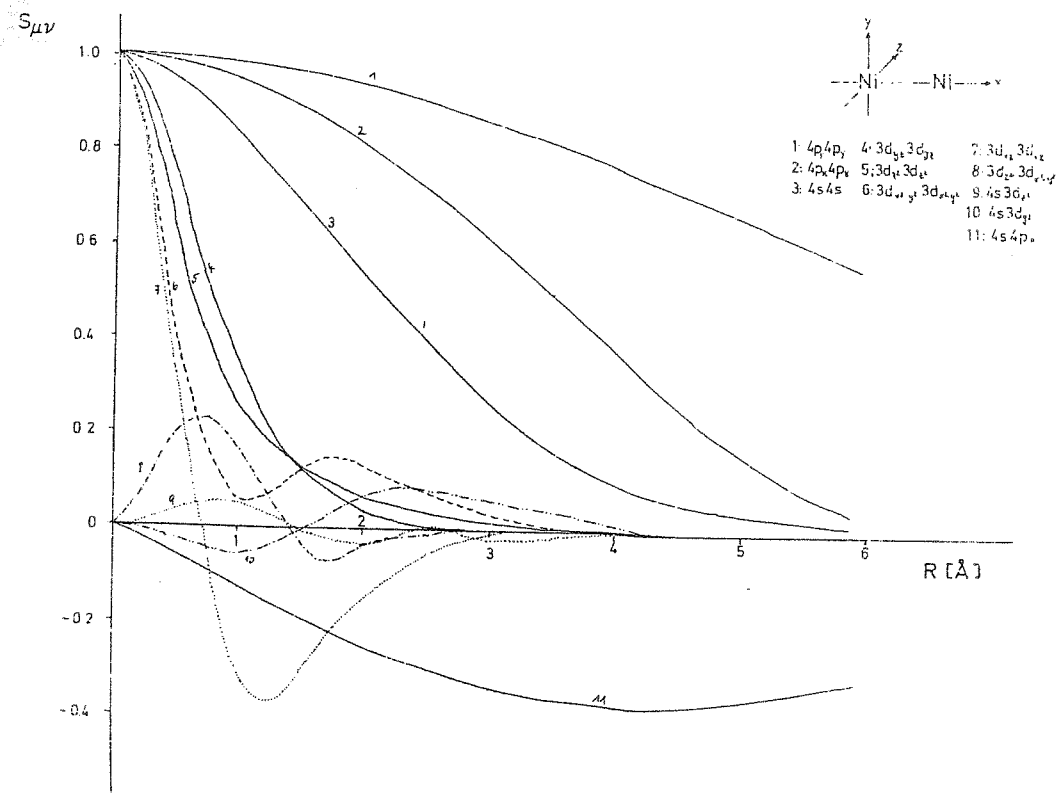


Abbildung 7a: Die möglichen Überlappungsintegrale zwischen zwei Nickelatomen mit 4s, 4p, 3d-Basis als Funktion des interatomaren Abstands

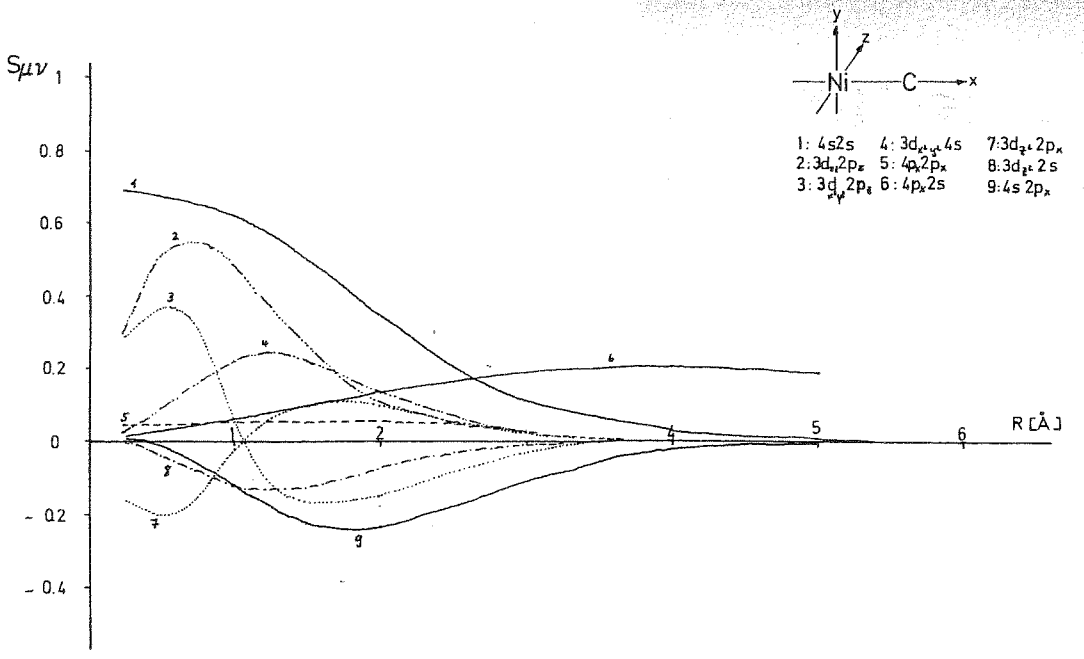


Abbildung 7b: Die möglichen Überlappungsintegrale zwischen einem Nickelatom mit 4s, 4p, 3d-Basis und einem Kohlenstoffatom mit 2s, 2p-Basis als Funktion des interatomaren Abstands

Überlappungsintegrale zwischen zwei Nickelatomen bzw. einem Nickel- *und einem Kohlenstoffatom. Es zeigt sich im Fall der Coulombintegrale,* daß die für $r \rightarrow o$ relativ großen Unterschiede bei normalen Metallabständen von 2 - 3 Å für s- und d-Orbitale praktisch völlig verschwunden und nur noch für p-Orbitale merklich sind. Betragsmäßig verteilen sich die Wechselwirkungen im angesprochenen Abstandsbereich wie 1:1,5. Die Unterschiede in den Orbitaltypen machen sich bei den Überlappungsintegralen deutlicher bemerkbar. In Abbildung 7 a sind die Überlappungsintegrale zwischen Metallatomen aufgetragen. Große Werte findet man ausschließlich für 4 s und besonders 4 p Orbitale, während die 3d-Integrale nahezu null sind, wenn man übliche Metall-Metall-Abstände voraussetzt. In diesem Zusammenhang muß man darauf hinweisen, daß bei geringerer Kontraktion der d-Orbitale, etwa im Falle des Scandiums, die Verhältnisse deutlich geändert werden. Abbildung 7 b faßt die gleichen Ergebnisse für die Nickel-Kohlenstoff-Bindung zusammen. Bei gewöhnlichen Metall-Karbonyl-Abständen von 1.75 Å kann eine derartig klare Unterscheidung zwischen d und s,p-Überlappung wie in Abbildung 7 a nicht gemacht werden, obowhl die s- und p-anteiligen Überlappungsintegrale betragsmäßig größer sind als diejenigen, die d-Orbitale einschließen. Diese relativen Größenverhältnisse spielen natürlich bei der Betrachtung der Unterschiede zwischen ein- und mehrkernigen Komplexen eine wichtige Rolle.

b) Der Resonanzparameter

Die Resonanzparameter β_i bestimmen im wesentlichen die Orbitalaufspaltungen und wurden daher bis zur optimalen Übereinstimmung mit ab-initio-Resultaten an einfachen Komplexverbindungen wie

$Ni(CO)_4$ $Cr(CO)_6$ etc.

variiert.

c) Der Elektronegativitätsfaktor $1/2(I_i + A_i)$

Der Ausdruck $1/2 (I_i+A_i)$ wird mit Hilfe von Atomspektren ermittelt. Dabei werden die Konfigurationen gewählt, die für die Bestimmung der $U_{\mu\mu}$ zu Grunde gelegt wurden. Da die notwendigen Atomspektren der Anionen in den weitaus meisten Fällen nicht bekannt sind, ist man auf Extrapolationsverfahren angewiesen. Es haben sich isoelektronische Reihen /156/ sowie vertikale /157/ und horizontale /158/ Analysen bewährt. Derartige Verfahren sind von verschiedenen Autoren auf die erste Übergangsperiode angewendet worden. Wie jüngste Arbeiten zeigen, variieren die Elektronenaffinitäten nicht sehr stark und liegen für die Reihe Scandium bis Zink in der Größenordnung von 1 eV /159/. Damit determinieren die Ionisationspotentiale den Elektronegativitätsterm. Ausgehend von den Arbeiten von BASCH, GRAY und VISTE /161/, TERUYA und ANNO /160/ oder PRITCHARD und SKINNER /162/ wählt man für Ionisationspotentiale die sogenannten "valence orbital ionisation potentials" (VOIP). GLACK, HUSH und YANDLE /140/ geben Größen für den Elektronennegativitätsterm an, die in der Größenordnung von 0,5 eV verläßlich sein sollten und auch für die Rechnungen benutzt wurden. Tabelle 2 stellt die Werte zusammen. BAETZOLD und BLYHOLDER verwendeten teilweise ähnliche, teilweise völlig verschiedene Parameter, die zum Vergleich mit in die Tabelle aufgenommen wurden.

II.3.2.3 Analyse der Wellenfunktion

Die Analyse der Wellenfunktion erfolgt in der Regel mit Hilfe von zwei konzeptionellen Größen, nämlich:

a) Ladungsverteilung

b) Bindungsordung

ELEKTRO-NEGATIVITÄT	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
S	3,657	3,770	3,822	3,909	3,983	4,120	4,170	4,306 (4,3)	4,567^{+} (4,45)$^{+}$
D	3,793	4,140	4,475	4,822	5,157	5,504	5,839	6,182 (10,0)	6,520 (6,46)$^{+}$
P	0,558	0,690	0,777	0,876	0,975	1,062	1,16	1,26 (1,3)	1,347 (2,56)$^{+}$

Tabelle 2 Elektronegativitätsfaktoren nach CLACK, HUSH und YANDLE /140/. Die eingeklammerten Werte sind Arbeiten von BLYHOLDER und BAETZOLD^{+} entnommen.

Das Konzept der Ladungsverteilung hat sich bei der Diskussion molekularer Größen auf quantenmechanischer Basis sehr bewährt.
Hier sind Größen wie molekulare Geometrie, Dipolmoment, chemische Verschiebung oder noch komplexere Phänomene wie Wasserstoffbrückenbindungen, Kraftkonstanten, chemische Reaktivität oder gar biologische Aktivität zu nennen.
Die weitreichende Anwendung von Ladungsverteilungskorrelationen rührt wesentlich von MULLIKEN's Behandlung des Problems her, in der die Verbindung von Ladungsverteilung und Populationsanalyse über das Konzept der "gross atomic population" hergestellt wurde.
Das Bindungsordnungskonzept hat dabei nur geringere Beachtung gefunden. In der letzten Zeit finden sich aber auch eine Reihe von Arbeiten, die dieses Konzept mathematisch einwandfrei mit der Populationsanalyse verknüpfen. Nähere Einzelheiten zu diesem Thema finden sich in den Arbeiten von COHEN /163/ und von DRIESSLER und KUTZELLNIGG /164/.

Bei der Analyse von CNDO-Wellenfunktionen müssen einige Punkte beachtet werden, die mit den verfahrensimmanenten Näherungen zusammenhängen. Die dem CNDO-Verfahren zugrunde liegende ZDO-Näherung ist der Einführung eines quasi-orthogonalen Atomorbitalsatzes (OAO) gleichwertig. Das bedeutet, daß die bei ab-initio Verfahren vor der Rechnung durchzuführende LÖWDIN-Orthogonalisierung unterbleibt. Die aus den Molekülorbitalen erhaltene Dichtematrix

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i}^{occ} c_{i\mu}^{oao} c_{i\nu}^{oao} \qquad (46)$$

wird in der Basis der OAO's berechnet. Die MULLIKEN-Populationsanalyse /166/ kann daher bei ZDO-Wellenfunktionen zu physikalisch nicht zu rechtfertigenden Ergebnissen führen, indem Orbitale mit mehr

als zwei Elektronen besetzt werden, um die Normierung auf die Gesamtzahl der Elektronen zu gewährleisten. Man geht daher beim CNDO-Verfahren von (46) aus und erhält die Ladungsdichten in den Atomorbitalen aus den Diagonalelementen von $P_{\mu\nu}$.

Die Bindungsordnung (B_{AB}) zwischen den Zentren A und B muß so definiert werden, daß sie invariant gegen lokale Koordinatentransformation ist.

WIBERG /165/ hat in diesem Zusammenhang in Anlehnung an SALEM /167/ eine Bindungsordungsdefinition vorgeschlagen, die sich für CNDO an organischen Molekülen sehr bewährt hat:

$$B_{AB} = \sum_{\mu \neq \nu}^{A} \sum_{\nu \neq \mu}^{B} P_{\mu\nu}^2 \qquad (47)$$

COHEN /163/ konnte zeigen, daß diese Definition als Spezialfall einer allgemeinen Bindungsordnungsdefinition aufzufassen ist, die allgemein für orthogonalisierte und nicht orthogonalisierte Rechenverfahren anwendbar ist. In der vorliegenden Arbeit wurde die einfache WIBERG'sche Definition (WIBERG-Index) übernommen und die WIBERG-Indices für alle berechneten Übergangsmetallkomplexe bestimmt. Daneben wurde eine MULLIKEN-Polationsanalyse durchgeführt, sodaß die "overlap-populations" /166/ zum Vergleich zur Verfügung standen.

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_i \rho'_{\mu\nu i} \qquad (48)$$

mit

$$\rho'_{\mu\nu} = n_i c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu} \quad \mu \neq \nu$$

Die Overlap-Populationen haben gegenüber den WIBERG-Indices den Vorteil, positiv oder negativ sein zu können und somit Aussagen über bindenden und antibindenden Charakter der Wechselwirkung zuzulassen.

II.3.2.4 Numerik

Ausgangspunkt bei der Erstellung eines CNDO-Programms zur Berechnung von Systemen, die Atome der ersten Übergangsmetallperiode enthalten, war das käufliche QCPE-Programm Nr. 141 von DOBOSH. Der Programmablauf, der sich durch die notwendigen Erweiterungen nicht wesentlich verändert hat, ist in einem Flußdiagramm (Abbildung 8) dargestellt. Um die Kapazität des Großrechners CYBER 72/76 der Firma CONTROL DATA am Rechenzentrum der Universität zu Köln voll ausschöpfen zu können, wurde das Programm im Sinne einer OVERLAY-Struktur organisiert. Durch Einbeziehung des "large core memories" konnte die Zahl der behandelbaren Basisfunktionen von 80 auf 150 erhöht werden.

Um die Aufspaltung des Basissatzes und mehrerer Atome mit d-Basisfunktionen berücksichtigen zu können, war eine Reihe teilweise umfangreicher Eingriffe in das ursprüngliche Programm notwendig. Im wesentlichen sind folgende Bereiche betroffen.

a) Überlappungsintegrale
b) Elektron-Wechselwirkungsintegrale
c) Resonanzparameter
d) Elemente des FOCK-Operators

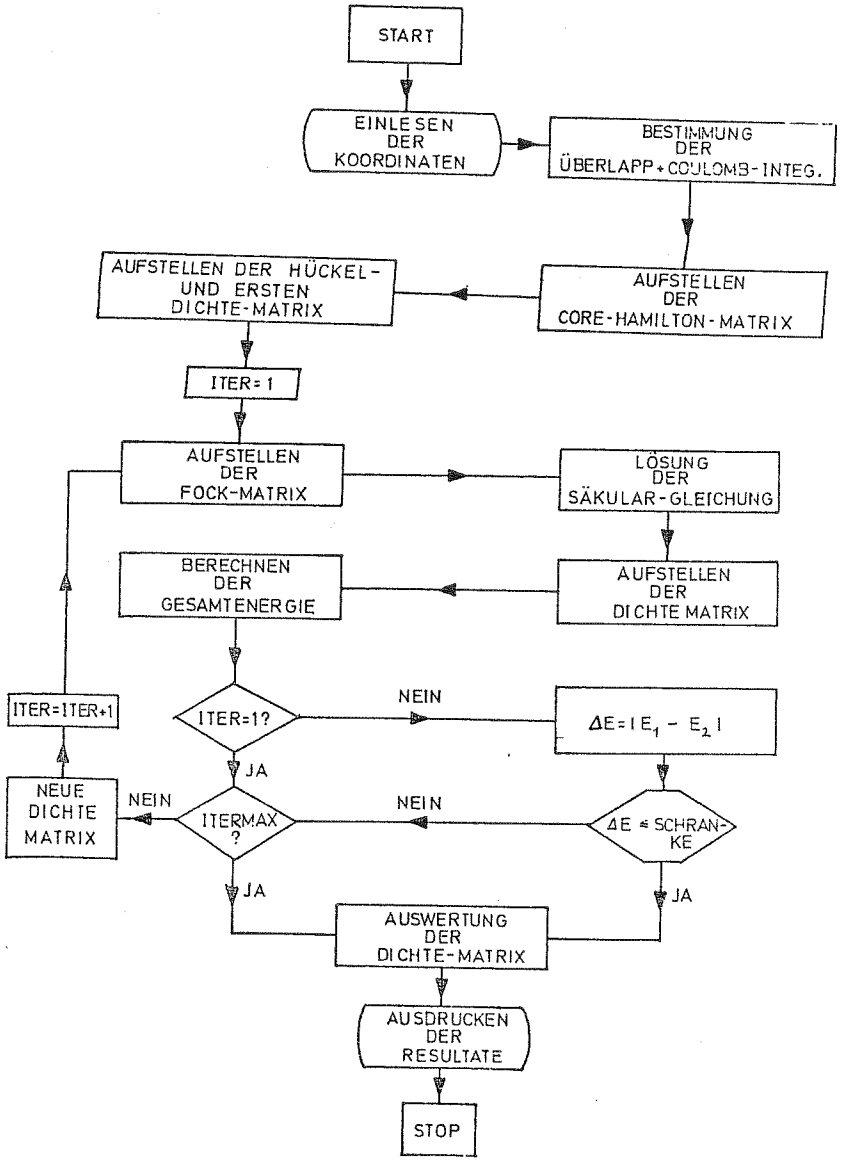


Abbildung 3: Flußdiagramm eines CNDO-Programms

a) Überlappungsintegrale

Für die vierte Periode, die im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich behandelt wird, müssen folgende Integrale zusätzlich in das Programm aufgenommen werden.

$\langle 1s|4s\rangle$
$\langle 2s|4s\rangle$
$\langle 3s|4s\rangle$
$\langle 4s|4s\rangle$
$\langle 1s|4p\sigma\rangle$
$\langle 2s|4p\sigma\rangle$
$\langle 3s|4p\sigma\rangle$

$\langle 4s|2p\sigma\rangle$
$\langle 4s|3p\sigma\rangle$
$\langle 4s|4p\sigma\rangle$
$\langle 4s|3d\sigma\rangle$
$\langle 4s|4d\sigma\rangle$
$\langle 1s|4d\sigma\rangle$
$\langle 2s|4d\sigma\rangle$
$\langle 3s|4d\sigma\rangle$

$\langle 2p\sigma|4p\sigma\rangle$
$\langle 3p\sigma|4p\sigma\rangle$
$\langle 4p\sigma|4p\sigma\rangle$
$\langle 4p\sigma|3d\sigma\rangle$
$\langle 4p\sigma|4d\sigma\rangle$

$\langle 2p\sigma|4d\sigma\rangle$
$\langle 3p\sigma|4d\sigma\rangle$
$\langle 3d\sigma|4d\sigma\rangle$
$\langle 4d\sigma|4d\sigma\rangle$

$\langle 2p\pi|4p\pi\rangle$
$\langle 3p\pi|4p\pi\rangle$
$\langle 4p\pi|3d\pi\rangle$
$\langle 4p\pi|3d\pi\rangle$
$\langle 4p\pi|4d\pi\rangle$

$\langle 2p\pi|4d\pi\rangle$
$\langle 3p\pi|4d\pi\rangle$
$\langle 3d\pi|4d\pi\rangle$
$\langle 4d\pi|4d\pi\rangle$

$\langle 3d\delta|4d\delta\rangle$
$\langle 4d\delta|4d\delta\rangle$

Es handelt sich um alle Kombinationen, die zwischen den Hauptquantenzahlen 1,2,3 und 4 auf Grund der Bedingung $m_a = m_b$ nicht verschwinden. (m = magnetische Quantenzahl)

Die Programmierung erfolgt ausgehend von den sogenannten *reduzierten* Überlappungsintegralen $s(n_a, l_a, m, n_b, l_b, \alpha, \beta)$ über SLATER-Funktionen/52/:

$$\chi_A(r,\Theta,\varphi) = N_A r^{n_A-1} \exp(-\xi_A r)\, Y_{l_A m}(\Theta,\varphi) \qquad (49)$$

$$s(n_A, l_A, m, n_B, l_B, \alpha, \beta) =$$

$$\int_1^\infty \int_{-1}^{1} (\mu+\nu)^{n_A} (\mu-\nu)^{n_B} \exp\left\{-\tfrac{1}{2}(\alpha+\beta)\mu - \tfrac{1}{2}(\alpha-\beta)\nu\right\} T(\mu,\nu)\, d\mu\, d\nu \qquad (50)$$

mit: $\alpha = \xi_A R$

$\beta = \xi_B R$

$$\mu = \frac{r_A + r_B}{R} \qquad \nu = \frac{r_A - r_B}{R}$$

$$T(\mu,\nu) = D(l_A, l_B, m) \sum_u \sum_v c_{l_A m u} c_{l_B m v} (\mu^2-1)^m \cdot (1-\nu^2)^m (1+\mu\nu)^u (1-\mu\nu)^v (\mu+\nu)^{-m-u} (\mu-\nu)^{-m-v}$$

$$D(l_A, l_B, m) = \left[\frac{(m+1)!}{2}\right]^2 \left[\frac{(2l_A+1)}{2} \frac{(l_A-m)!}{(l_A+m)!}\right]^{1/2} \cdot \left[\frac{(2l_B+1)}{2} \cdot \frac{(l_B-m)!}{(l_B+m)!}\right]^{1/2}$$

Umformung führt zu:

(für Integrale über nicht s-Funktionen)

$$s(n_A, l_A m, n_B, l_B, \alpha, \beta) = D(l_A, l_B, m) \sum_{ij} Y_{ij\lambda} \int_1^\infty \mu^i \cdot \exp\left[-\tfrac{1}{2}(\alpha+\beta)\mu\right] d\mu \int_{-1}^{1} \nu^j \exp\left[-\tfrac{1}{2}(\alpha-\beta)\nu\right] d\nu \qquad (51)$$

(für Integrale über s-Funktionen)

$$s(n_A 0, 0, n_B 0, \alpha, \beta) = \frac{1}{2} \sum_k^{n_A+n_B} Z_{k\lambda} \int_1^\infty \mu^k \cdot \exp\left[-\tfrac{1}{2}(\alpha+\beta)\mu\right] d\mu \int_{-1}^{1} \nu^{n_A-n_B-k} \exp\left[-\tfrac{1}{2}(\alpha-\beta)\nu\right] d\nu \qquad (52)$$

Die für einen Quantenzahlsatz $\langle n_A l_A m n_B l_B \rangle$ möglichen i und j beziehungsweise k ergeben sich rekursiv aus den Master-Formeln von MULLIKEN /168/ et al. oder LOFTHUS /169/. Diese Formeln stellen sich als gewichtete Summen über Produkte von Hilfsfunktionen A_k und B_k dar, wobei gilt:

$$A_k(a) = \int_1^\infty \exp(-a\mu)\mu^k d\mu \;,\quad a = \frac{1}{2}(\alpha+\beta)$$

$$B_k(b) = \int_{-1}^\infty \exp(-b\nu)\nu^k d\nu \;,\quad b = \frac{1}{2}(\alpha-\beta) \qquad (53)$$

und somit:

$$s(n_A l_A m, n_B l_B, \alpha, \beta) = D(l_A l_B m) \sum_{ij} Y_{ij\lambda} A_i(a) B_j(b)$$

$$s(n_A 0, 0, n_B 0, \alpha, \beta) = \frac{1}{2} \sum_k^{n_A+n_B} Z_{k\sigma} A_k(a) B_{n_A+n_B+k}(b) \qquad (54)$$

Die Wichtungsfaktoren bestimmen neben den Produkten $c_{l_a u,m} \cdot c_{l_b v,m}$ die Größe der Y bzw. Z-Koeffizienten. $c_{l_a u,m}$ und $c_{l_b v,m}$ ergeben sich aus den entsprechenden reellen Kugelflächenfunktionen für s, p und d-Funktionen. λ und σ werden als Funktion der Haupt-, Neben- und magnetischen Quantenzahlen der beteiligten Zentren A und B gewählt und sind im DOBOSH'schen Programm für alle vorkommenden Quantenzahlsätze bis maximal n=4 als positive Zahl definiert. Diese Funktionen können verallgemeinert und somit auch auf höhere Hauptquantenzahlen und Basissätze, etwa unter Einschluß von f-Funktionen ausgeweitet werden. Im Rahmen der CNDO-Näherung wird auf diese Weise das gesamte Periodensystem zugänglich und kann im Rahmen dieser Näherung hinsichtlich verschiedener Tendenzen ausgetestet werden.

Bis n=4 gilt:

$$\lambda = \frac{(5-m)(24-10m+m^2)(83-30m+3m^2)}{120} + \frac{(30-9l_A+l_A^2-2n_A)(28-9l_A+l_A^2-2n_A)}{8} + \frac{30-9l_B+l_B^2-2n_B}{2}$$

bzw.

$$\sigma = \frac{90-17n_A+n_A^2-2n_B}{2}$$

Nach der MULLIKEN'schen Konvention wird dabei für die Reihenfolge der Quantenzahlsätze folgende Regel eingehalten:

$$l_a < l_b$$

und: wenn $l_a = l_b$ dann $n_a > n_b$

LOFTHUS konnte zeigen, daß ausgehend vom reduzierten Überlappungsintegral $s(n_a, l_a, m, l_b, n_b)$ mit jeweils $n_a = l_a$ und $n_b = l_b$ durch sukzessives Erhöhen von n_a und n_b rekursiv alle Überlappungsintegrale für die gegebenen Nebenquantenzahltypen bestimmt werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Programm erstellt, daß es gestattet, bei Eingabe der gewünschten λ/σ-Funktion unter Ausnutzung der Rekursionsprozedur die Platznummern der Integralwichtungsfaktoren im Y- bzw. Z-Feld zu bestimmen.

b) Die Elektronwechselwirkungsintegrale

Im Rahmen der CNDO-Näherung fordert die Invarianz gegen lokale Koordinatentransformation die Beschränkung der Coulombintegrale auf kugelsymmetrische s-Funktionen.
In diesem Fall gilt für zwei-Zentren-Integrale:

$$\gamma(n_A,n_B,\xi_A,\xi_B,R) = \frac{(2\xi_A)^{2n_A+1}}{(2n_A)!4\pi}\left[\int_\tau r_{B1}^{-1} r_{A1}^{2n_A-2}\exp(-2\xi_A r_{A1})d\tau_1\right.$$

$$-\sum_{l=1}^{2n_B}\frac{l(2\xi_B)^{2n_B-l}}{(2n_B-l)!(2n_B)}\int_\tau r_{B1}^{2n_B-l-1}\exp(-2\xi_B r_{B1}) r_{A1}^{2n_A-2}$$

$$\left.\cdot\exp(-2\xi_A r_{A1})d\tau_1\right] \qquad (55)$$

Benutzt man die Schreibweise der reduzierten Überlappungsintegrale, so wird:

$$\gamma(n_A,n_B,\xi_A,\xi_B,R) = \frac{(2\xi_A)^{2n_A+1}}{(2n_A)!}\left[\left(\frac{R}{2}\right)^{2n_A} s(2n_A-1,0,0,0,2\xi_A R,0)\right.$$

$$-\sum_{l=1}^{2n_B}\frac{l(2\xi_B)^{2n_B-l}}{(2n_B-l)!(2n_B)}\left(\frac{R}{2}\right)^{2n_B-l+2n_A}$$

$$\left.\cdot\, s(2n_A-1,0,0,2n_B-b,0,2\xi_A R,2\xi_B R)\right] \qquad (56)$$

Für Einzentrenintegrale gilt entsprechend:

$$\gamma(n_A,n_B,\xi_A\xi_B,0) = \frac{(2\xi_A)^{2n_A+1}}{(2n_A)!}\left[\frac{(2n_A-1)!}{(2n_A)^{2n_A}}\right.$$

$$\left.-\sum_{l=1}^{2n_B}\frac{l(2\xi_B)^{2n_B-l}[2(n_A+n_B)-l-1]!}{(2n_B-l)!2n_B[2(\xi_A+\xi_B)]^{2(n_A+n_B-l)}}\right] \qquad (57)$$

Zur Berechnung der Elektronwechselwirkungsintegrale kommen Z-Koeffizienten hinzu, die bei der Berechnung der Überlappungsintegrale nicht benötigt werden. Die Z-Koeffizienten können ebenfalls über LOFTHUS bestimmt werden.

c) Die Resonanzparameter

Wegen der Seperation des Basissatzes sollte wie oben bereits erwähnt, konsequenterweise eine Unterscheidung der Resonanzparameter für verschiedene Quantenzahlen möglich gemacht werden. Es wurden daher pro Atom jeweils drei ß-Parameter vorgesehen.

d) Die Elemente des FOCK-Operators

Der "core"-HAMILTON Operator und der FOCK-Operator wurden gemäß der in II.3.2.1 angegebenen Formeln geändert.

II.3.2.5 Konvergenzhilfe

Das Verfahren wird bis zur Selbstkonsistenz iteriert, wobei die Abfrage nach der Konvergenz über die Gesamtenergie erfolgt.
Bei der Durchführung der numerischen Rechnung stellt man allerdings fest, daß es teilweise zu Oszillationen im Konvergenzverhalten kommt. Hierfür gibt es verschiedene Gründe. Im Falle von Übergangsmetallsystemen führt im Zusammenhang mit willkürlich gewählten Strukturen von Adsorbensmodellen, der manchmal geringe Abstand zwischen oberstem besetztem und unterstem unbesetzten Orbital im "initial guess" zu den größten Schwierigkeiten. Es gibt Fälle, wo diese quasi-"open shell" Systeme eine konventionelle Konvergenz der SCF-Energie überhaupt verhindern.

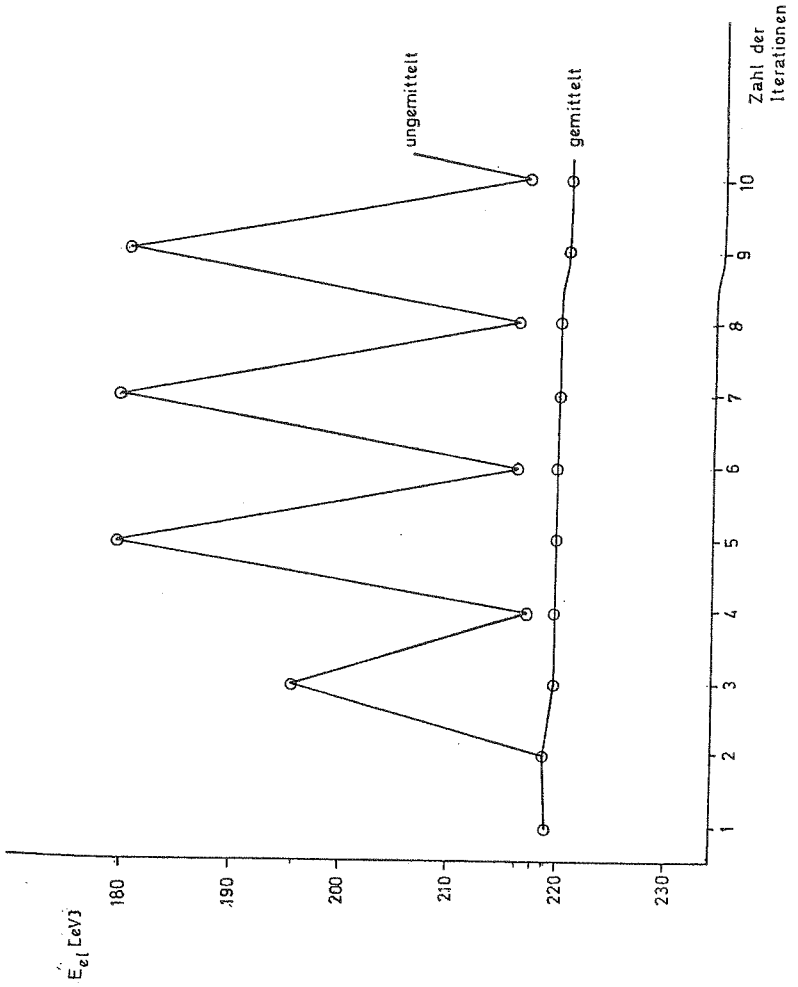


Abbildung 9: Konvergenzdiagramm der elektronischen CNDO-Energie eines linearen Ni_4-Systems

Um diese Schwierigkeit zu umgehen, hat sich in der vorliegenden Arbeit eine Variante der dynamischen Bindungsordnungsmittelung bewährt, wie sie von SHERWOOD /145/ vorgeschlagen wurde.
Man geht dabei folgendermaßen vor:
Es sei die Energie E1 im Rahmen der selbstkonsistenten Rechnung erreicht. Der folgende Iterationsschritt liefert die Energie E2.
Gilt nun:

$$E2 < E1$$

wird zum nächsten Iterationsschritt übergegangen. Gilt jedoch:

$$E2 > E1$$

werden die zu E2 und E1 gehörenden Bindungsordnungsmatrizen gemittelt:

$$P3 = \frac{P1 + P2}{2}$$

Ausgehend von P3 wird eine Energie E3 berechnet, welche dann mit E1 verglichen wird. Gilt:

$$E3 < E1 \qquad (58)$$

wird die Iteration im normalen Cyclus fortgesetzt, findet man allerdings:

$$E3 > E1$$

so wird die Mittelung wiederholt. Dies geschieht so lange, bis die Bedingung (58) erfüllt ist. Erfahrungsgemäß ist dies nach ein bis zwei Schritten der Fall. Bei kritischen Systemen können diese zusätzlichen Iterationscyclen zwei- bis dreimal während der gesamten selbstkonsistenten Rechnung durchlaufen werden.
Am Beispiel einer linearen Kette von Nickelatomen sei das Konvergenzverhalten mit und ohne Zuhilfenahme des Verfahrens demonstriert.
Abbildung 9 zeigt ein Konvergenzdiagramm, wobei die Anzahl der

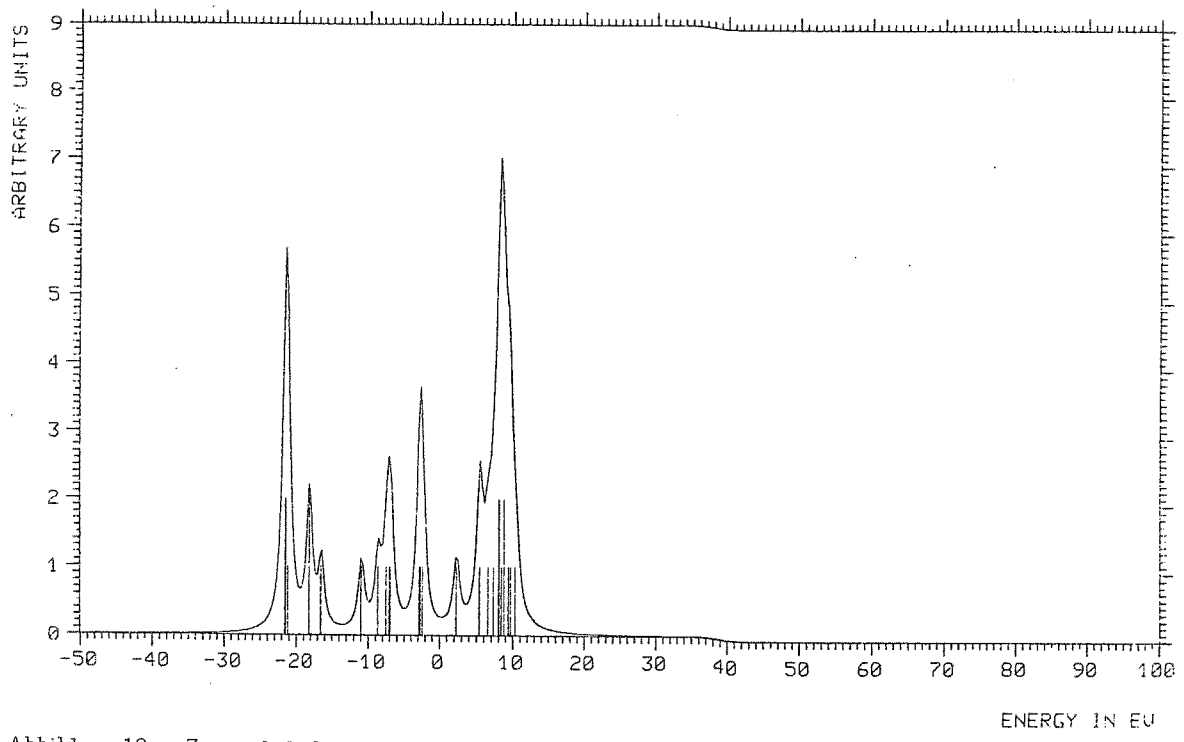


Abbildung 10a: Zustandsdichtedarstellung des Eigenwertspektrums des Ni_4-Systems bei Berücksichtigung der Bindungsordnungsmittelung

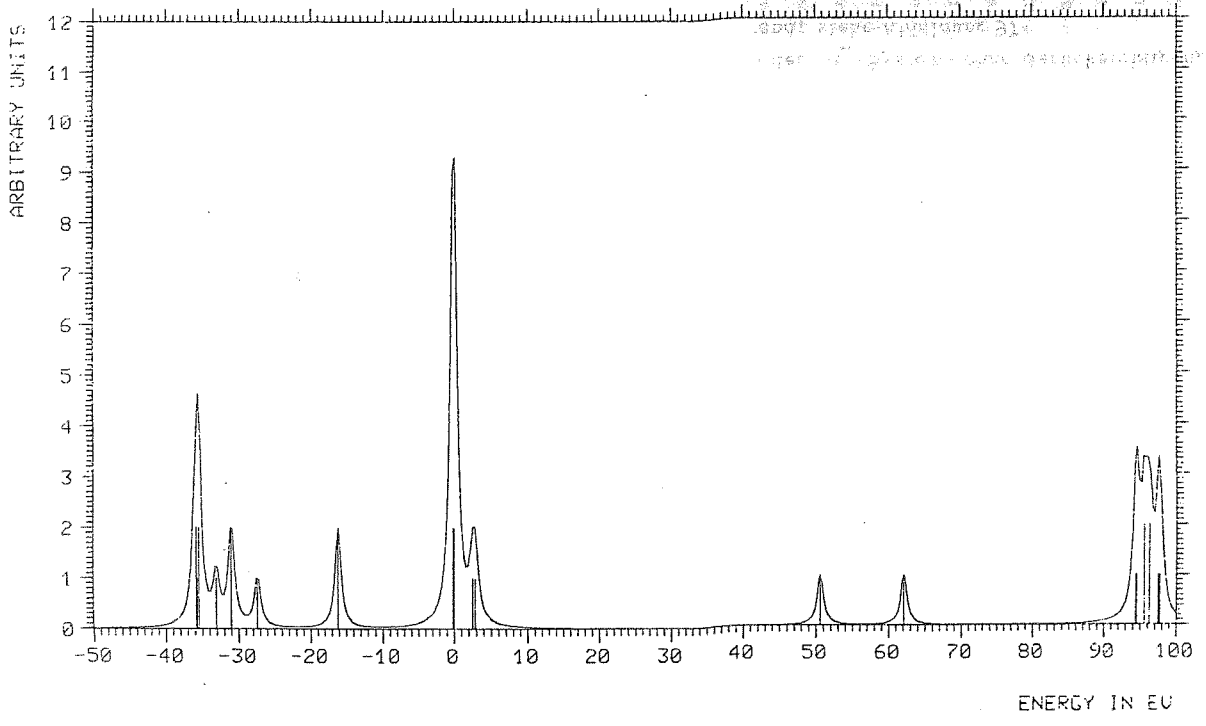


Abbildung 10b: Zustandsdichtedarstellung des Eigenwertspektrums des Ni_4-Systems ohne Berüxksichtigung der Bindungsordnungsmittelung (höchstliegender Zustand, siehe Abbildung 9)

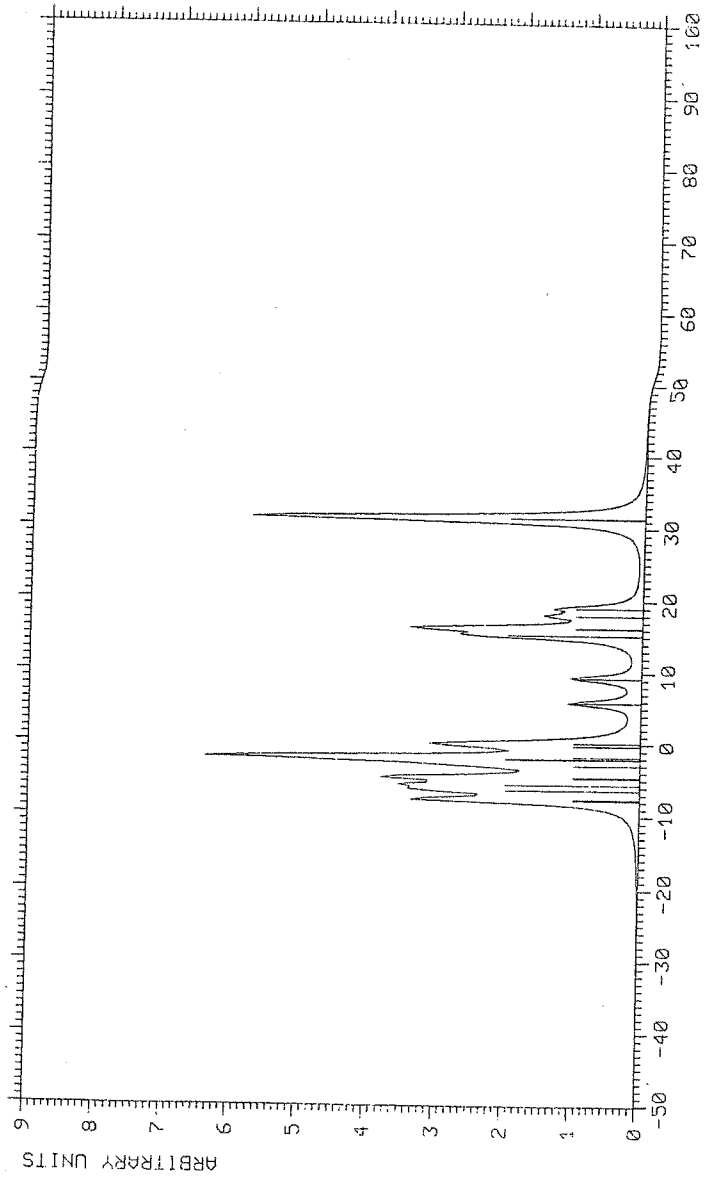


Abbildung 10c: Zustandsdichtedarstellung des Eigenwertspektrums des Ni_4-Systems ohne Berücksichtigung der Bindungsordnungsmittelung (tiefliegender Zustand, siehe Abbildung 9)

Iterationsschritte gegen die Gesamtenergie aufgetragen ist. Während bei fehlender Bindungsordnungsmittelung überhaupt keine Konvergenz erreicht wird, sondern die Energie zwischen zwei Werten oszilliert, konvergiert die Energie mit Bindungsordnungsmittelung innerhalb weniger Schritte zu einem Wert, der nur geringfügig unterhalb des "initial guess" liegt. Um die physikalische Signifikanz des Zustands mit kleinerer Gesamtenergie zu demonstrieren, werden in Abbildung 10 die Eigenwertspektren der beiden Oszillationszustände mit dem Zustand verglichen, der unter Zuhilfenahme der Bindungsordnungsmittelung erreicht wurde. Der tiefstliegende konvergente Zustand besitzt im Bereich besetzter Zustände eine bandähnliche Struktur, die beiden nichtkonvergenten Zustände bestehen dagegen aus jeweils zwei Wellenfunktionsbereichen, deren Koeffizienten jeweils für die inneren bzw. äusseren Atome der linearen Kette besonders groß sind. Im Falle des nicht konvergenten Zustands mit großer Gesamtenergie, findet man sogar noch Zustand sdichte etwa 100 eVunterhalb der FERMI-Grenze. Aus dem Experiment weiß man, daß Übergangsmetalle typischerweise ein 5 - 10 eV breites Band besitzen. Man kann daher bereits bei grober Betrachtung davon ausgehen, daß der Zustand mit kleinerer Gesamtenergie der Realität näher kommt. Charakteristischerweise findet man für die konvergente Rechnung eine merkliche Aufspaltung zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen, während die Oszillations-Grenzzustände nahezu entartete besetzte und unbesetzte Zustände aufweisen.

II.4 Anwendungen auf den Grundzustand von Molekülen und Adsorbaten

Im Rahmen dieses Abschnittes werden numerische Ergebnisse an Komplexverbindungen und modellhaften Adsorbatsystemen diskutiert. Dabei wird überprüft, inwieweit bekanntes spektroskopisches Material im Sinne

dieser Resultate zu interpretieren ist. Die Strategie des Vorgehens kann etwa folgendermaßen charakterisiert werden:

i. Auswahl einer Verbindungsklasse, die die Anwendung eines "closed-shell" Verfahrens zuläßt.

ii. Parametrisierung der Übergangsmetalle an Hand einiger einfacher Verbindungen dieser Substanzklasse im Vergleich zu experimentellen Daten und Resulaten von ab-initio-Rechnungen.

iii. Berechnung mehrkerniger Komplexverbindungen unter Verwendung der in ii. bestimmten Parameter und Vergleich mit experimentellen Resultaten.

iv. Beschreibung von Adsorbatmodellen unter den gleichen Voraussetzungen wie iii.

Da viele der Moleküle ein relativ komplexes Eigenwertspektrum besitzen, wird häufig zusätzlich zu den üblichen Strichspektren eine Zustandsdichtedarstellung gegeben, der die Annahme zugrunde liegt, daß jeder Einelektronenzustand zu einer LORENTZ-förmigen Resonanz führt, deren Amplitude durch die Entartung des Zustandes definiert wird. Die Superposition der Einzelzustandsfunktionen ergibt dann die Gesamtzustandsdichte, die einen erheblich übersichtlicheren optischen Eindruck vermittelt und im besonderen beim Vergleich der Eigenwertspektren untereinander und mit Experimenten Zuordnungen erleichtern.

II.4.1 Komplexverbindungen

II.4.1.1 Substanzauswahl

Grundlage aller Rechnungen bildet bis auf wenige Ausnahmen die Klasse der homogenen und substituierten Karbonylkomplexverbindungen. Diese

sind auf Grund ihrer relativ hohen Stabilität eingehend röntgenographisch und spektroskopisch untersucht. Hinzu kommt, daß die in diesen Komplexen koordinierten Liganden durch das CNDO-Verfahren in der ursprünglichen POPLE'schen Parametrisierung, die für die Liganden beibehalten wurde, qualitativ richtig bezüglich der Orbitalreihenfolge und der Ladungsverteilung beschrieben werden. Dies gilt für andere Liganden wie etwa aromatische Kohlenwasserstoffe oder Polyene nur mit Einschränkungen. Die in Abbildung 11 zusammengestellten Komplexe, wurden im Rahmen dieser Arbeit berechnet. Aus den angesprochenen Gründen beziehen sich die Anwendungen daher nahezu ausschließlich auf Karbonylverbindungen, die, um abgeschlossene Schalen zu erreichen (SIDGEWICK-Regel), teilweise als Kationen und Anionen existieren. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, isoelektronische und damit verknüpft, isostere Reihen verschiedener Metalle zu untersuchen. Ebenso ist es möglich, durch sukzessiven Austausch der Karbonylliganden durch Nitrosylliganden derartige Verbindungsreihen auf Änderungen in den Bindungsverhältnissen zu untersuchen.

Es ist in diesem Zusammenhang wichtig zu bemerken, daß die Untersuchung dieser Reihen im Rahmen der oben angegebenen Parametrisierung unerläßlich ist, wenn man daran denkt, eventuell auch die Ligandenbasissätze gemäß Kapitel II.3.2 zu entkoppeln und zu einer völlig überarbeiteten Parametrisierung des CNDO-Verfahrens zu kommen. Die Durchführung dieses Vorhabens bleibt jedoch weiteren Arbeiten vorbehalten.

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
NEUTRAL		$Cr(CO)_6$	$Mn_2(CO)_{10}$	$Fe(CO)_5$	$Co_2(CO)_8$	$Ni(CO)_4$
		$Cr(NO)_4$	$Mn(NO)_3CO$	$Fe_2(CO)_9$	$Co_2(CO)_8$	$Ni(PF_3)_4$
		$C_6H_6Cr(CO)_3$		$Fe_3(CO)_{12}$	$Co_4(CO)_{12}$	
				$Fe(NO)_2(CO)_2$	$Co_4(CO)_{12}$	
					$Co(CO)_3NO$	
ANIONEN	$V(CO)_6^-$	$Cr_2(CO)_{10}^=$		$Fe(CO)_4^=$	$Co(CO)_4^-$	
KATIONEN				$Fe_2(CO)_{10}^{++}$		
				$Fe_2(NO)_6^{++}$		

Abbildung 11 : Übersicht über die im Rahmen der Arbeit diskutierten Komplexverbindungen

II.4.1.2 Einkernige Komplexe

Den einkernigen Komplexen kommt insofern eine besondere Bedeutung zu, als sie zur Bestimmung des Parametersatzes dienen. Dabei wurde versucht, an den homogenen Karbonylkomplexen $Ni(CO)_4$ und $Cr(CO)_6$ durch Anpassung an ab-initio Rechnungen eine optimale Korrelation zu erhalten.
Die Anpassung an das Experiment bietet bei diesen Verbindungen einige Schwierigkeiten, da nur wenige Orbitale (etwa im Photoelektronenspektrum) eindeutig zugeordnet werden können.

II.4.1.2.1 Der Habitus von Eigenwertspektren der Karbonylkomplexe

Wie allgemein aus der Ligandenfeldtheorie bekannt ist /173/, vereinfacht sich die Diskussion der elektronischen Zustände von Übergangsmetallkomplexen sehr stark, da der FOCK-Operator des jeweiligen Problems gemäß der normalerweise hohen Symmetrie transformiert. Hinzu kommen, wie in II.3.2.2.a gezeigt, die relativ kleinen Overlap-Integrale der besetzten d-Funktionen, die zu einem besonders hohen atomaren Charakter dieser Funktionen führen. Zudem liegen bei Karbonylkomplexen die Ligandenzustände relativ tief, sodaß sich das Zustandsspektrum grob in zwei Bereiche teilen läßt:
Zum einen die d-Zustände des Metalls (der Metalle) bei größeren und zum anderen die Ligandenzustände bei kleineren Energien.
Zu einer genaueren Analyse des Spektrums bedarf es dann einer detaillierten Zuordnung der einzelnen Zustände zu den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des Ligangenfeldes.
Im allgemeinen erfolgt dies durch Anwendung der jeweiligen Symmetrieoperationen auf die Einteilchenwellenfunktion. Eine einfache Anwendung

dieses Konzepts auf entartete Orbitale, wie man sie einer CNDO-Rechnung entnimmt, ist jedoch nicht einfach möglich, da die Wellenfunktionen nicht von Hause aus symmetrieadaptiert sind. Meistens bedarf es einer geeigneten Linearkombination, um zur symmetrieadaptierten Lösung zu gelangen. Diese Prozedur kann umgangen werden, wenn man, wie es von KIMBALL /174/ vorgeschlagen wurde, die Symmetrietransformation des AO-Basissatzes betrachtet. Dies geschieht am sinnvollsten an Hand von Tabellen, die für eine Reihe von Punktgruppen bei FIGUEREIDO /175/ angegeben sind. Zur Vervollständigung dieser Arbeiten wurde hier die fehlende im Zusammenhang mit Adsorbatmodellen benötigte Transformationstabelle für den Fall der Ikosaedersymmetrie für s,p,d-Basissätze erstellt und in Tabelle 4 angegeben.

II.4.1.2.2 Ein Parameterartefakt

Gemäß der Überlegungen in Kapitel II.3.2.2 müssen die Exponenten der SLATER-Funktionen und die Resonanzparameter festgelegt werden. Als Bezugsrechnungen standen Arbeiten von HILLIER /170/ und VEILLARD /171/ zur Verfügung. Die Tabellen 5 und 14 zeigen die ermittelten Parameter zusammen mit den Orbitalenergien. Die mit in die Tabellen aufgenommenen ab-initio Resultate zeigen, daß die Rechnungen zu sinnvollen Ergebnissen führen. Man findet bei hohen Energien Einteilchenzustände, die den Metallatomen zuzuschreiben sind und um ca. 10 eV separiert einen Bereich von Zuständen, die man den Liganden zuordnen muß. Im Vergleich zu den ab-initio-Ergebnissen zeigt sich allerdings, daß der zuletzt genannte Zustandsbereich wesentlich zu breit gefächert ist. Eine Analyse der in der POPLE'schen Näherung durchgeführten Rechnung für den reinen Liganden macht die Gründe für dieses Verhalten deutlich:

Tabelle 3 enthält CNDO/2-KOOPMANS /172/-Energien und beobachtete Ionisierungsenergien. Die Orbitalenergiedifferenzen zeigen das angesprochene Verhalten bereits beim isolierten Liganden, die Aufspaltung ist um den Faktor 1,4 bis 1,5 zu groß.
Überträgt man diese Argumentation auf die Situation im Ligandenfeld, so erwartet man für die dem CO zuzuordnenden Bereiche des Eigenwertspektrums eine um den Faktor 1,5 zu große Breite allein auf Grund dieses CNDO/2-Artefakts. Durch die Gleichbehandlung von s- und p-Elektronen im CNDO/2 wird über den unterschiedlichen Einfluß des Metalls diese Aufspaltung noch verstärkt, sodaß man mit einer Spreizung dieses Bandenbereiches um den Faktor 2 bis 2,5 rechnen muß. Dies wird bei der Auftragung der experimentellen Ionisierungspotentiale gegen die berechneten KOOPMANS Energien evident. In Abbildung 12 und 13 wird eine entsprechende Analyse für $Ni(CO)_4$ und $Cr(CO)_6$ an Hand des HeI-Photoelektronenspektrums durchgeführt. Die grobe Zuordnung kann an Hand des Eigenwertspektrums zwar erfolgen, die Banden ab 12 - 13 eV müssen aber über eine Gerade mit einer Steigung von 2,5 angepaßt werden. Gemäß dieser Geraden kann dann eine individuelle Zuordnung auch in diesem Bereich erfolgen. Die Ionisationen aus Metallzuständen müssen nicht unbedingt auf dieser Geraden liegen, da hier gemäß Kapitel II.3.2 eine flexiblere Parametrisierung eingeführt wurde.

Die so ermittelten Parameter für Nickel und Chrom dienten als Grundlage zur Bestimmung der entsprechenden Größen für die übrigen Übergangsmetallelemente. Die jeweiligen Metallparameter sind bei der Diskussion der einzelnen Verbindungen angegeben.

	CNDO/2	$\Delta E_{CNDO/2}$	$I_{p\ vert.}$	$\Delta E_{exp.}$ /38/	$E_{CNDO}-E_{exp}$
5σ	17,25		14,01		3,24
		3,84		2,52	
1π	21,09		16,85		4,24
		3,62		2,63	
4σ	24,71		19,68		5,03

Tabelle 3 Vergleich experimenteller und berechneter Orbitalenergien von freiem CO. (Energien in eV)

	a_g	a_u	t_{1g}	t_{1u}	t_{2g}	t_{2u}	g_g	g_u	h_g	h_u
S	1	0	0	1	0	1	0	0	1	0
P_{rad}	1	0	0	1	0	1	0	0	1	0
P_{tang}	0	0	1	0	0	1	1	1	1	1
D	1	0	1	2	1	2	2	2	3	2
CA	s	u	i	p	l	f	g	f	d	h

Tabelle 4: Transformationseigenschaften von s, p, d-Orbitalen auf den Ecken eines Ikosaeders

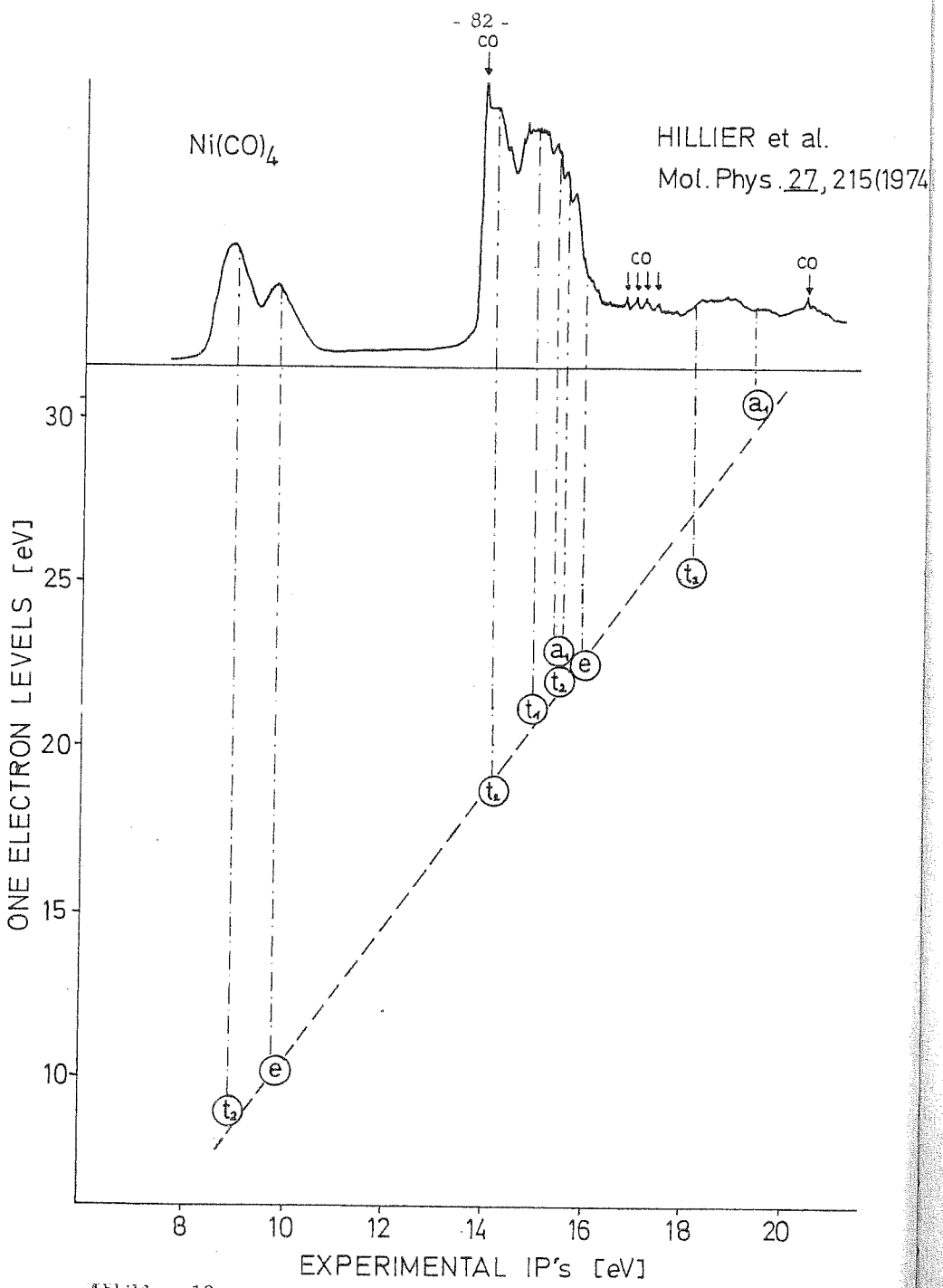


Abbildung 12

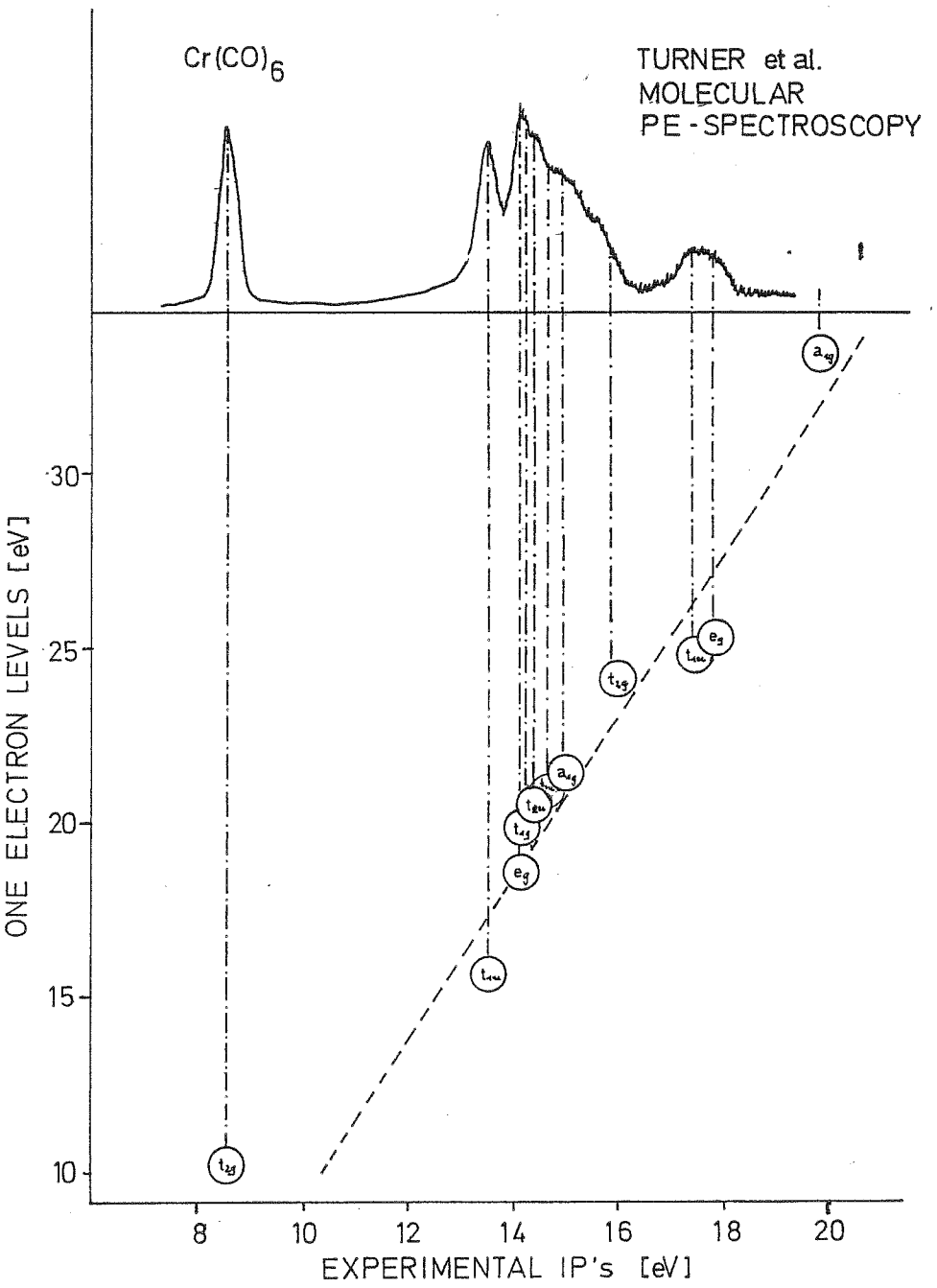
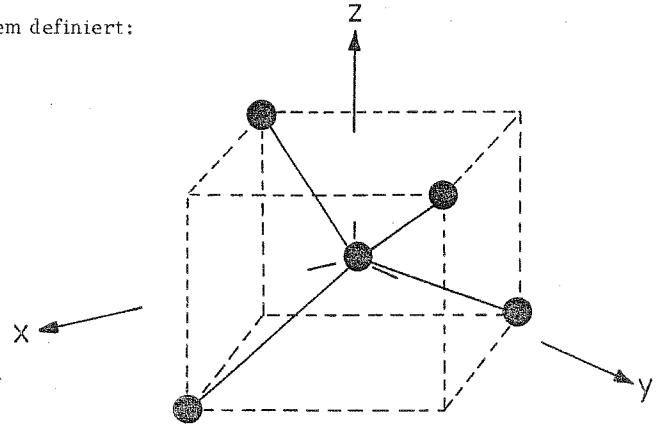


Abbildung 13:

II.4.1.2.3 Wahl des Koordinatensystems

Das Koordinatensystem wurde meist so gewählt, daß die Berechnung der Ligandenkoordinaten möglichst einfach wurde. Dabei lag der Koordinatenursprung in der Regel im Zentralmetall. Für alle behandelten tetraedrischen Komplexe wurde das gleiche Koordinatensystem definiert:



Die Kreise markieren die Positionen der dem Zentralatom nächstbenachbarten Zentren der Liganden.

II.4.1.2.4 Ligandenfeldsymmetrie T_d

$Ni(CO)_4$, $Co(CO)_4^-$, $Fe(CO)_4^{2-}$, $Co(CO)_3NO$, $Fe(CO)_2(NO)_2$, $Mn(CO)(NO)_3$, $Cr(NO)_4$

$Ni(CO)_4$ /178/

Das Standardbeispiel für tetraedrische Komplexe ist das $Ni(CO)_4$. Zum Einstieg in ein Verständnis der elektronischen Struktur dieses Komplexes

erweist sich eine Analyse des reinen Ligandenfeldes als sinnvoll. Abbildung 14 zeigt ein Korrelationsdiagramm der Zustände des freien CO-Moleküls mit denen von vier wechselwirkenden CO-Liganden auf den Positionen des im Komplex vorliegenden Tetraeders. Bemerkenswerterweise ist die Aufspaltung bis auf eine Ausnahme in allen Fällen deutlich kleiner als der Orbitalabstand. Nur das oberste Orbital (5σ) mit vorwiegendem 2s-Charakter am Kohlenstoff führt zu einer Aufspaltung (t_2,a), die den a-Zustand in den Bereich der t-Zustände verschiebt. Dies ist auf die größere Überlappung der s-Funktionen zurückzuführen, was auch durch die merkliche Aufspaltung der 4σ-Zustände erkennbar wird, die ebenfalls starken s-Anteil auf den Sauerstoffen tragen, wegen der größeren geometrischen Entfernung und der stärkeren Kontraktion jedoch nicht so stark wechselwirken können. In Tabelle 5 sind die Einteilchenenergien wie sie sich mit CNDO, ab-initio oder Pseudopotential-Methoden ergeben zusammengestellt. Die größten Koeffizienten der Wellenfunktion des entsprechenden Orbitals sind mit angegeben. Das Eigenwertspektrum kann in fünf Bereiche eingeteilt werden. Der erste umfaßt die d-Orbitale, der zweite, dritte und vierte Bereich korreliert mit dem 5σ, 1π, 4σ-Orbitalen des freien CO's, wobei der 5σ und 1π Bereich ineinander greifen, während der 4σ-Bereich separiert erscheint. Der energetisch tiefstliegende Bereich läßt sich eindeutig dem 3σ-Orbitalbereich zuordnen. Diese Einteilung findet man durch das Photoelektronenspektrum belegt. Die stärkere Vermischung der 5σ- und 1π-Bereiche ist im wesentlichen auf die größere Aufspaltung 5σ-Orbitale zurückzuführen, da diese direkt die Koordination zum Zentralmetall herstellen. Außerdem kommt, was das Photoelektronenspektrum anbetrifft, eine weitere Überlegung hinzu, die mit der unterschiedlichen Schwingungsstruktur von σ- und π-Orbitalen zusammenhängt. So wie die π-Wechselwirkung stärker vom Abstand der wechselwirkenden Zentren abhängt als die σ-Wechselwirkung, ändert sich der Erwartungs-

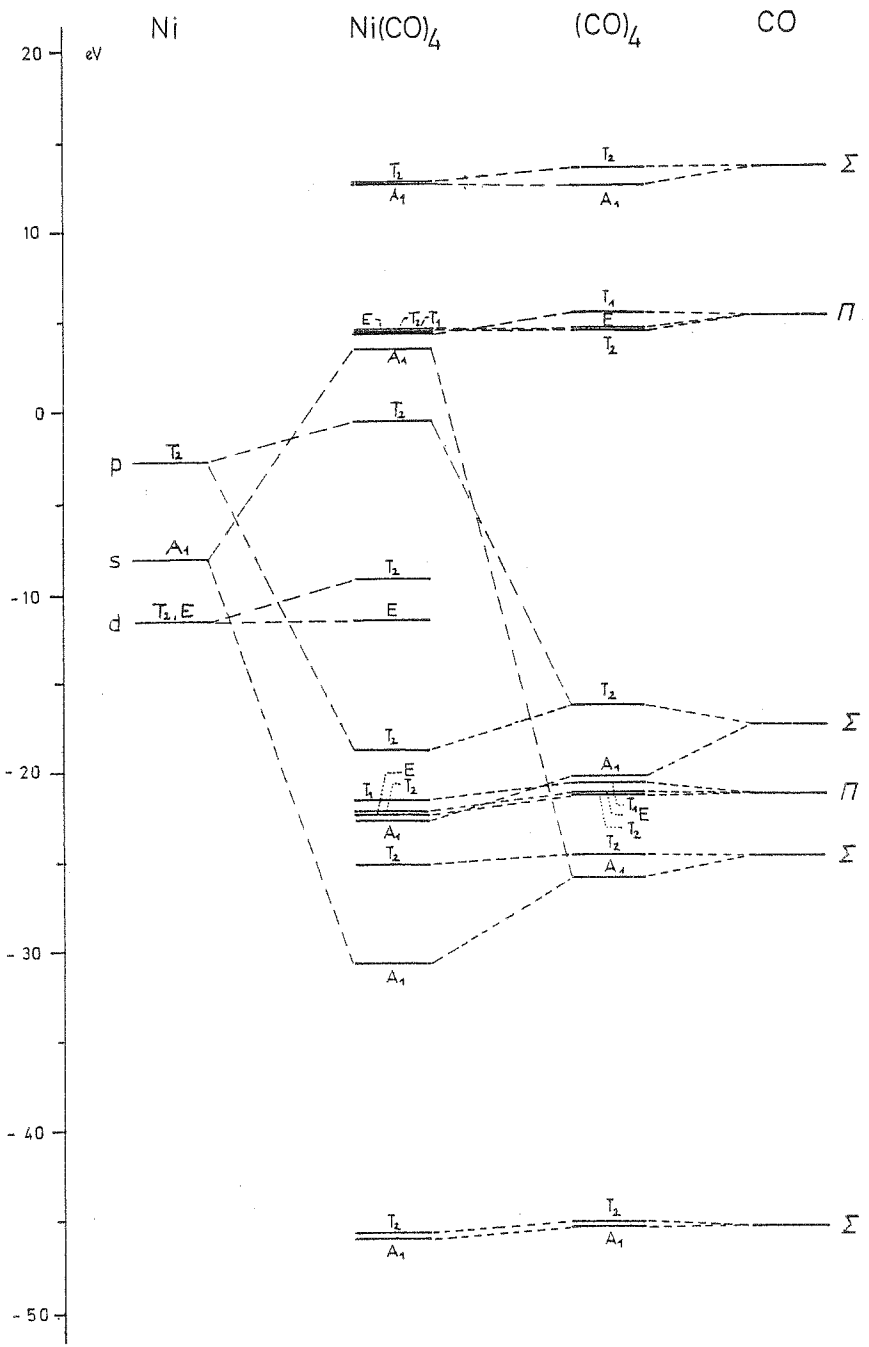


Abbildung 14: Korrelationsdiagramm für Metall-, Liganden- und Komplex-einteilchenzustände

wert der Einteilchenenergie des π-Orbitals mit der Normalkoordinate stärker als bei σ-Niveaus /175/. Da diese Größe aber gerade die Kopplung zwischen elektronischem und vibratorischem Zustand bestimmt, findet man im allgemeinen bei Ionisationen aus π-Niveaus ausgeprägte Schwingungsstrukturen. Dies führt im Falle der Karbonyle zu einer noch verstärkten Bandenüberlagerung und prägt das optische Erscheinungsbild des Spektrums in der Weise, daß 5 σ und 1 π-Bandensysteme völlig zusammenwachsen /179/. Es fällt auf, daß X_α-SW /123/ in diesem Falle ein anderes mit dem Experiment nicht in Einklang zu bringendes Resultat liefert. Im X_α-Resultat sind 5σ-Anteile energetisch unter die 4 σ-Niveaus verschoben.

Eine auffällige Eigenschaft des Eigenwertspektrums wird jedoch von allen bisher diskutierten theoretischen Verfahren realisiert:

Die Energiedifferenz zwischen d-Metallzuständen und Ligandenzuständen beträgt laut Theorie ca. 8-10 eV, im Unterschied zum Experiment, wo man eine Differenz von ca. 6 eV findet, sodaß die Ionisationen der Liganden in die Nähe derjenigen des freien Moleküls erscheinen. Die Metallzustände liegen dagegen bei Energien, die um ca. 1 - 1,5 eV kleiner als die Bindungsenergien des freien Atoms (VOIP: 12,0 eV, IP_1: 7,63 eV) sind. Diese Beobachtung kann über das Wechselspiel von destabilisierender elektrostatischer Abstoßung bei Annäherung der Liganden und stabilisierender Positivierung des Zentralmetalls durch Elektronenabzug auf die Liganden rationalisiert werden:
(siehe Abbildung 15):

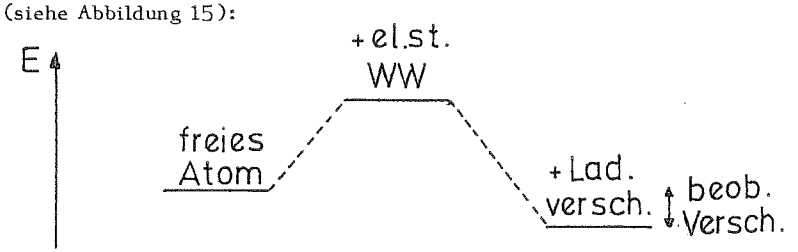


Abb. 15

DV ab-initio		Pseudo-potential		HS ab-initio		X -SW		CNDO		Koeffizienten der Wellenfunktion		
$5t_2$	42,86	$5t_2$	41,71	$5t_2$	41,63	$5t_2$	28,44	$5t_2$	45,96		C2s	O2s
$6a_1$	42,83	$6a_1$	41,66	$6a_1$	41,63	$6a_1$	28,44	$6a_1$	45,59		C2s	O2s
$7a_1$	23,26	$7a_1$	23,37	$7a_1$	22,01	$7a_1$	15,35	$7a_1$	30,54	Ni4s	C2s	
$6t_2$	22,58	$6t_2$	23,32	$6t_2$	21,58	$6t_2$	14,95	$6t_2$	25,08			O2p
$8a_1$	19,59	1e	18,69	$8a_1$	18,86	$8a_1$	13,42	$8a_1$	22,54			O2p
$7t_2$	18,97	$7t_2$	18,69	1e	18,09	$7t_2$	12,28	1e	22,31	Ni3d	C2p	O2p
1e	18,97	$8t_2$	18,56	$7t_2$	18,01	1e	10,68	$7t_2$	22,16	Ni3d/4p	C2p	O2p
$1t_1$	18,69	$1t_1$	18,37	$1t_1$	17,77	$8t_2$	18,68	$1t_1$	21,23		C2p	O2p
$8t_2$	18,48	$8a_1$	18,26	$8t_2$	17,52	$1t_1$	10,28	$8t_2$	18,74	Ni3d	C2s	
2e	13,50	2e	13,03	2e	12,82	2e	7,08	2e	11,39	Ni3d		
$9t_2$	11,67	$9t_2$	10,64	$9t_2$	10,75	$9t_2$	6,26	$9t_2$	8,97	Ni3d/4p		

Tabelle 5: Vergleich der Einelektronenzustände von $Ni(CO)_4$ nach verschiedenen Verfahren (eV)

DV: DEMUYNCK, VEILLARD,
HS: HILLIER, SAUNDERS

Ni: $\xi_s = 1,53$ $\xi_p = 0,45$ $\xi_d = 2,18$
$-\beta_s = 5,0$ $-\beta_p = 5,0$ $-\beta_d = 10,0$

Wenn das molekulare Potential relativ klein ist, wird die beobachtete Verschiebung allein durch die Ladungsänderung am Metall bestimmt. Sollten Relaxationsbeiträge, die durch Umordnung der Elektronenverteilung bei der Ionisierung hervorgerufen werden, eine entscheidende Deutung für die Lage der Bande im Spektrum spielen, so erwartet man für die entsprechende Ionisierung relativ kleine Bindungsenergien. Für den Fall einer besonders hohen Positivierung könnte dieser Effekt auch überkompensiert werden, was aber im Fall der Karbonyle nicht zu erwarten ist, da viele theoretische Verfahren übereinstimmend relativ kleine Positivierungen am Zentralmetall gefunden haben.

Zusammenfassend kann man aus diesen Überlegungen schließen, daß der beobachtete relativ kleine Abstand zwischen Metall- und Ligandenzuständen dadurch zustande kommt, daß die Stabilisierung der Ligandenniveaus aufgrund der eingegangenen Bindung durch einen erheblichen Relaxationsbeitrag im Bereich der Ligandenzustände kompensiert wird.

Derartige Relaxationseffekte werden in Kapitel II.5.2 mittels eines störungstheoretischen Vielteilchenverfahrens näher untersucht.

Die Ladungsverteilung im Komplex faßt Tabelle 6 zusammen. Dabei stellt man fest, daß das Zentralatom leicht positiviert und die Liganden entsprechend schwach negativiert erscheinen. Im Ligand wird der Sauerstoff aufgrund seiner höheren Elektronegativität stärker negativiert als der Kohlenstoff. Die positive Ladung am Zentralatom führt zu einer Konfiguration des Metalls von

$$Ni \quad 4s^{0.5}\,4p^{0.1}\,3d^{9.0}$$

Gegenüber der Referenzkonfiguration $4s^1\,3d^9$ bedeutet dies eine Umverteilung von Elektronen in die 4p-Niveaus am Nickel und zeigt somit die Bedeutung der p-Funktionen für die Bindung zu den Liganden an /126/.

$Ni(CO)_4$

Ni-Atom:	4s	0,4812	9,6374 (+0,3626)
	4p	0,0864	
	3d(e)tot	3,5606	
	3d(t_2)tot	5,5092	
C-Atom:	2s	1,6040	3,9899 (+0,0101)
	2p	2,3859	
O-Atom:	2s	1,6992	6,1008 (-0,1008)
	2p	4,4016	

WIBERG-Indices:

K_{Ni-C} 0,58

K_{C-O} 2,49

Freies CO

C-Atom:	2s	1,6907	3,9526 (+0,047)
	2p	2,2619	
O-Atom:	2s	1,7013	6,0474 (-0,047)
	2p	4,3461	

WIBERG-Index:

K_{C-O} 2,61

Tabelle 6: Vergleichende Dichteanalyse von $Ni(CO)_4$ und freiem CO

Die Teilnahme der p-Funktionen an der Bindung wird klar, wenn man einen σ-Hin- π-Rückbindungsmechanismus zwischen Ligand und Zentralatom zur Erklärung heranzieht, wobei über die freien Elektronenpaare an den Kohlenstoffen Ladung auf das Zentralatom fließt, gleichzeitig aber über die besetzten Orbitale des Nickels eine Rückbindungsbeziehung zu den antibindenden π-Orbitalen des Liganden besteht. Die d-Orbitale werden insgesamt in ihrer Population relativ wenig beeinfluß und spalten lediglich ein Ligandenfeld auf.

Zur näheren Charakterisierung des Bindungsmechanismus, der allgemein als CHATT-DEWAR-DUNCANSON /180,181/-Modell bezeichnet wird, dient eine künstliche σ / π -Seperation, die im $Ni(CO)_4$ bezüglich der dreizähligen Symmetrieachse entlang der der Ligand koordiniert ist, durch geführt wird. (siehe Tabelle 7)

Sie zeigt, daß der Ligand über das freie Elektronenpaar am Kohlenstoff eine starke σ-Bindung zum Zentralatom aufbaut, gleichzeitig aber auch als guter π-Acceptor wirkt, was dazu führt, daß dem Metall letztlich Ladung entzogen und auf die CO-Liganden verteilt wird. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den bisher besten ab-initio Resultaten /171/, wohingegen andere semiempirische Verfahren zu deutlich hohen negativen Ladungen am Zentralatom und entsprechend positiven Ladungen am Liganden führen /145/.

Eine weitere Unterstützung des Bindungskonzeptes ergibt sich aus dem Vergleich der Bindungsordnungen (WIBERG-Indices) von komplexiertem und nichtkomplexiertem CO. Wie man der Tabelle 6 entnimmt, sinkt die Bindungsordnung bei Koordination des Liganden. Dies ist zu erwarten, wenn man bedenkt, daß die Rückbindung in antibindende Orbitale des Liganden erfolgt. Das Verhältnis der WIBERG-Indices für die Metall-Kohlenstoffbindung und die Metall-Sauerstoffbindung stimmt in etwa mit dem Verhältnis der entsprechenden Overlap-Populationen aus den zitierten ab-initio Rechnungen /170, 171/ überein. Vergleicht man die

	CO	$Ni(CO)_4$	CO	$Ni(CO)_4$	$\Delta(Ni(CO)_4\text{-}CO)$	
	σ		π		σ	π
C	2,7754	2,4860	1,1772	1,5038	-0,2894	0,3266
O	3,2247	3,1697	2,8228	2,9211	-0,055	0,0983

Tabelle 7: Vergleichende σ/π-Separation von $Ni(CO)_4$ und freiem CO

CO-Bindungsordnungen mit den entsprechenden Kraftkonstanten, die aus IR-Messungen ermittelt wurden, so stellt man fest, daß die Komplexierung in der Tat mit einer Erniedrigung der Kraftkonstanten von 18,76 mdyn/Å auf 17,82 mdyn/Å /242/ einhergeht.

$Co(CO)_4^-$ /182/, $Fe(CO)_4^{2-}$ /183/

Ersetzt man das Nickelatom durch Kobalt oder Eisen, so muß, um einen Singulett-Grundzustand zu gewährleisten, gleichzeitig die Ladung des Moleküls auf -1 bzw. -2 steigen, sodaß man zu den Anionen $Co(CO)_4^-$ und $Fe(CO)_4^{2-}$ gelangt.

Dies führt, wie die entsprechenden Rechnungen zeigen, zu keinen wesentlichen Änderungen der Orbitalsequenz, bezogen auf $Ni(CO)_4$. Das Korrelationsdiagramm (Abbildung 16) zeigt, daß durch das Hinzukommen eines Elektrons das Spektrum des Anions um ca. 4 - 5 eV zu höheren Energien verschoben wird.

Obwohl diese Verschiedungen den für Anionen zu erwartenden Trend zeigen, werden die Verschiebungen im Salz selbst stark vom Coulombfeld der Kationen mitbestimmt und somit erheblich kleiner sein. Daher bieten die aus der Rechnung ermittelten Werte nur einen grob qualitativen Überblick über die zu erwartende Situation.

Photoelektronenspektren durch He-Anregung sind von diesen Substanzen nicht bekannt.

Ein Vergleich der tetraedrischen Karbonyle ergibt auch im Rahmen der Analyse der Wellenfunktion die zu erwartenden Trends. Tabelle 8 faßt die Elektronenverteilungen zusammen.

Die wesentlichen Ergebnisse sind:

i) Die Beteiligung der 4p-Orbitale an der Rückbindung wächst stark an, während die Populationen der s-Orbitale beim $Co(CO)_4^-$ noch identisch der beim $Ni(CO)_4$ ist, dann aber zum $Fe(CO)_4^{2-}$ auf Kosten

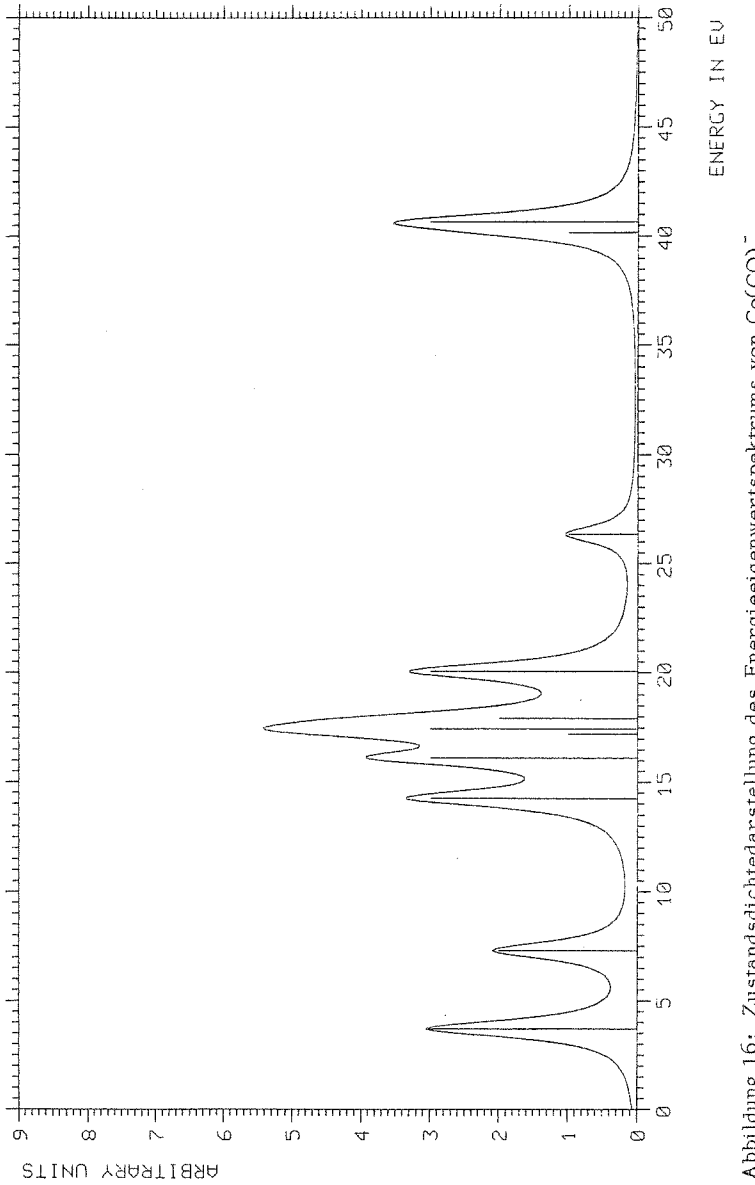


Abbildung 16: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums von $Co(CO)_4^-$

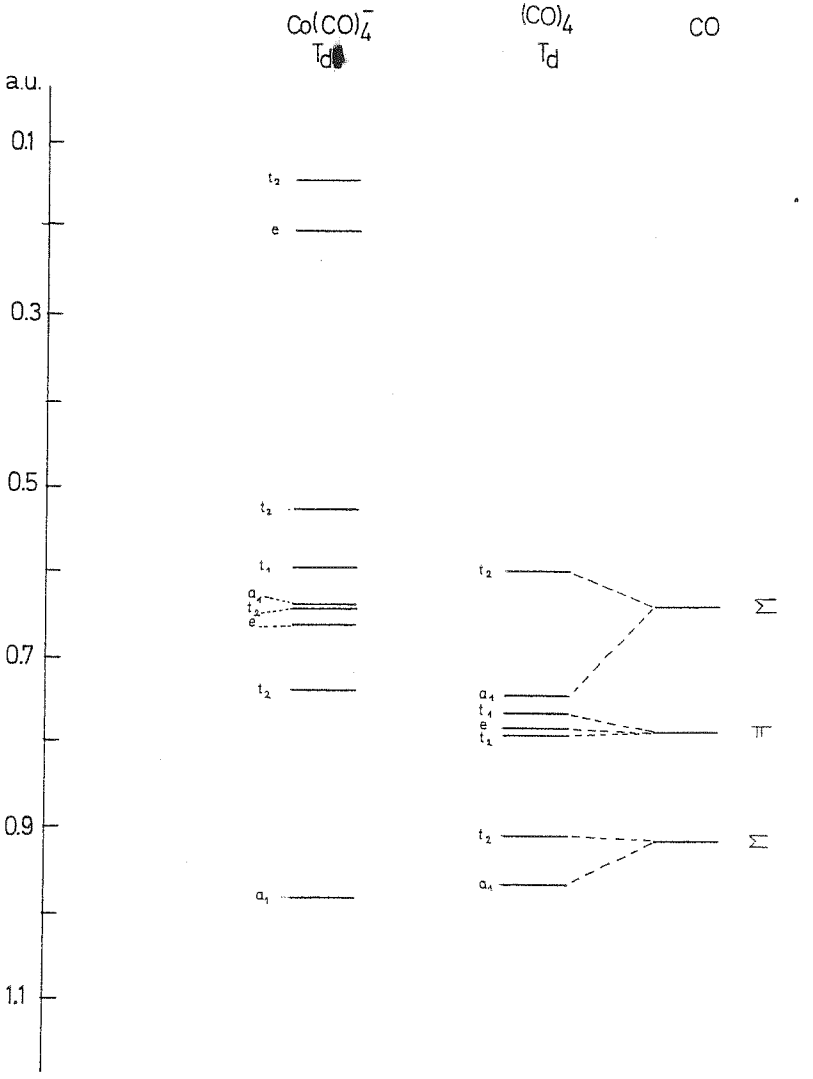


Abbildung 16 a: Korrelationsdiagramm für Liganden- und Komplexzustände

der d-Orbitale deutlich zunimmt. Bedenkt man, daß zwischen Eisen und Mangan die Referenzkonfiguration von sd^{n-1} nach s^2d^{n-2} wechselt, so sollte man innerhalb der Periode mit sinkender Kernladungszahl bei gleichen geometrischen Verhältnissen eine Zunahme an s-Charakter des Metallatoms erwarten.

ii) Die Erniedrigung der Oxidationsstufe des Zentralmetalls bringt nicht nur eine Erhöhung der Elektronendichte am Metall, sondern auch der Elektronendichte am Liganden mit sich, die allerdings im wesentlichen am Karbonylsauerstoff lokalisiert wird. Zusammen mit den unter i) aufgeführten Ergebnissen zeigt sich darin verstärkt, die große π-Akzeptorfähigkeit der CO-Liganden.

iii) Betrachtet man die Änderung der Bindungsordnungen beim Übergang von $Ni(CO)_4$ zu $Co(CO)_4^-$ und $Fe(CO)_4^{2-}$, so zeichnet sich ein bemerkenswerter Verlauf ab. Man findet eine Erhöhung der Metall-Kohlenstoff-Bindungsordnung bei gleichzeitiger Abnahme der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungsordnung. Diese Gegenbewegung zeigt sich auch in den experimentell ermittelten Kraftkonstanten, wie aus Tabelle 8 zu entnehmen ist. Ähnliche Verhältnisse findet BAERENDS und ROS mit Hilfe von $X\alpha$-SW-Rechnungen /184/.

Nitrosylsubstituierte Karbonyle

Substituiert man die streng tetraedrischen Karbonyle durch Nitrosylgruppen, so macht sich dies durch Aufhebung der im Tetraeder vorhandenen Entartung bemerkbar. Um diesen Effekt, zusammen mit der Änderung des Ligandeneigenwertspektrums zu untersuchen, wurde die Reihe der durch sukzessive Substitution des CO's durch NO er-

a) $Co(CO)_4^-$ ξ_s 1,425, ξ_p 0,44, ξ_d 1,93, $-\beta_s$ = 5,0, $-\beta_p$ = 5,0, $-\beta_d$ = 10,0

Co-Atom:	4s	0,5141	9,2754
	4p	0,7800	
	3d(e)tot	3,2874	(-0,2754)
	3d(t_2)tot	4,6938	
C-Atom:	2s	1,4993	3,9825
	2p	2,4831	(+0,0175)
O-Atom:	2s	1,6973	6,1987
	2p	4,5014	(-0,1987)

WIBERG-Indices: Kraftkonstanten /243/:

K_{Co-C} 0,97 k_{Co-C} 3,55 mdyn / Å

K_{C-O} 2,15 k_{C-O} 13,22 mdyn / Å

b) $Fe(CO)_4^{2-}$ ξ_s = 1,375, ξ_p = 0,41, ξ_d = 1,68, $-\beta_s$ = 6,0, $-\beta_p$ = 6,0, $-\beta_d$ = 9,0

Fe-Atom:	4s	0,8440	9,1142
	4p	1,4955	
	3d(e)tot	3,0922	(-1,1142)
	3d(t_2)tot	3,6822	
C-Atom	2s	1,4212	3,9923
	2p	2,5712	(+0,0077)
O-Atom:	2s	1,6965	6,2291
	2p	4,5326	(-0,2291)

WIBERG-Indices: Kraftkonstanten /243/:

K_{Fe-C} 1,19 k_{Fe-C} 4,06 mdyn / Å

K_{C-O} 2,08 k_{C-O} 11,40 mdyn/ Å

Tabelle 8: Dichteanalyse für a: $Co(CO)_4^-$ und b: $Fe(CO)_4^{2-}$

haltenen Komplexverbindungen betrachtet. Da der NO-Ligand im Gegensatz zum CO ein drei-Elektronen σ -Donor und π-Akzeptor ist, muß bei der Substitution eines CO-Liganden durch NO die Kernladungszahl des Zentralatoms um eine Einheit verringert werden. Daraus ergibt sich die wohlbekannte Reihe /178/:

$Ni(CO)_4$ $Co(CO)_3NO$ /187/ $Fe(CO)_2(NO)_2$ /187/ $Mn(CO)(NO)_3$ $Cr(NO)_4$ /186/

Dem Korrelationsdiagramm (Abbildung 17) entnimmt man die Änderungen des Eigenwertspektrums aufgrund der unterschiedlichen Substitutionen. Im Bereich der d-Orbitale spaltet im $Co(CO)_3NO$ der t_2-Zustand in einen a_1 und einen e-Zustand auf, wobei diese Aufspaltung deutlich kleiner ist als die tetraedrische t_2-e-Aufspaltung. Die Ligandenfeldaufspaltung macht sich im Bereich der 5σ , 1π und 4σ -Orbitale durch Verlust der deutlichen Trennung zwischen den einzelnen Bereichen bemerkbar. Dieser Trend verstärkt sich zum $Fe(CO)_2(NO)_2$, um dann wieder zum $MnCO(NO)_3$ und zum $Cr(NO)_4$ abzunehmen. Ein Vergleich mit gemessenen Photoelektronenspektren (siehe Abbildung 18, 19) spiegelt diese Ergebnisse insofern wieder, als die energetisch tiefliegende Flanke relativ langsam an Intensität verliert (in der oben angegebenen Reihenfolge) und im Mittel etwa doppelt so intensiv bleibt wie beim $Ni(CO)_4$. Da kein Photoelektronenspektrum der Mangan- und Chromverbindungen vorliegt, können die diesbezüglichen Aussagen nicht überprüft werden. Man kann lediglich den Vergleich mit dem reinen NO-Liganden anstellen. In dem entsprechenden Photoelektronenspektrum findet man, sieht man von der Ionisation des einsamen Elektrons ab, einen Bereich von 4 eV ab 16 eV Ionisationspotential, wo die dem 1π und 5σ - zuzuordnenden Banden liegen. Davon separiert findet man, im HeI-Spektrum nicht mehr sichtbar, die 4σ Ionisation. Betrachtet man die homogene Nitrosylverbindung, so findet man dieses Bild bestätigt.

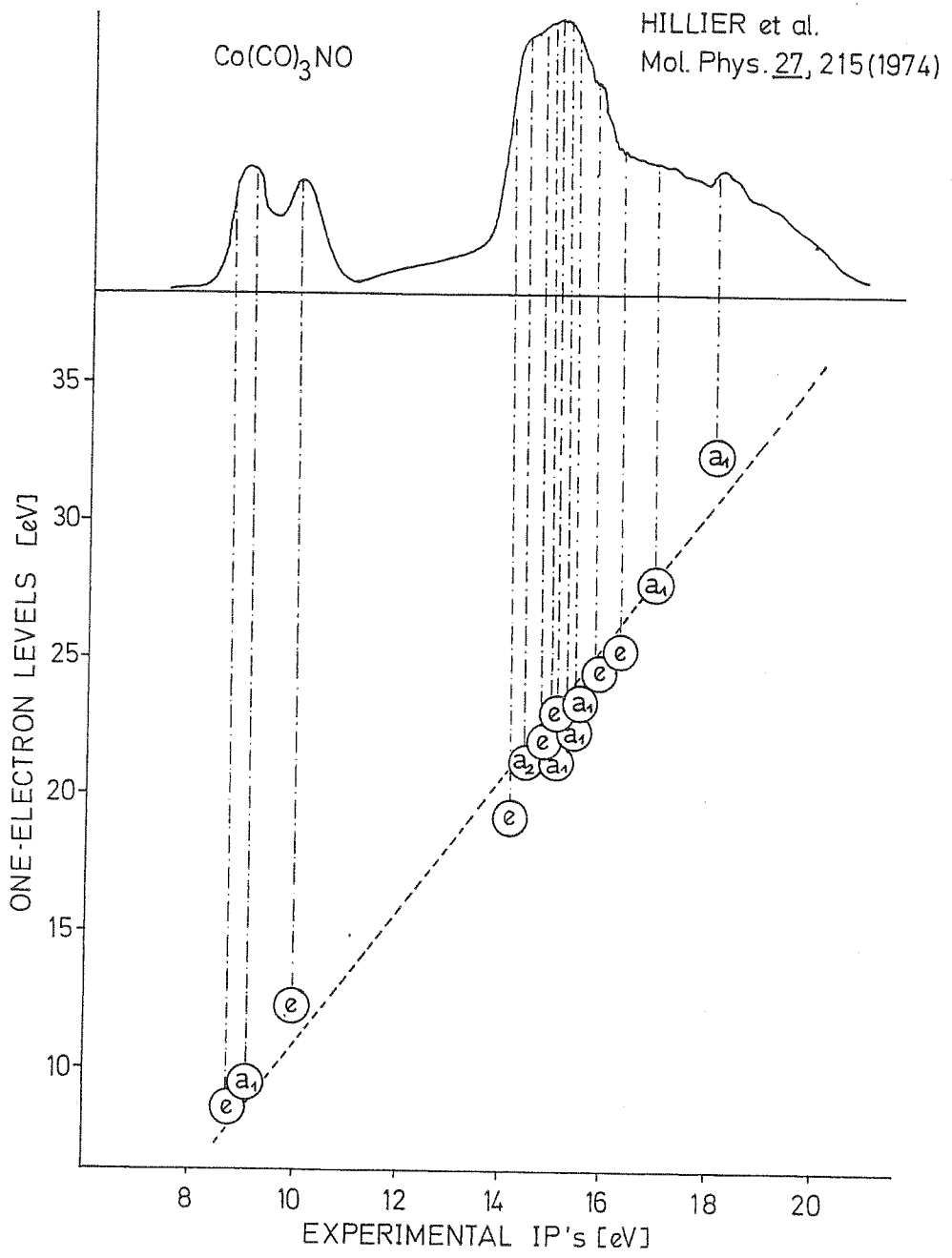


Abbildung 18:

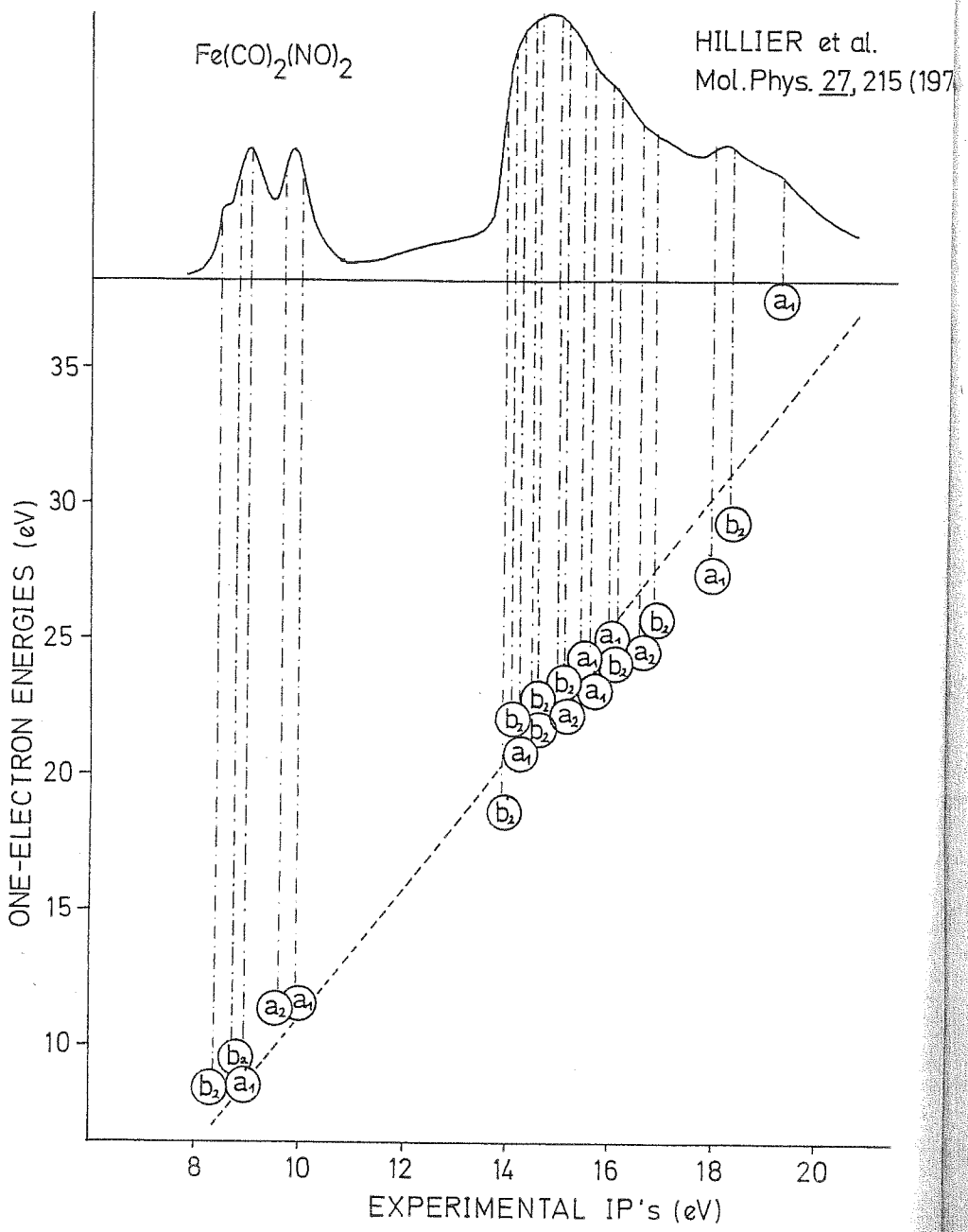


Abbildung 19:

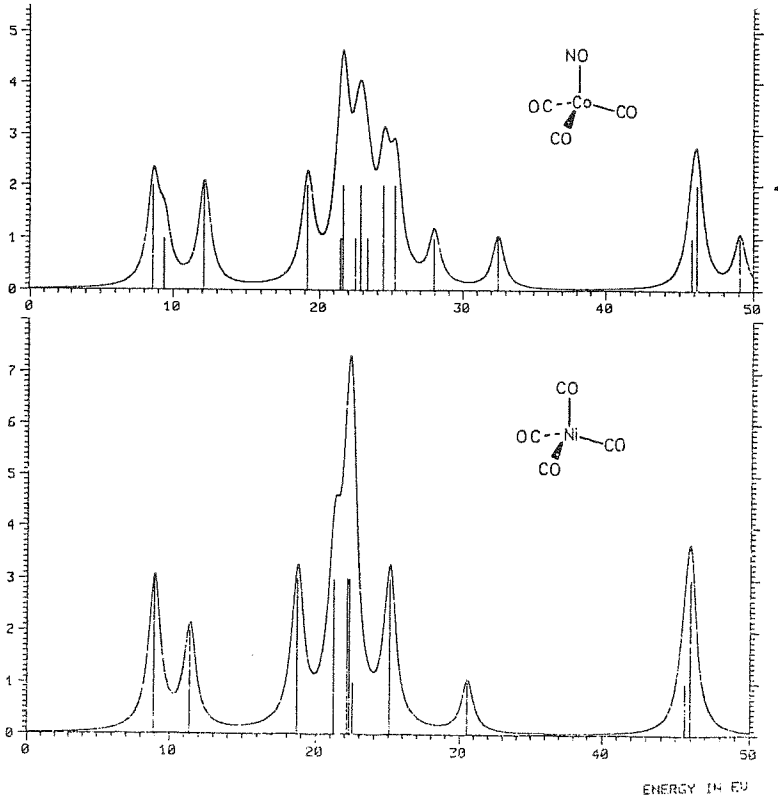


Abbildung 17: Zustandsdichtediagramme der Energieeigenwertspektren von $Ni(CO)_4$ $Co(CO)_3NO$ $Fe(CO)_2(NO)_2$ $Mn(CO)(NO)_3$ und $Cr(NO)_4$

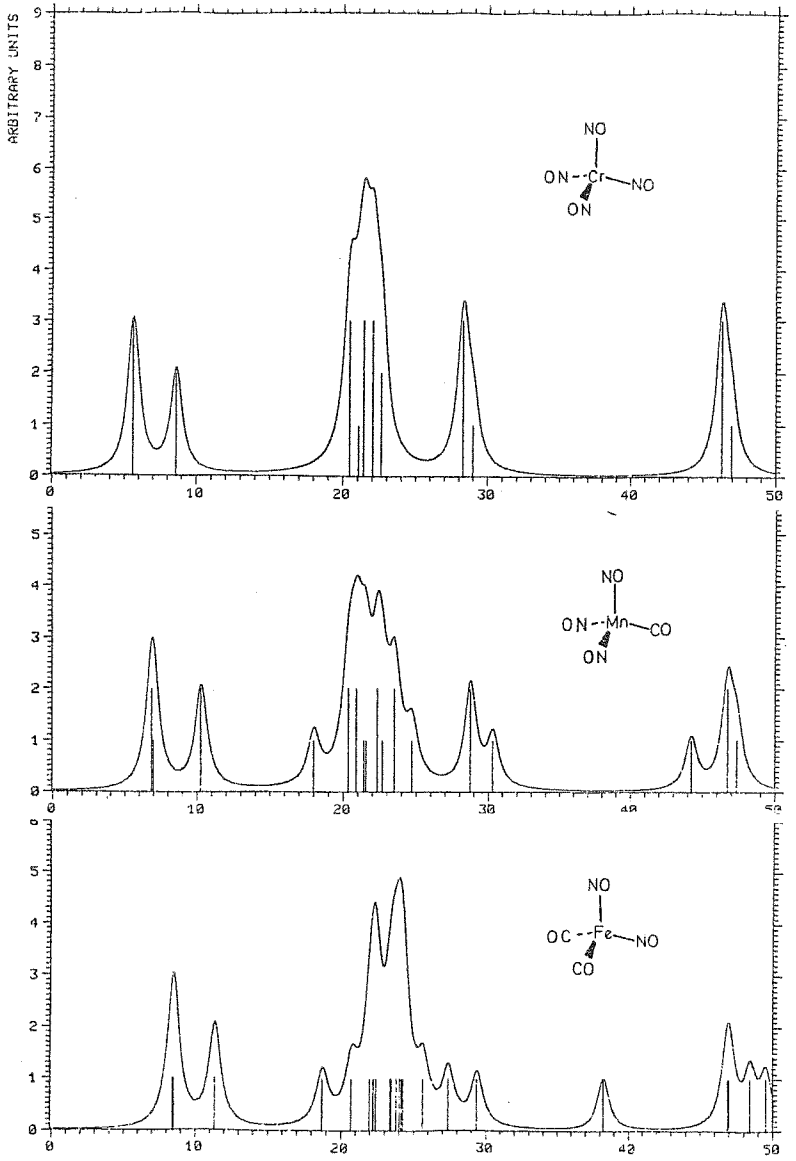


Abbildung 17: Fortsetzung

Die Ionisierungsenergien der Metallzustände zeigen für die ersten drei Verbindungen im Korrelationsdiagramm (Abbildung 17) in Übereinstimmung mit dem Experiment nahezu keine Verschiebungen. Erst bei einer überwiegenden Zahl von Nitrosylgruppen werden die Linien zu deutlich niederen Ionisierungsenergien verschoben. Diese Verschiebung erreicht beim $Cr(NO)_4$ (gegen $Ni(CO)_4$) ca. 3 eV und ist auf die stärkere Elektronendonorwirkung der NO-Gruppen zurückzuführen, da das zusätzliche oberste besetzte Orbital des freien NO der Symmetrie π_g angehört, in Tetraedersymmetrie (4NO's) nach t_2 transformiert und so an die d-Orbitale ankoppelt.

Eine Negativierung des Zentralatoms gegenüber $Cr(CO)_5$ wird jedoch nicht beobachtet (siehe unten), wie die Betrachtung der Ladungsdichten (Tabelle 12) zeigt. Offenbar sind die Donor-Akzeptor Wirkungen des NO-Liganden insgesamt mit denen des CO-Liganden vergleichbar, sodaß sich bei veränderter Substitution keine großen Effekte in den Ligandenpopulationen einstellen. Eine σ/π-Separation, wie sie bereits für die tetraedrischen Carbonyle durchgeführt wurde, ergibt eine leicht verstärkte σ-Donorwirkung der CO-Gruppen mit steigender Zahl der NO-Gruppen. Die π-Rückbindung, die noch weniger stark ansteigt, wirkt sich stärker auf den Sauerstoff als auf den Kohlenstoff aus. Resultierend findet man eine größere Bindungsordnung für die Metall-Stickstoff- als für die Metall-Kohlenstoff Bindung.

Die CO-Bindungsordnung bleibt dagegen größer als die der NO-Bindung. (Tabelle 9 bis 11)

Die aus den IR-Spektren erhaltenen Kraftkonstanten weisen den gleichen Trend auf, wie man aus Tabellen 9 bis 12 entnimmt.

Die Größe der s und p-Populationen in der Reihe, weist die Bedeutung dieser Orbitale für die Komplexierung aus.

$Co(NO)(CO)_3$

Co-Atom:	4s	0,4922	8,8645 (+0,1355)
	4p	0,3933	
	3d	7,9729	
C-Atom:	2s	1,5066	3,9518 (+0,0482)
	2p	2,4452	
O-Atom:	2s	1,6878	6,0978 (-0,097)
	2p	4,4100	
N-Atom:	2s	1,6775	4,8752 (+0,1248)
	2p	3,1977	
O-Atom:	2s	1,7282	6,1115 (-0,1115)
	2p	4,3834	

WIBERG-Indices:

K_{Co-C}	0,77
K_{Co-N}	1,11
K_{C-O}	2,30
K_{N-O}	1,87

Kraftkonstanten:

k_{Co-C}	2,306 mdyn / Å
k_{Co-N}	4,849 mdyn / Å
k_{C-O}	16,814 mdyn / Å
k_{N-O}	13,510 mdyn / Å

Dipolmoment: 0,36024 D

	σ	π
C	2,4006	1,5512
O	3,1613	2,9365
N	2,7031	2,1721
O	3,2479	2;8637

Tabelle 9: Dichteanalyse für $Co(NO)(CO)_3$

$Fe(CO)_2(NO)_2$

Fe-Atom:	4s	0,8363	7,8677 (+0,1323)
	4p	0,4697	
	3d	6,5615	
C-Atom:	2s	1,3827	3,8850 (+0,115)
	2p	2,5024	
O-Atom:	2s	1,6845	6,1075 (-0,1071)
	2p	4,4244	
N-Atom:	2s	1,5959	4,9093 (-0,0907)
	2p	3,3133	
O-Atom:	2s	1,7312	6,1648 (-0,1648)
	2p	4,4336	

WIBERG-Indices:

K_{Fe-C}	0,65
K_{Fe-N}	1,33
K_{C-O}	2,20
K_{N-O}	1,72

Kraftkonstanten:

k_{Fe-C}	2,09 mdyn / Å
k_{Fe-N}	5,07 mdyn / Å
k_{C-O}	16,92 mdyn / Å
k_{N-O}	13,02 mdyn / Å

	σ	π
C	2,2804	1,6047
O	3,1612	2,9459
N	2,7041	2,2051
O	3,1064	3,0584

Tabelle 10: Dichteanalyse für $Fe(CO)_2(NO)_2$

$Mn(NO)_3CO$ $\xi_s = 1,325$, $\xi_p = 0,39$, $\xi_d = 1,499$, $-\beta_s = 4,0$, $-\beta_p = 4,0$, $-\beta_d = 8,0$

Mn-Atom:	4s	0,3844	6,5048
	4p	0,0627	(+0,4952)
	3d	6,0527	
C-Atom:	2s	1,4432	3,9178
	2p	2,4726	(+0,0822)
O-Atom:	2s	1,6973	6,1733
	2p	4,4760	(-0,1733)
N-Atom:	2s	1,6395	4,9111
	2p	3,2714	(+0,0889)
O-Atom:	2s	1,7433	6,2237
	2p	4,4804	(-0,2237)

WIBERG-Indices:

K_{Mn-C}	0,9
K_{Mn-N}	1,16
K_{C-O}	2,19
K_{N-O}	1,73

	σ	π
N	2,7955	1,8003
O	3,1905	3,0332
C	2,3444	1,5340
O	3,1832	2,9901

Tabelle 11: Dichteanalyse für $Mn(NO)_3CO$

$Cr(NO)_4$

Cr-Atom:	4s	0,2760	5,7953
	4p	0,0003	(+0,2047)
	3d	5,5190	
N-Atom:	2s	1,6456	4,8884
	2p	3,2428	(+0,1116)
O-Atom:	2s	1,7492	6,1627
	2p	4,4135	(-0,1627)

WIBERG-Indices:

K_{Cr-N}	1,05
K_{N-O}	1,82

	σ	π
N	2,7596	2,1288
O	3,1567	3,0060

Tabelle 12: Dichteanalyse für $Cr(NO)_4$

II.4.1.2.5 Ligandenfeldsymmetrie D_{3h} (Pentagonal-Bipyramidal)

Als einzige Verbindung dieser Symmetrie wurde hier das Eisenpentakarbonyl $Fe(CO)_5$ /178/ untersucht.
Zu dieser Substanz existiert in der Literatur erstaunlich wenig detailliertes theoretisches Material.
Es besteht daher zur Zeit keine Möglichkeit an ab-initio-Einteilchenenergien zu eichen. Die zur CNDO-Rechnung verwendeten Parameter wurden daher durch Interpolation zwischen Chrom und Nickelparametern bestimmt. Das Eigenwertspektrum der Eisenverbindung hat den Habitus eines typischen Karbonylspektrums mit separierten d-Zuständen. Hier zeigt sich die für eine Bipyramide typische Ligandenfeldaufspaltung in zwei entartete besetzte Zustände der Symmetrie e' und e'' und einen unbesetzten a_1-Zustand.
Die Orbitale der Liganden liegen, wie die Zustandsdichtedarstellung (Abbildung 20) zeigt, wiederum im energetisch tieferen Bereich. Die Korrelation der Zustände des Komplexes mit den reinen Ligandenfeldzuständen (siehe Abbildung 21) bestätigt die geometrische Determination des Spektrums und zeigt, daß man wie bei $Ni(CO)_4$ im wesentlichen eine Klassifikation nach den CO-Molekülorbitalen 5σ, 1π und 4σ vornehmen kann und die Reihenfolge bis auf eine Vermischung von 5σ und 1π erhalten bleibt.
Ein Vergleich mit Photoelektronenspektren ist wegen fehlender Experimente nur im Bereich der beiden niedrigsten Ionisierungen möglich /189/. Man findet zwei gleich intensive Banden bei 7.96 eV und 9.5 eV, die sich widerspruchsfrei den beiden entarteten Banden bei 9.92 und 11.25 eV zuordnen lassen.
Das Eisenpentakarbonyl ist hinsichtlich einer Dichtematrixanalyse von besonderem Interesse, da es die einfachste Karbonylverbindung mit unter-

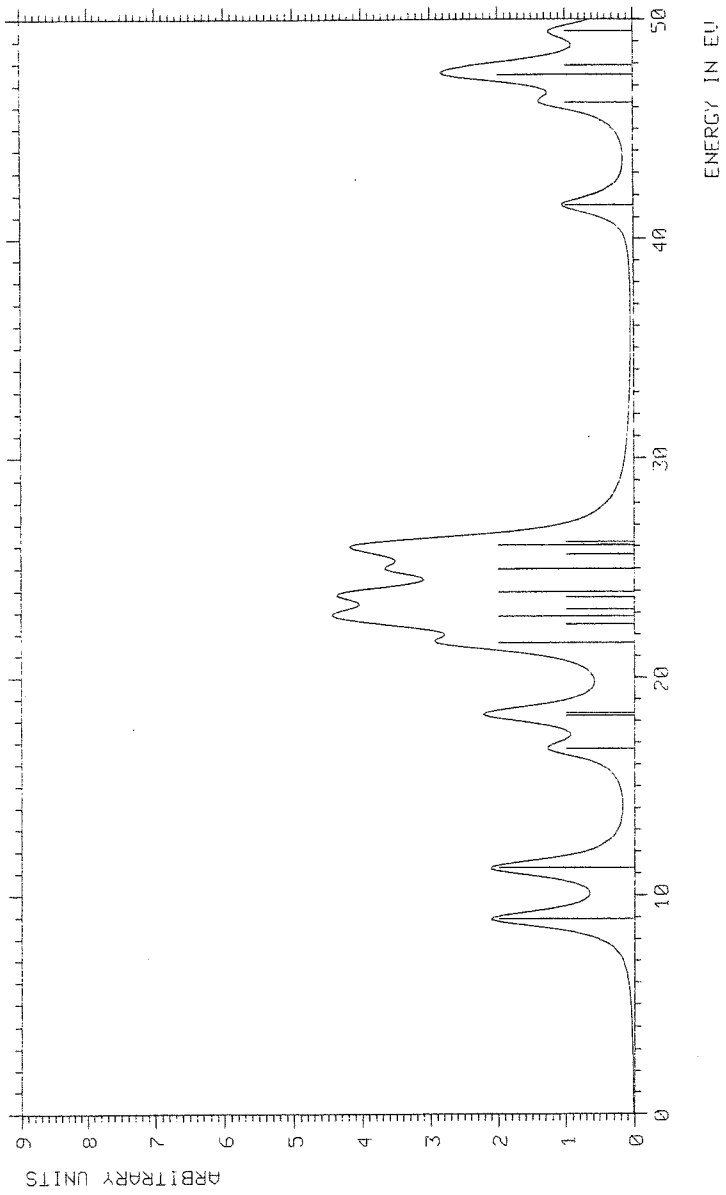


Abbildung 20: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums von $Fe(CO)_5$

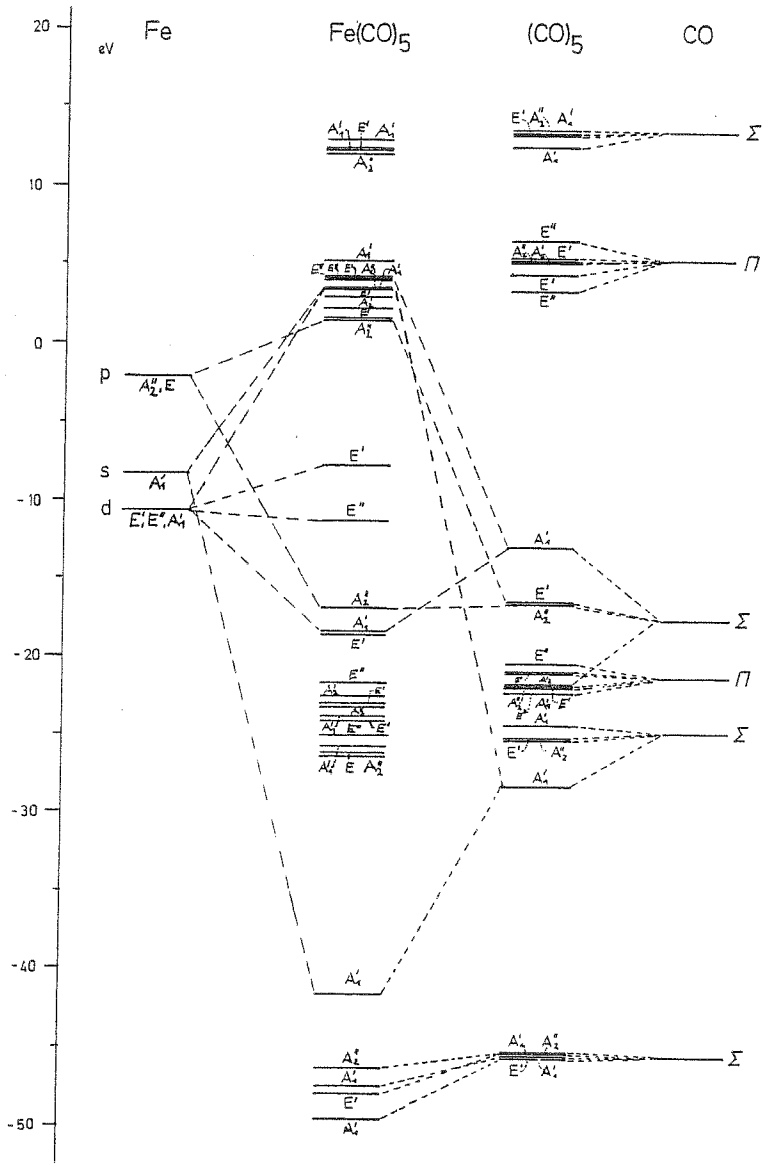


Abbildung 21: Korrelationsdiagramm für Metall- , Liganden- und Komplex-einteilchenzustände

$Fe(CO)_5$

Fe-Atom:	4s	0,7963	7,8624 (+0,1376)
	4p	0,5425	
	3d(a_1)	0,6560	
	3d(e')	2,9012	
	3d(e'')	2,9664	
C-Atom (ax):	2s	1,3938	3,8631 (+0,1369)
	2p	2,4693	
O-Atom (ax):	2s	1,6760	6,1457 (-0,1457)
	2p	4,4715	
C-Atom (eq):	2s	1,4081	3,8920 (+0,1080)
	2p	2,4839	
O-Atom (eq):	2s	1,6809	6,1481 (-0,1481)
	2p	4,4671	

WIBERG-Indices:

$K_{Fe-C_{ax}}$	0,95
$K_{Fe-C_{eq}}$	0,96
$K_{C-O_{ax}}$	2,20
$K_{C-O_{eq}}$	2,19

Tabelle 13: Dichteanalyse für $Fe(CO)_5$

scheidbaren Ligandenpositionen darstellt. In Tabelle 13 sind die entsprechenden Populationen und Bindungsordnungen aufgeführt. Es zeigt sich, daß die Ligandenpositionen zu unterscheiden, die Unterschiede jedoch relativ klein sind.

Man würde also im ESCA-Spektrum der C1s und O1s Zustände eine geringfügige Verschiebung der axialen gegenüber den equatorialen Positionen zu größeren Bindungsenergien erwarten. Im Festkörper findet man keine Aufspaltung; in Uppsala durchgeführte Messungen an Gasen ergaben jedoch einen entsprechenden Hinweis auf zwei unterscheidbare C1s-Linien /294/.

Die Bindungsordnungen weisen auch nur sehr geringe Differenzen auf, was mit der experimentellen Beobachtung verbreiterter, nicht aufgelöster Banden in Einklang steht (IR-Spektrum) 15,42 - 13,32 mdyn/Å /244/.

II.4.1.2.6 Ligandenfeldsymmetrie O_h

Die beiden einfachsten oktaedrischen Carbonylkomplexe der ersten Übergangsmetallperiode mit Singulett-Grundzustand sind: $Cr(CO)_6$ und $V(CO)_6^-$ /178/.

Da $Cr(CO)_6$ zur Parametrisierung des Verfahrens herangezogen wurde, sind in Tabelle 14 die nach ab-initio-Verfahren berechneten Einteilchenenergien mit den CNDO-Energien verglichen und es zeigt sich eine ähnlich gute Korrelation wie bei $Ni(CO)_4$. Die auftretenden Orbitalvertauschungen sind wie die Analyse zeigt, bereits durch das Ligandenfeld determiniert (siehe Abbildung 22). Der d-Zustand t_{2g} ist als einziger besetzt, die Ligandenzustände liegen bei niedrigerer Energie. Der Vergleich mit dem HeI-Spektrum wurde bereits in Abbildung 13 vorweggenommen.

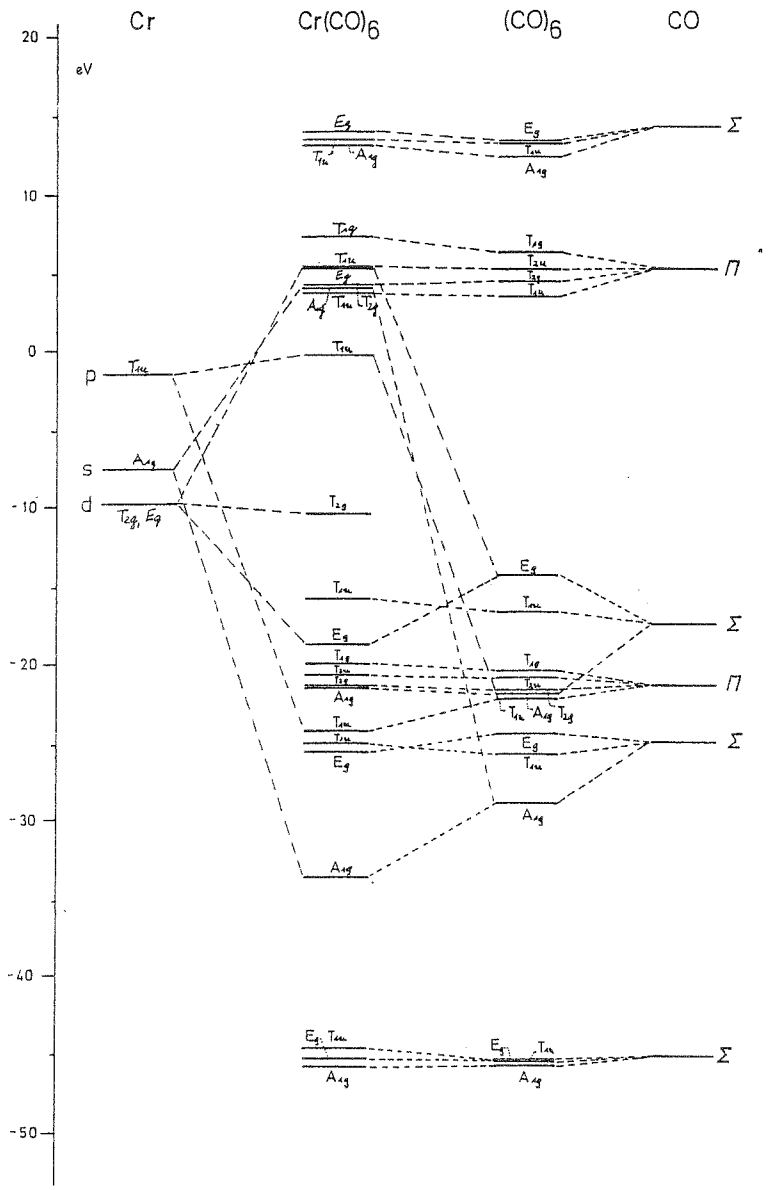


Abbildung 22 a: Korrelationsdiagramm für Metall-, Liganden- und Komplexeinteilchenzustände

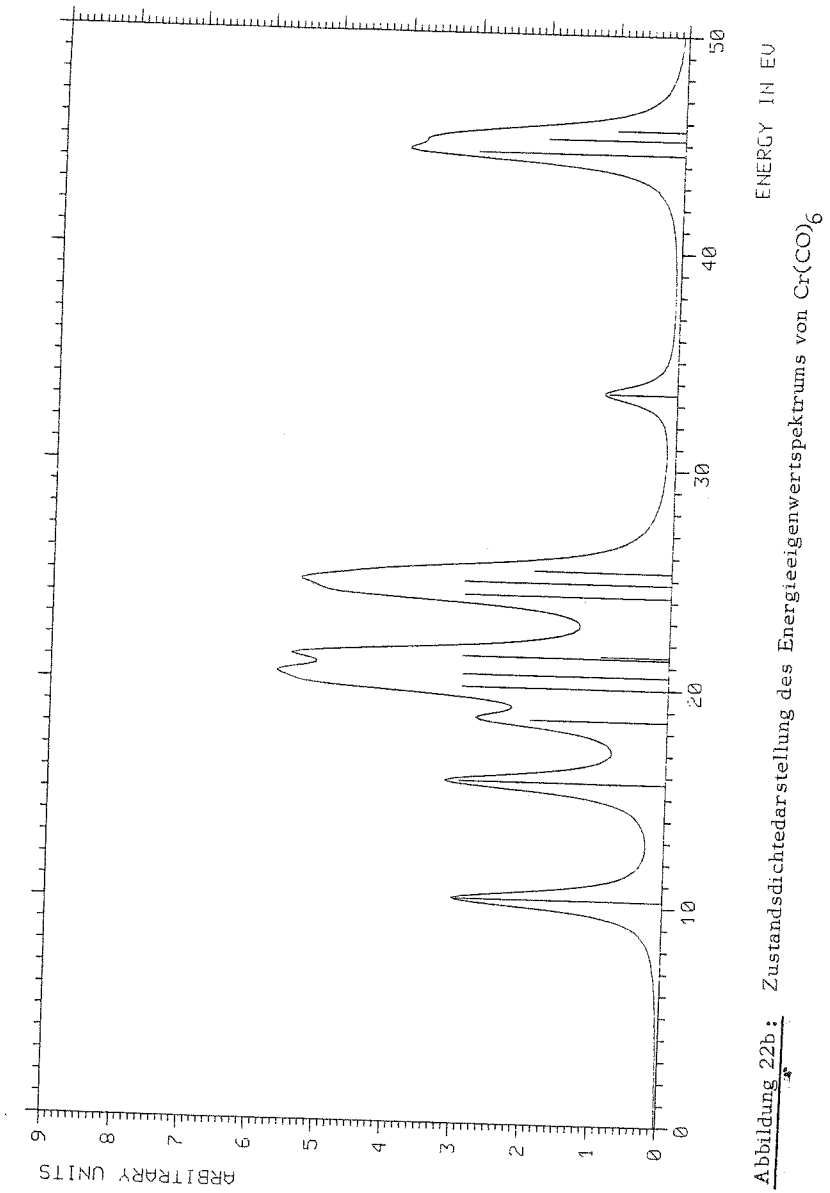


Abbildung 22b: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums von $Cr(CO)_6$

Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle 14 die Elektronenpopulationen für $Cr(CO)_6$ zusammengestellt. Die geringer werdende Bedeutung der p-Orbitale wird in der sehr kleinen Besetzung deutlich, was darauf zurückzuführen sein sollte, daß die unbesetzten d-Orbitale verstärkt die Funktion der p-Funktion bei den schwereren Elementen für die Bindungsbeziehung übernehmen. Dies führt im Rahmen der Rechnungen zu Bindungsordnungen, die denen von Nickel- und Eisenkarbonyl ähnlich sind, was mit experimentellen Daten im Einklang steht.

Die Betrachtung des Anions $V(CO)_6^-$ ergibt völlig analoge Trends, wie beim Vergleich neutraler und anionischer Tetraederkomplexe. Das Gesamtspektrum wird zu höheren Energien verschoben, ohne an der Zuordnung entscheidende Änderungen hervorzurufen. Die Miteinbeziehung von 4 p-Orbitalen nimmt zu, ist aber absolut betrachtet immer noch klein.

Dies scheint sinnvoll zu sein, wenn man bedenkt, daß ja auch hier die unbesetzten d-Orbitale wesentlich zur Bindung beitragen können.
Da, wie die Parameter ausweisen, die d-Orbitale beim Vanadin schon wesentlich weniger stark kontrahiert /190/ als bei Chrom sind, wird die Ladungsdichte stärker als bei den bisher diskutierten Anionen auf die weiter entfernten Sauerstoffe transportiert, sodaß der Ligand zwar insgesamt Ladungsdichte aufnimmt, der Kohlenstoff aber relativ stark positiviert erscheint. (siehe Tabelle 15)
Beim Vergleich der durch - hier von der Symmetrie diktierten - σ/π -Separation erhaltenen Dichten wird die stärkere π -Akzeptanz des Sauerstoffs im $V(CO)_6^-$ gegenüber dem $Cr(CO)_6$ evident.

a) $Cr(CO)_6$

HS ab-initio		CNDO	
$2t_{2g}$	10,70	$2t_{2g}$	10,28
$8t_{1u}$	17,50	$8t_{1u}$	15,69
$5e_g$	17,87	$5e_g$	18,55
$1t_{1g}$	18,55	$1t_{1g}$	19,99
$1t_{2u}$	18,73	$1t_{2u}$	20,56
$1t_{2g}$	19,26	$1t_{2g}$	21,36
$7t_{1u}$	19,26	$8a_{1g}$	21,45
$8a_{1g}$	20,18	$7t_{1u}$	24,21
$4e_g$	22,46	$6t_{1u}$	24,81
$6t_{1u}$	22,75	$4e_g$	25,35
$7a_{1g}$	24,44	$7a_{1g}$	33,49
$6a_{1g}$	42,70	$5t_{1u}$	44,54
$3e_g$	42,70	$3e_g$	45,20
$5t_{1u}$	42,75	$6a_{1g}$	45,64

Tabelle 14 a: Vergleich der Einelektronenzustände von $Cr(CO)_6$ mit ab-initio Resultaten (eV)
HS: HILLIER, SAUNDERS

b) $Cr(CO)_6$ $\xi_s = 1,225$, $\xi_p = 1,355$, $\xi_d = 0,15$, $-\beta_s = 3,0$; $-\beta_p = 3,0$; $-\beta_d = 7,0$

Cr-Atom:	4s	0,4069	5,8098 (+0,1902)
	4p	0,0042	
	3d(t)	4,0353	
	3d(e)	1,3634	
C-Atom:	2s	1,4513	3,9021 (+0,0979)
	2p	2,4508	
O-Atom:	2s	1,6932	6,1296 (-0,1296)
	2p	4,4365	

WIBERG-Indices:

Kraftkonstanten /245/:

k_{Cr-C} 2,03 mdyn/Å

k_{C-O} 17,87 mdyn/Å

	σ	π
C	2,5303	1,3718
O	3,1421	2,9876

Tabelle 14 b: Dichteanalyse für $Cr(CO)_6$

$V(CO)_6^-$ $\xi_s = 1,225, \xi_p = 0,29, \xi_d = 1,225; \beta_s = 3,0; \beta_p = 3,0; \beta_d = 7,0$

V-Atom:	4s	0,3675	5,3425
	4p	0,0483	
	3d(t)	3,6603	(-0,3425)
	3d(e)	1,2666	
C-Atom:	2s	1,4580	3,8409
	2p	2,3829	(+0,1591)
O-Atom:	2s	1,6987	6,2687
	2p	4,5700	(-0,2687)

WIBERG-Indices:

K_{V-C} 0,79

K_{C-O} 2,15

Kraftkonstanten /246/:

k_{C-O} 14,95 mdyn / Å

	σ	π
C	2,5294	1,3116
O	3,1590	3,1098

Tabelle 15: Dichteanalyse für $V(CO)_6$

II.4.1.2.7 Einkernige Komplexe mit Trifluorphosphinligangden

Als Beispiel für nicht-Karbonyl-Komplexe soll in diesem Abschnitt ein PF_3-Komplex exemplarisch behandelt werden. Trifluorphosphin besitzt chemisch ähnliche Komplexierungseigenschaften wie CO. Wie KRUCK und Mitarbeiter in einer Reihe systematischer Untersuchungen . zeigen konnten, ist die Analogie zu den Karbonyl-Komplexen praktisch vollständig /178/.

Daher stellt sich vor dem Hintergrund der für CO erhaltenen Ergebnisse die Frage, welche Eigenschaften dieser Ligand bezüglich seiner σ-Donor-π-Akzeptor Eigenschaften besitzt. Es wurde daher für $Ni(PF_3)_4$ eine CNDO-Rechnung durchgeführt, wobei am Phosphor ein Satz unbesetzter d-Funktionen berücksichtigt wurde, deren Exponent jedoch nicht optimiert wurde, sondern der Einfachheit halber den s und p Funktionen gleichgesetzt wurde. In Abbildung 23 werden die Einelektronenenergien mit den experimentellen Spektren verglichen. Die Zuordnungen können zwar auch hier eindeutig getroffen werden, allerdings liegen die absoluten Energien wesentlich schlechter als bei den Karbonylkomplexen. Dies ist auf zwei Gründe zurückzuführen: Zum einen koppeln die Phosphorelektronen sehr viel stärker in die Nickelfunktionen ein, sodaß die Parametrisierung des Phosphoratoms entscheidend wird. Da hier auch für das Phosphoratom die Parameter von SEGAL et al. /136/ übernommen wurden und alle Basisfunktionen am Phosphor gleiche Exponenten erhielten, ist eine bessere Übereinstimmung nicht zu erwarten.

Diskutiert man trotzdem die Ladungsdichten und Bindungsordnungen im Vergleich zu den Karbonylkomplexen, so ergibt sich folgende Situation: PF_3 erweist sich als besserer σ-Donor und besserer π-Akzeptor, wodurch das Zentralatom etwa 50 % mehr positive Ladung erhält wie im Karbonylkomplex.

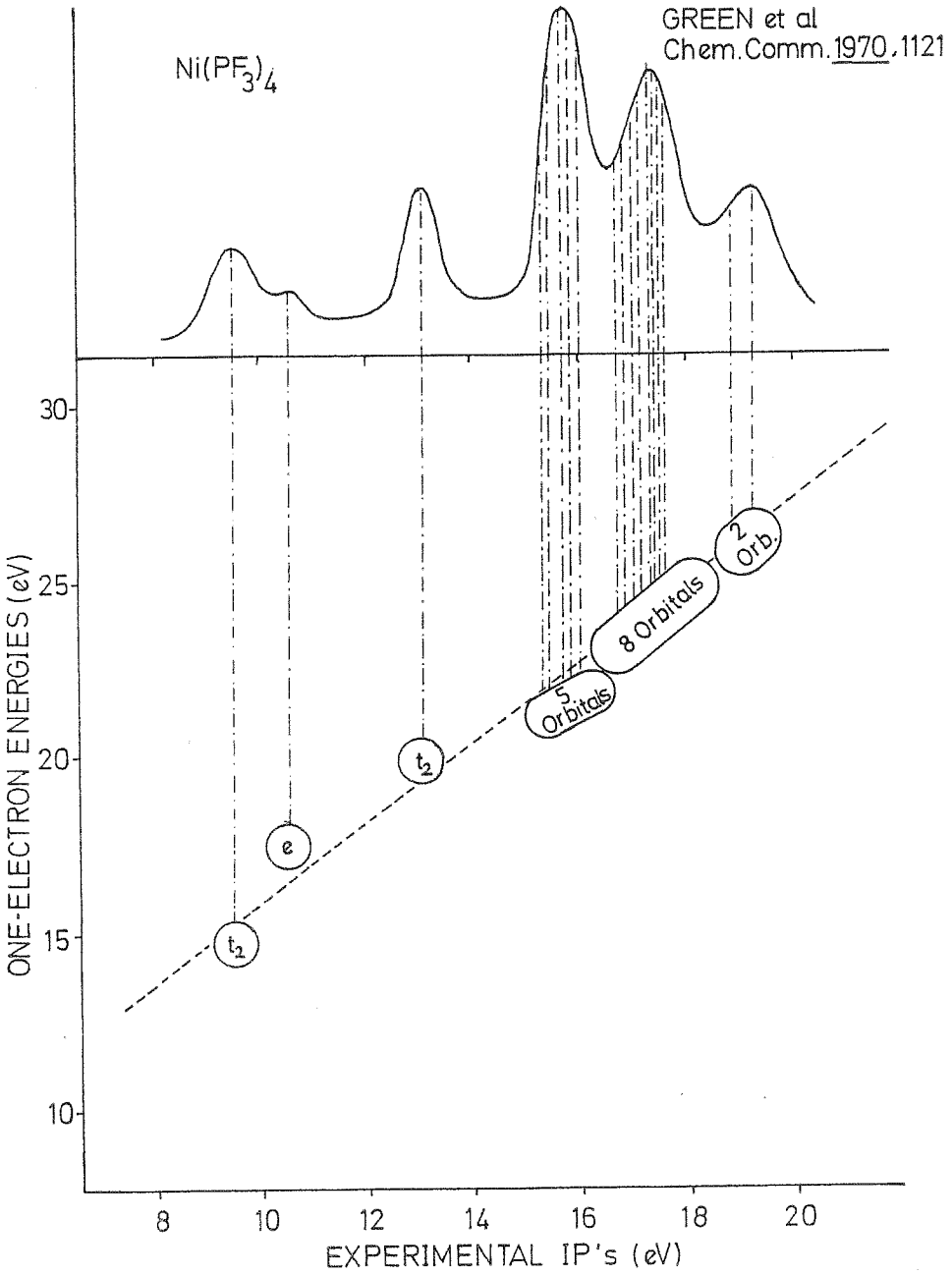


Abbildung 23:

II.4.1.3 Mehrkernige Komplexverbindungen

II.4.1.3.1 Zweikernige Komplexverbindungen

Die zweikernigen Komplexverbindungen werden separat behandelt, weil in diesem Zusammenhang ein wesentliches neues Strukturelement - der Brückenligand - in die Betrachtungen eingeführt wird, was im besonderen auch für die Behandlung der Adsorbatstrukturen von Interesse ist. Gemäß diesem Strukturelement wird die folgende Behandlung in zwei Teile eingeteilt, wobei zunächst unüberbrückte und im Anschluß daran überbrückte Strukturen untersucht werden.

II.4.1.3.1.1 Unüberbrückte Strukturen

Die erste bekannte zweikernige Karbonylverbindung war die Manganverbindung $Mn_2(CO)_{10}$ /199/. Das Molekül besitzt D_{4d}-Symmetrie und ist, wie die Röntgenstrukturanalyse /199/ zeigte, durch eine einzelne Metall - Metallbindung verknüpft. Bis heute sind über dieses Molekül lediglich unvollständige Resultate von EHT-Rechnungen /192, 193/ publiziert worden, auf die ich mich sofern möglich beziehen werde.

Abbildung 24 gibt das Ergebnis der CNDO-Rechnung und des dazugehörigen Ligandenfeldes wieder. Man findet wie bei den einkernigen Komplexen eine Gruppierung der Ligandenzustände in drei Bereiche, in denen jeweils 5σ, 1π und 4σ Charakter überwiegt. Im D_{4d}-Ligandenfeld beobachtet man allerdings schon eine stärkere Vermischung der 5σ und 1π Orbitale, während alle 4σ-Zustände vollständig separiert sind.

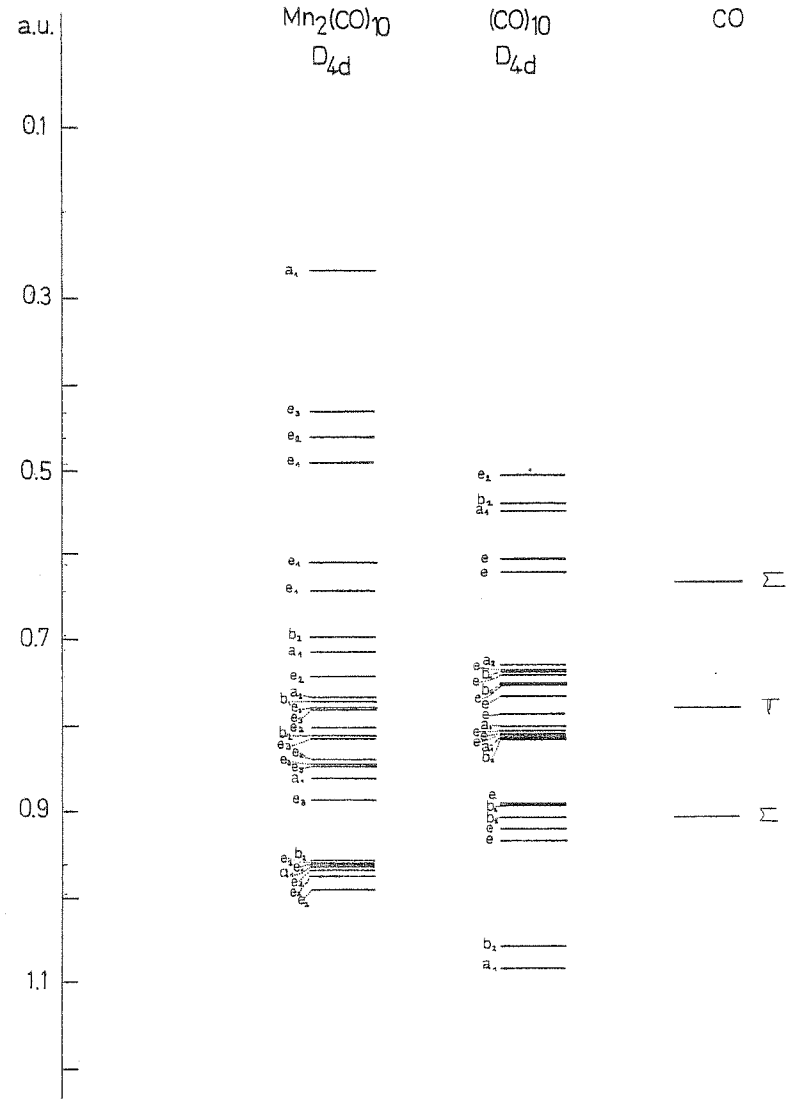


Abbildung 24 a: Korrelationsdiagramm für Liganden- und Komplexeinteilchenzustände

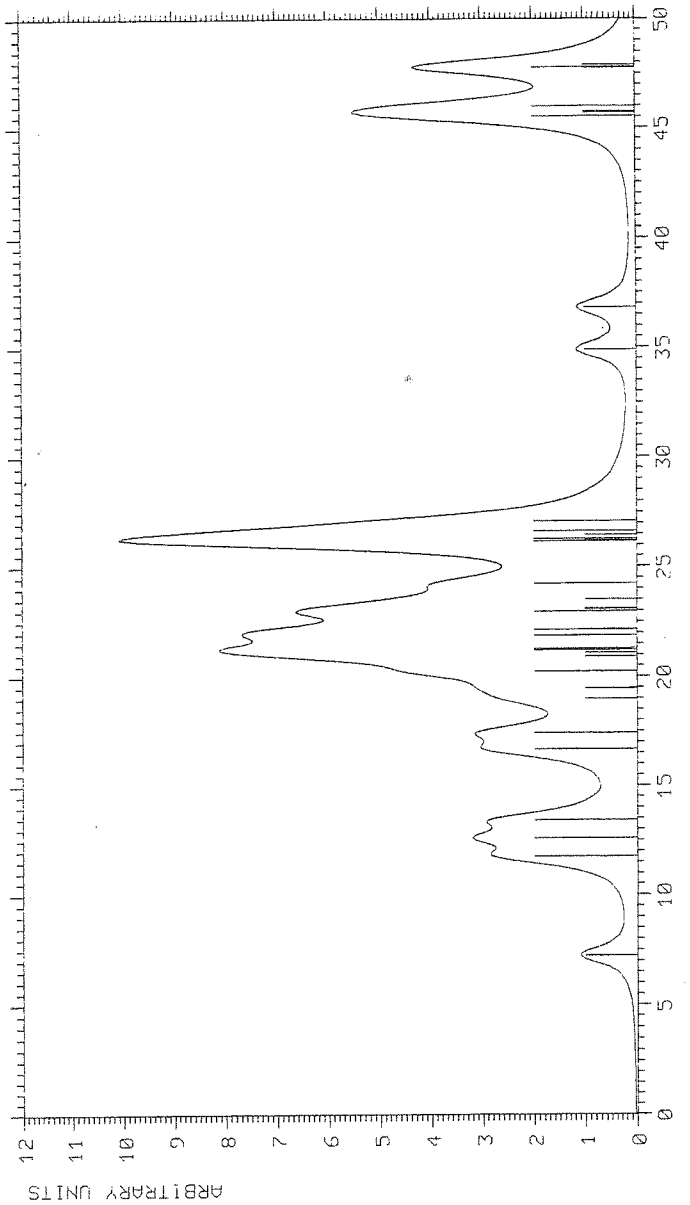


Abbildung 24b: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums von $Mn_2(CO)_{10}$

Die Wechselwirkung mit den Metallatomen führt zu einer verstärkten Vermischung der 5σ und 1π Bereiche, der 4σ -Bereich bleibt aber vollständig getrennt. Gleichzeitig spaltet die Gruppe der d-Orbitale gemäß der erniedrigten Symmetrie auf, wobei sich ein Zustand von a-Symmetrie gegenüber drei zweifach entarteten Zuständen zu höherer Energie absetzt. Abbildung 25 zeigt eine Korrelation der berechneten Einteilchenenergien mit dem HeI Photoelektronenspektrum /191/. Die Reihenfolge der dem Metall zuzuordnenden Banden läßt sich mit Hilfe der Rechnung eindeutig zuordnen: Der a-Zustand, der sich durch eine Schulter im Spektrum bemerkbar macht, wird jedoch deutlich zu niedrig, bzw. der e_3-Zustand zu hoch berechnet. Die zitierten EHT-Rechnungen /192,193/ liefern die gleiche Orbitalreihenfolge im niedrigen Energiebereich, ordnen jedoch die höher liegenden Ligandenzustände nicht zu. In der gleichen Arbeit wird auch die Natur der Metall-Metall-Wechselwirkung diskutiert und die Autoren kommen zu dem Schluß, daß die Stabilität der Metall-Metallwechselwirkung wesentlich durch bindende Wechselwirkungen zwischen Carbonylgruppen an benachbaren Metallzentren bedingt wird /192/.

Diese Aussage erweist sich jedoch im Licht dieser Rechnungen als unhaltbar, wie eine Analyse der Wellenfunktion und Ladungsverteilung zeigt:

Die drei entarteten Zustände e_1, e_2 und e_3 haben die größten Koeffizienten in den d-Orbitalen und sind für die Metall-Ligand-Bindung verantwortlich. Die Metall-Metall-Wechselwirkung hat in diesen Orbitalen im wesentlichen π-Charakter und ist teils bindend, teils anti-bindend oder nicht-bindend, sodaß die π-Wechselwirkung im Gegensatz zu der Situation bei unüberbrückten Halogenid-Clustern keinen wesentlichen Beitrag zur Metall-Metall-Bindung liefert.

Die Metall-Metall-Bindung wird durch die Besetzung des a_1-Zustandes ausgebildet. Dieses Orbital ist seinen AO-Koeffizienten entsprechend

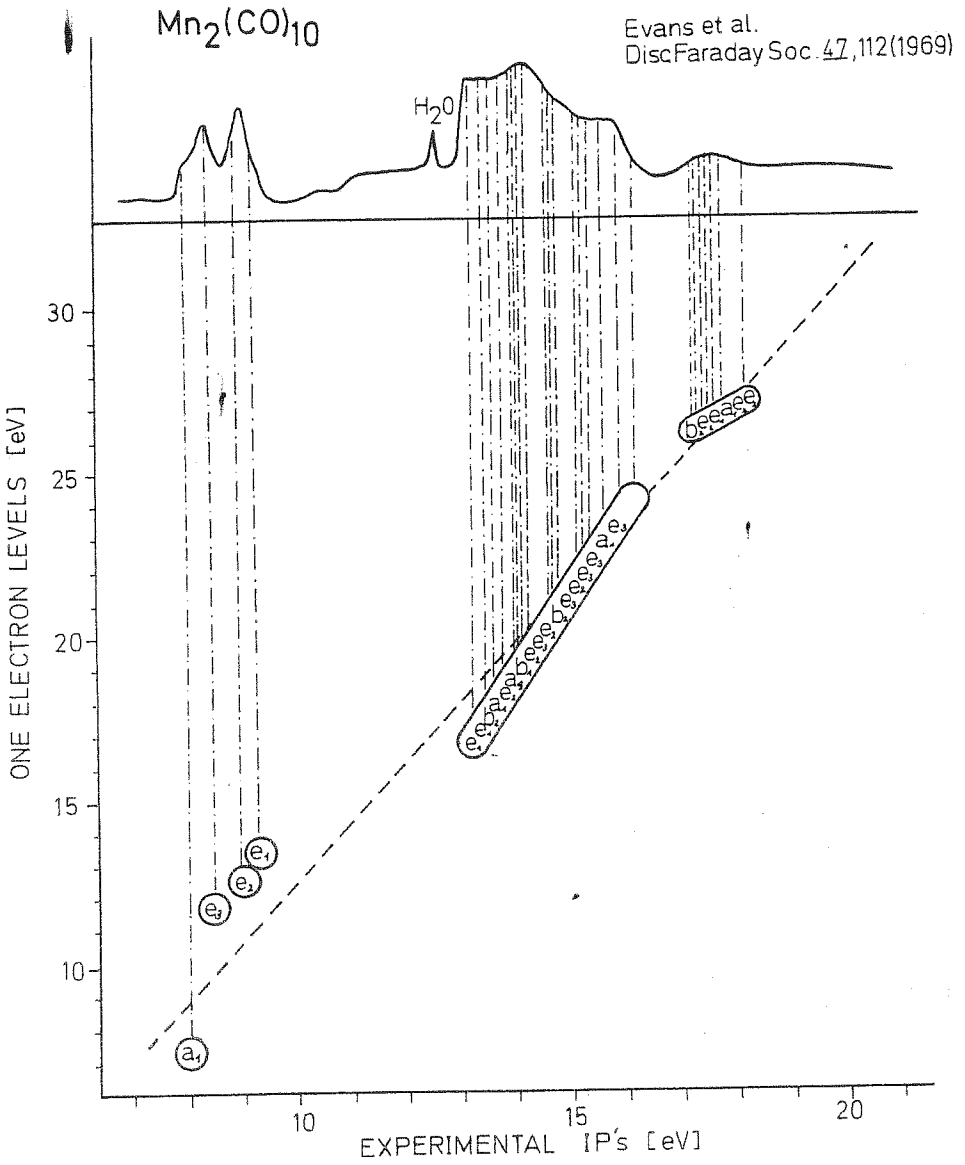


Abbildung 25:

stark σ-bindend bezüglich der Metall-Metall-Wechselwirkung, jedoch antibindend bezogen auf die axialen Liganden. Diese Wechselwirkung führt zu der deutlichen Anhebung des a_1-Zustandes über die e-Zustände. Die antibindende Wechselwirkung hat im wesentlichen s-Charakter, sodaß wegen des unflexiblen Basissatzes am Liganden die Überlappung zu groß wird und der Zustand zu größeren Energien verschoben wird. Die Bestätigung der Existenz einer ausgeprägten σ-Bindung gelingt überzeugend, wenn man die Einteilchenwellenfunktionen lokalisiert. Die schnellste Konvergenz wird erreicht, wenn die unitäre Transformation nach dem FOSTER-BOYS-Lokalisierungskriterium /194/durchgeführt wird. Dabei werden die kanonischen Orbitale so vermischt, daß der Abstand der MO's

$$R_i = \langle \Phi_i | r | \Phi_i \rangle$$

gemäß folgenden Ausdrucks

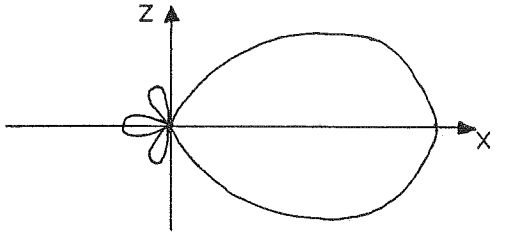
$$\sum_{i<j} (R_i - R_j)^2 \equiv \text{Max!}$$

maximiert wird.

In der Menge der lokalisierten besetzten Orbitale findet sich genau eines, daß man eindeutig der Mangan-Mangan-Bindung zuordnen kann. Dieses Orbital stellt sich als Linearkombination zweier Hybridorbitale vom Typ

$$\text{Hybrid} = c_1|s\rangle + c_2|p_z\rangle + c_3|d_{z^2}\rangle$$

dar, wenn man die Koeffizienten auf den Liganden, die relativ klein sind, unberücksichtigt läßt. Dies ist aber nichts anderes als eines der möglichen d^2sp^3-Hybride in einem Oktaeder nach PAULING /113/:



Jeweils eines auf jedem Manganatom führt dann zu einer stabilen, sich durch optimale Überlappung auszeichnende σ-Bindung.

Die Ladungsdichten (siehe Tabelle 16) auf den verschiedenen Ligandenpositionen unterscheiden sich ähnlich schwach wie etwa im Fall des $Fe(CO)_5$. Da für dieses Molekül allerdings keine ESCA-Gas-Messungen vorliegen, lassen sich diese Größen nicht experimentell korrelieren. Im experimentellen Teil sind C1s und O1s-Spektren der kondensierten Verbindung aufgenommen worden. Dort läßt sich allerdings keine Aufspaltung erkennen.

Zum Vergleich mit den Bindungsordnungen stehen jedoch die IR-Kraftkonstanten, wenn auch nur für die CO-Bindung, zur Verfügung:

k_{co}^{eq}	16,50 mdyn/Å	/247/
k_{co}^{ax}	16,31 mdyn/Å	

Entsprechend findet man einen kleineren WIBERG-Index für die axiale und einen etwas größeren für die equatorialen Positionen.

Die Frage der Kopplung der Karbonylgruppen untereinander spielt auf grund der vorliegenden Rechnungen keine entscheidende Rolle, da die

$Mn_2(CO)_{10}$

Mn-Atom:	4s	0,4699	6,8406
	4p	0,3158	(+0,1594)
	3d	6,0550	
C-Atom (ax):	2s	1,4020	3,8453
	2p	2,4432	(+0,1547)
O-Atom (ax):	2s	1,6901	6,1658
	2p	4,4757	(-0,1658)
C-Atom (eq):	2s	1,4142	3,8964
	2p	2,4842	(-0,1036)
O-Atom (eq):	2s	1,6851	6,1407
	2p	4,4556	(-0,1407)

WIBERG-Indices:

K_{Mn-Mn}	0,33
$K_{Mn-C_{ax}}$	0,85
$K_{Mn-C_{eq}}$	0,84
$K_{C-O_{ax}}$	2,17
$K_{C-O_{eq}}$	2,20

Kraftkonstanten:

$k_{C-O_{ax}}$	16,31 mdyn / Å
$k_{C-O_{eq}}$	16,50 mdyn / Å

	σ	π
C_{ax}	2,4488	1,3964
O_{ax}	3,0978	3,0680
C_{eq}	2,4815	1,4149
O_{eq}	3,1045	3,0363

Tabelle 16: Dichteanalyse für $Mn_2(CO)_{10}$

Bindungsordnungen zwischen den Karbonylgruppen auf verschiedenen Metallatomen in allen Fällen praktisch verschwinden.
Resumierend kann festgestellt werden, daß für unüberbrückte Strukturen eine Metall-Metall-σ-Bindung erst durch die Besetzung des obersten Orbitals erreicht wird. Da vorher drei zweifach entartete 3d-Niveaus besetzt werden müssen, bedeutet dies für die Elektronenbilanz, daß mindestens 7 Valenzelektronen pro Metallatom vorhanden sein müssen, damit eine Metall-Metall-σ-Bindung in Komplexen mit D_{4d}- oder verwandter Geometrie gebildet werden kann. Daraus folgt sofort, daß, wenn nicht sterische oder andere Faktoren dagegen sprechen, eine ganze Reihe von Karbonylkomplexverbindungen dieses Typs existieren sollten:

z.B.: neutral $Re_2(CO)_{10}$ /195/, $Tc_2(CO)_{10}$ /195,201/, $MnRe(CO)_{10}$ /195/, $MnTc(CO)_{10}$ usw. aber auch $CrFe(CO)_{10}$

anionisch $Cr_2(CO)_{10}^{2-}$ /195,200/, $Mo_2(CO)_{10}^{2-}$ /195,200/, $W_2(CO)_{10}^{2-}$ /195,200/

aber auch: $CrMn(CO)_{10}^-$

kationisch $Fe_2(CO)_{10}^{2+}$, $MnFe(CO)_{10}^{2+}$

Die gekennzeichneten Verbindungen sind bereits bekannt, die übrigen unbekannt. Zur genaueren Analyse der in den ionischen Verbindungen auftretenden elektronischen Verhältnisse wurde zusätzlich ein anionischer und ein kationischer Komplex berechnet.

Man beobachtet in beiden Fällen im wesentlichen die gleiche Orbitalsequenz wie im Neutralkomplex. Für die interessanten niedrigsten Bindungsenergien gibt Abbildung 26 einen Überblick.

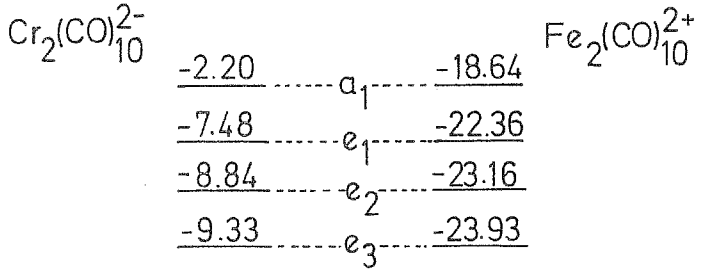
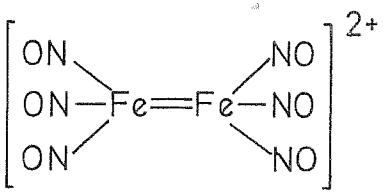


Abb.26

Die Eigenwertspektren sind natürlich entsprechend dem anionischen bzw. kationischen Charakter des Moleküls zu großen bzw. kleinen Energien verschoben, so wie dies auch bei den einkernigen Komplexen zu beobachten war. Auch die Beteiligung der Atomorbitale, an der Metall-Metallbindung bleibt im wesentlichen erhalten. Man beobachtet beim Anion nur eine verstärkte Einmischung von p-Orbitalen.
Für diese Verbindungen können die Wiberg-Indices ebenfalls in den bei den einkernigen Komplexen festzustellenden Trend eingeordnet werden. Beim Anion nimmt die Metall-Kohlenstoff-Bindungsordnung zu, beim Kation ab, während die CO-Bindungsordnungen genau den entgegengesetzten Verlauf zeigen /248/.
Die Metall-Metall-Bindungsordnung liegt beim $Cr_2(CO)_{10}^{2-}$ deutlich höher als beim $Mn_2(CO)_{10}$, bei $Fe_2(CO)_{10}^{2+}$ etwa gleich. Die Abnahme der Metall-Kohlenstoff-Bindungsordnung wegen geringerer Rückbindungsbeteiligung beim Kation könnte ein Grund dafür sein, daß diese Verbindung bis heute nicht synthetisiert werden konnte.
In allerjüngster Zeit wurde allerdings ein kationischer Nitrosyldieisencluster hergestellt /196/, der laut IR-Spektrum D_{3d}-Symmetrie besitzt

und dem die Formel $Fe_2(NO)_6^{2+}$ zugeschrieben wird. Vor dem Hintergrund der oben gemachten Aussagen erweist sich eine Analyse gerade der obersten besetzten Zustände als interessant.
In Ermangelung einer Röntgenstrukturanalyse wurde daher die Bindungslänge abgeschätzt und eine CNDO-Rechnung in D_{3d}-Symmetrie durchgeführt. In Abbildung 27 sind Ergebnisse für das $(NO)_6$-Ligandenfeld und für den Komplex gegenübergestellt. Zum Verständnis der Bindungsverhältnisse reicht die Betrachtung der obersten besetzten Zustände aus. Man kann dabei als Korrelationsansatz sowohl von drei Liganden- und sieben Metallzuständen ($(NO)_6 + Fe_2^{2+}$) oder zwei Liganden- und acht Metallzuständen ausgehen ($(NO)_6^{2+} + Fe_2$), in beiden Fällen erhält man 10 Linearkombinationen, die von 20 Elektronen besetzt werden. Die Metall-Metall-Wechselwirkung hat im Gegensatz zur Situation im $Mn_2(CO)_{10}$ neben dem deutlich ausgeprägten σ-Charakter auch einen großen π-Anteil, der nicht von anderen Beiträgen kompensiert wird, was sich auch in einer sehr hohen Bindungsordnung bemerkbar macht. Der Bindungsindex ist mit einem Wert von 1.04 der größte aller im Rahmen dieser Arbeit berechneten Komplexe mit Metall-Metall-Bindung. Es erscheint daher sinnvoll, der Metall-Metall-Wechselwirkung in diesem Komplex tatsächlich die Strichformel



zuzuordnen.

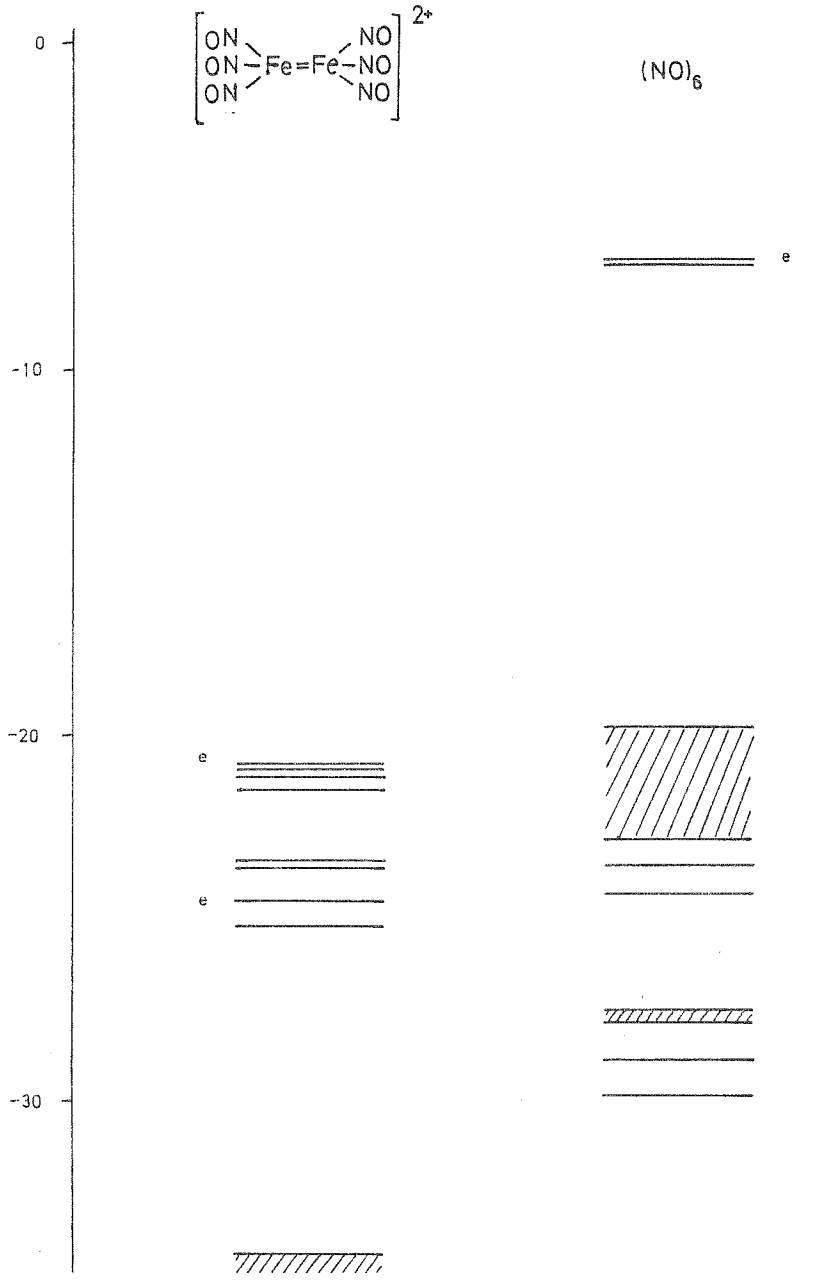


Abbildung 27: Korrelationsdiagramm für Liganden- und Komplexeinteilchenzustände

Die Ladungsverteilung, die sich aus Tabelle 17 ergibt, zeigt, daß die positive Ladung ausschließlich auf den Liganden lokalisiert wird. Dies steht im Einklang mit der Synthese des Komplexes aus /196/:

$$2\,Fe(NO)_2(CO)_2 + 2\,BF_4NO \longrightarrow Fe_2(NO)_6^{2+} + 2\,BF_4^- + 2\,CO$$

Das bedeutet, daß die Bindungsverhältnisse in dieser Verbindung nicht im Sinne des für D_{4d}-Komplexe erhaltenen Zustandsdiagramms diskutiert werden können, da die positive Ladung im wesentlichen am Ligand lokalisiert zu sein scheint.

II.4.1.3.1.2 Überbrückte Strukturen

Für eine Untersuchung des neu hinzugekommenen Strukturelements eignen sich am besten $Co_2(CO)_8$ /178/ und $Fe_2(CO)_9$ /178/, da sie die einfachsten Verbindungen dieses Typs sind.

Es werden zunächst die Ligandenfelder betrachtet und man stellt fest, daß die Aufteilung der Ligandenorbitale in 5σ, 1π und 4σ-Bereiche im wesentlichen erhalten bleibt, wobei die Vermischung in der niederen C_{2v}-Symmetrie des $Co_2(CO)_8$ ausgeprägter ist als in der höhen C_{3h}-Symmetrie. Wie in den unüberbrückten Verbindungen, findet man auch hier den separierten d-Orbital-Bereich.

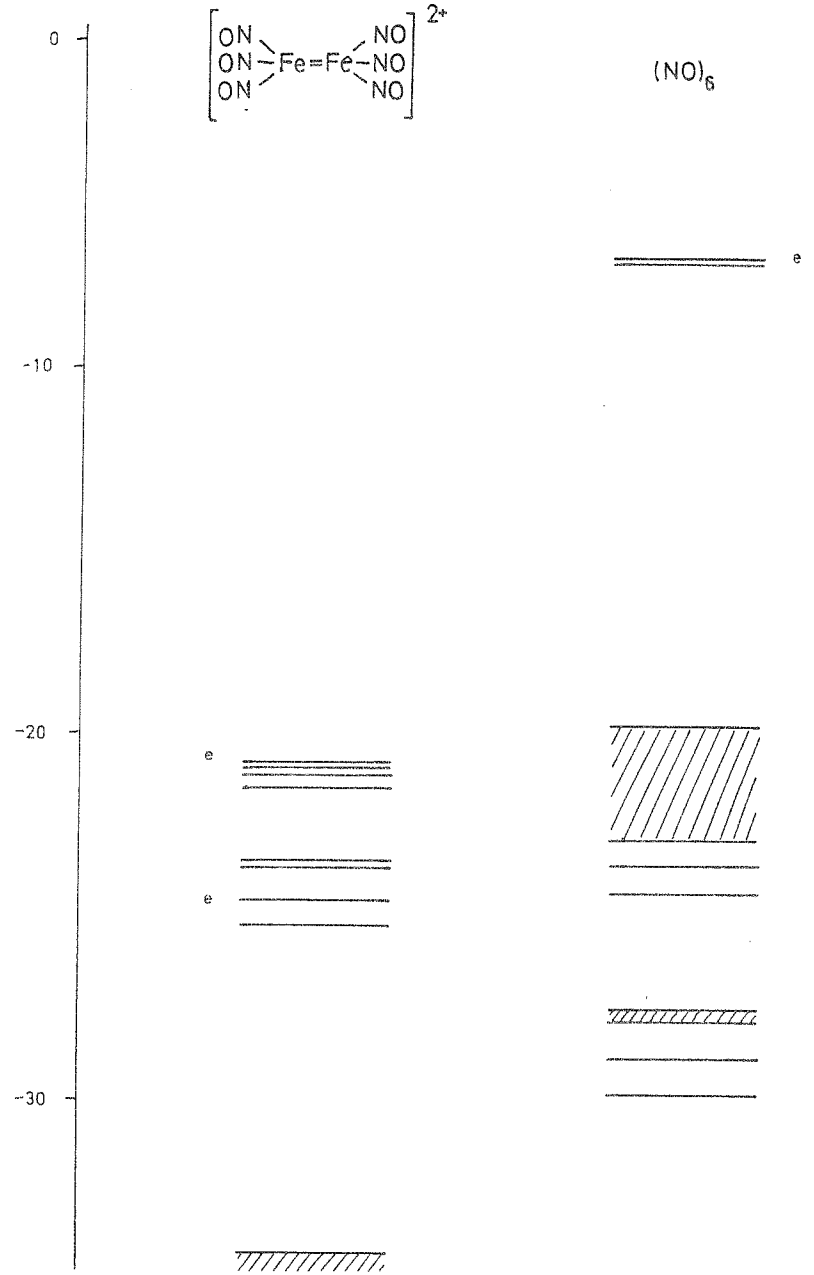


Abbildung 27: Korrelationsdiagramm für Liganden- und Komplexeinteilchenzustände

Die Ladungsverteilung, die sich aus Tabelle 17 ergibt, zeigt, daß die positive Ladung ausschließlich auf den Liganden lokalisiert wird. Dies steht im Einklang mit der Synthese des Komplexes aus /196/:

$$2\,Fe(NO)_2(CO)_2 + 2\,BF_4NO \longrightarrow Fe_2(NO)_6^{2+} + 2\,BF_4^- + 2\,CO$$

Das bedeutet, daß die Bindungsverhältnisse in dieser Verbindung nicht im Sinne des für D_{4d}-Komplexe erhaltenen Zustandsdiagramms diskutiert werden können, da die positive Ladung im wesentlichen am Ligand lokalisiert zu sein scheint.

II.4.1.3.1.2 Überbrückte Strukturen

Für eine Untersuchung des neu hinzugekommenen Strukturelements eignen sich am besten $Co_2(CO)_8$ /178/ und $Fe_2(CO)_9$ /178/, da sie die einfachsten Verbindungen dieses Typs sind.

Es werden zunächst die Ligandenfelder betrachtet und man stellt fest, daß die Aufteilung der Ligandenorbitale in 5σ, 1π und 4σ-Bereiche im wesentlichen erhalten bleibt, wobei die Vermischung in der niederen C_{2v}-Symmetrie des $Co_2(CO)_8$ ausgeprägter ist als in der höhen C_{3h}-Symmetrie. Wie in den unüberbrückten Verbindungen, findet man auch hier den separierten d-Orbital-Bereich.

$Fe_2(NO)_6^{2+}$

Fe-Atom:	4s	1,0212	8,1222
	4p	0,6524	(-0,1222)
	3d	6,4486	
N-Atom:	2s	1,5649	4,7930
	2p	3,2282	(+0,2070)
O-Atom:	2s	1,7324	5,8439
	2p	4,1115	(+0,1561)

WIBERG-Indices:

K_{Fe-Fe}	1,04
K_{Fe-N}	1,13
K_{N-O}	2,09

Tabelle 17: Dichteanalyse für $Fe_2(NO)_6^{2+}$

$Co_2(CO)_8$

Die Situation im Bereich der d-Zustände erweist sich als besonders interessant. Man findet zwei deutlich separierte Bereiche von jeweils sechs und drei Banden (siehe Zustandsdarstellung in Abbildung 28). Die sechs tieferliegenden Zustände können wie bei $Mn_2(CO)_{10}$ im wesentlichen der Metall-Ligand-Rückbindung zugeordnet werden. Die andere Orbitalgruppe beschreibt dagegen eine starke Metall-Metall-Bindung (a_1) und die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare mit den Brückenliganden (b_2,a_2). Man findet also insgesamt neuen Orbitale, zwei mehr als bei $Mn_2(CO)_{10}$, sodaß die Elektronenbilanz mit jeweils zwei Elektronen mehr pro Metallatom erfüllt ist. Zur Demonstration der maßgeblichen Wechselwirkungsmechanismen in den obersten besetzten Orbitalen sind der a_1,b_2 und a_2-Zustand in Abbildung 29 schematisch dargestellt. Anschaulich hat man also die Metall-Metall-Bindungsbeziehung als aus einer stark bindenden direkten Metallbindung und zwei über die Brückenliganden gekoppelten freien Elektronenpaare bestehend anzusehen.
Im Ligandenbereich sind wie oben bereits erwähnt zwar noch Unterscheidungen nach 5σ , 1π und 4σ möglich, die Zustandsvermischung wird aber naturgemäß durch die starke π -Kopplung der Brücken gerade im 5σ -1π Bereich verstärkt.

Als besonders interessant für eine Charakterisierung des Brückenliganden erweist sich die Untersuchung der Dichtematrix. (siehe Tabelle 18)
Die Kobalt-Populationen sprechen einmal mehr für die Wichtigkeit der 4p-Beteiligung bei der Bindungsbildung der Metall-Metallbindung und Metall-Ligand-Bindung. Die guten π -Akzeptoreigenschaften des CO-Liganden führen auch in zweikernigen überbrückten Komplexen zu einer kleinen positiven Ladung am Metallzentrum. Die vom Metall

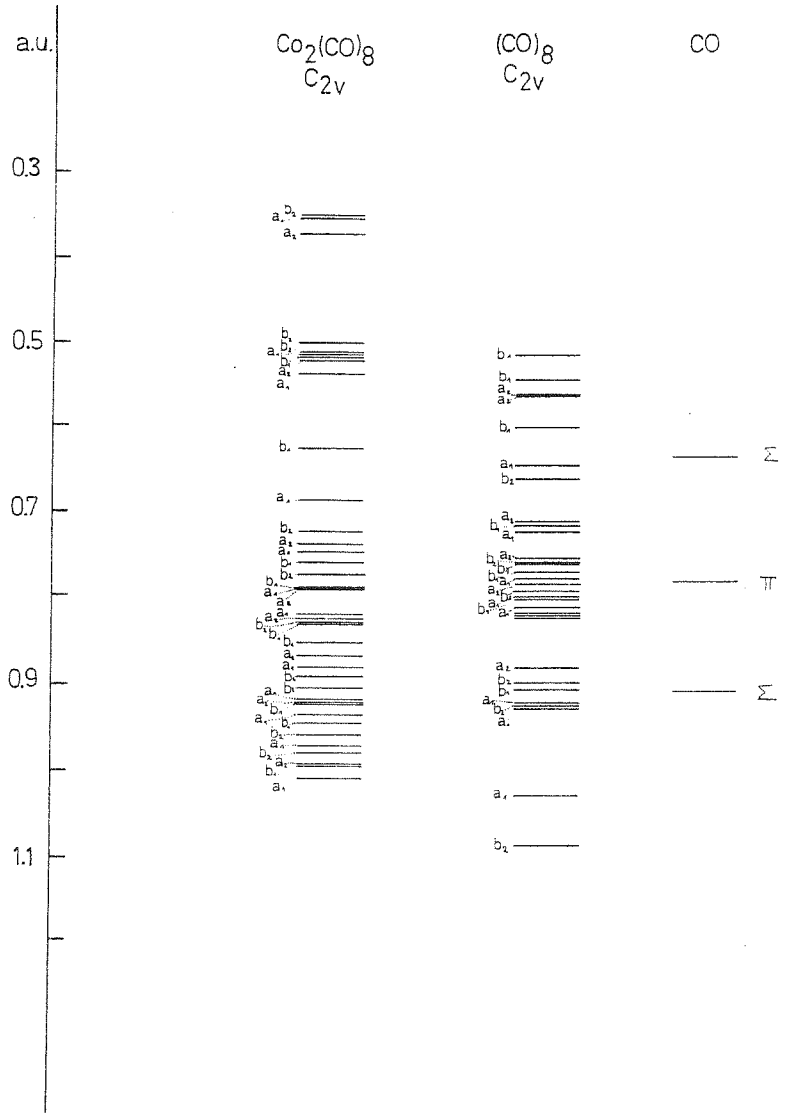


Abbildung 28 a: Korrelationsdiagramm für Liganden- und Komplexeinteilchenzustände

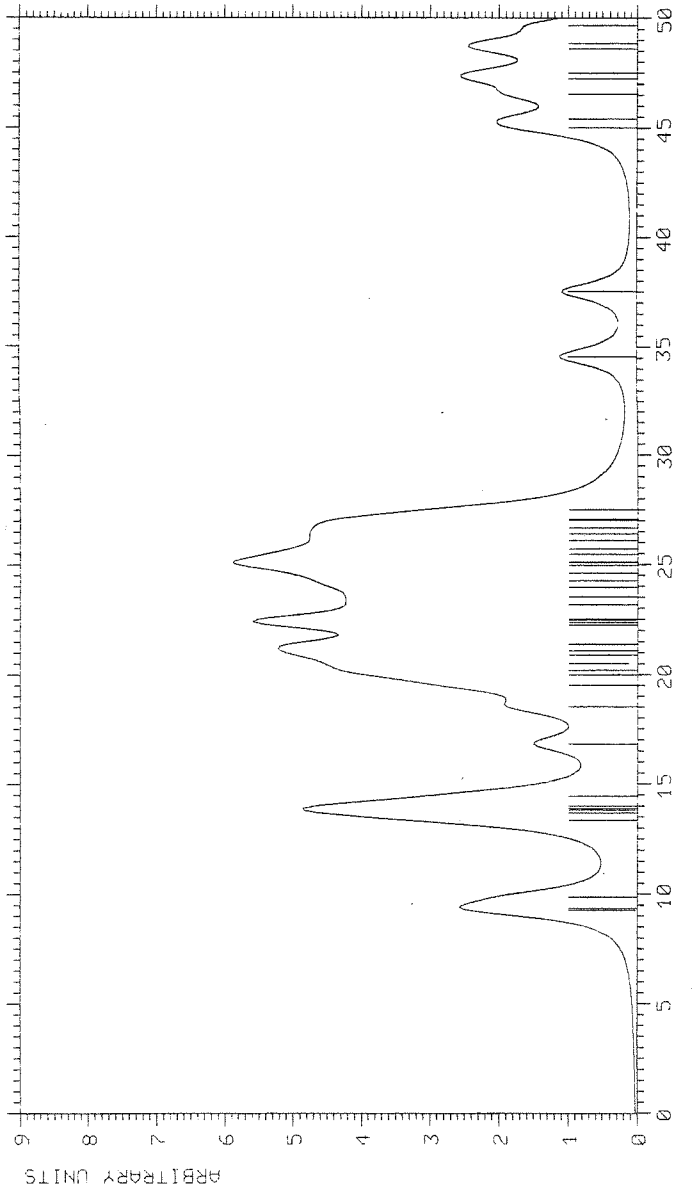


Abbildung 28b: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums von $Co_2(CO)_8$ in Festkörperstruktur

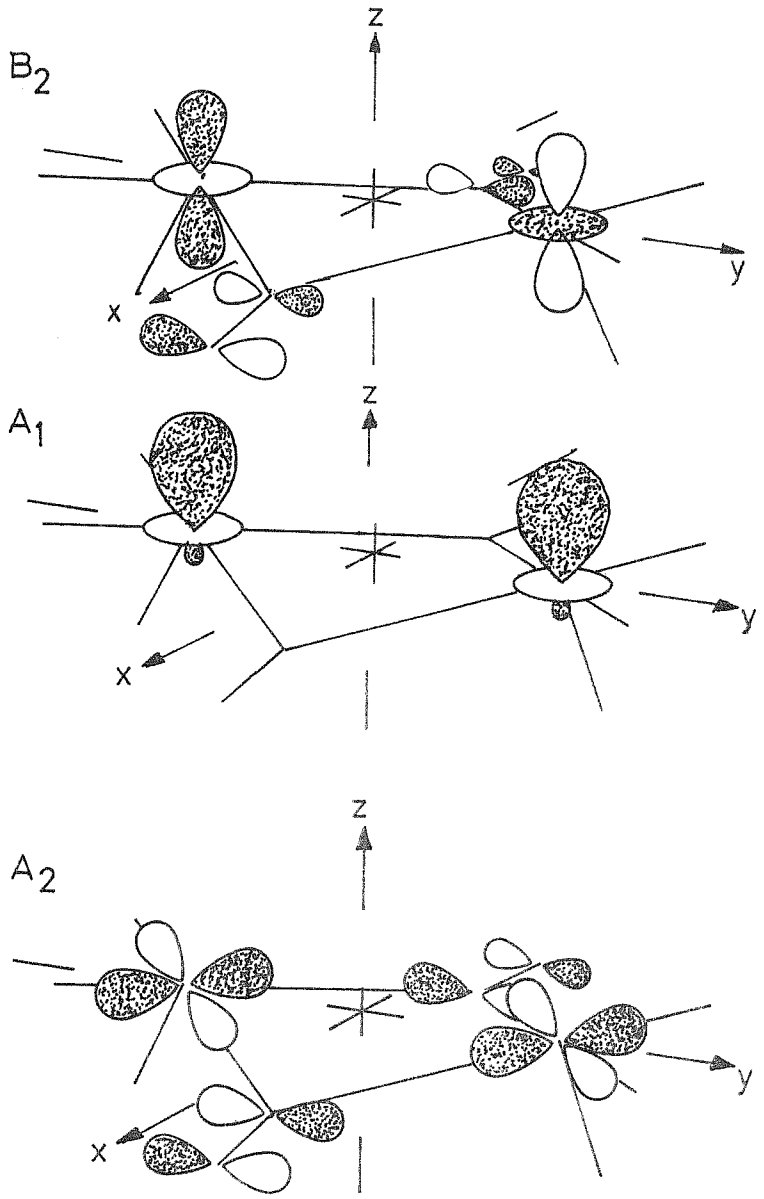
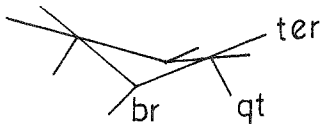


Abb 29 Schematische Darstellung der obersten besetzten Orbitale von $Co_2(CO)_8$ C_{2v}

$Co_2(CO)_8$



Co-Atom:	4s	0,4786	8,8676
	4p	0,5083	(0,1324)
	3d	7,8806	
C-Atom(ter):	2s	1,4830	3,9035
	2p	2,4205	(0,0965)
O-Atom (ter):	2s	1,6809	6,0434
	2p	4,3625	(-0,0434)
C-Atom (qt):	2s	1,4969	3,8955
	2p	2,3987	(0,1045)
O-Atom (qt):	2s	1,6951	6,0788
	2p	4,3837	(-0,0788)
C-Atom (br):	2s	1,3206	4,0359
	2p	2,7153	(-0,0359)
O-Atom (br):	2s	1,6890	6,2285
	2p	4,5394	(-0,2285)

WIBERG-Indices:

K_{Co-Co}	0,35
$K_{Co-C_{ter}}$	0,66
$K_{Co-C_{qt}}$	0,60
$K_{Co-C_{br}}$	0,66
$K_{C-O_{ter}}$	2,31
$K_{C-O_{qt}}$	2,38
$K_{C-O_{br}}$	1,98

Tabelle 18: Dichteanalyse für $Co_2(CO)_8$

abgezogene Ladung verteilt sich jedoch nicht völlig symmetrisch auf die Liganden. Während die terminalen Liganden eine mit den einkernigen Komplexen vergleichbare Ladung tragen, erhält die als Brücke wirkenden CO-Gruppen eine deutlich höhere Elektronenpopulation, die sich sowohl auf den Kohlenstoff als auch auf den Sauerstoff auswirkt. Einen ähnlichen Trend findet man auch bei den WIBERG-Indices. Der brückenbildende Ligand ist deutlich von den terminalen abgesetzt.

Aufgrund der numerischen Werte erwartet man eine kleinere Kraftkonstante für den brückenbindenden als für den terminalen Liganden, wobei die beiden terminalen Liganden nicht wesentlich differenzieren. Dies bestätigt sich an Hand der IR-Spektren überbrückter Karbonyle durch das Auftreten stark verschobener niederfrequenter CO-Banden.

In diesem Zusammenhang ergab sich aus der Temperaturabhängigkeit des IR-Spektrum /197/249/, daß die Verbindung $Co_2(CO)_8$ in einem Gleichgewicht von überbrückter und unüberbrückter Struktur vorliegt, was sich im Verschwinden und Auftreten dieser niederfrequenten Banden bemerkbar macht.
Bei der unüberbrückten Struktur, deren genaue Geometrie nicht bekannt ist, sind die beiden Kobaltatome mit großer Wahrscheinlichkeit über eine Metall-Metall-Bindung verknüpft.
Es wurde daher das unüberbrückte Karbonyl in einer in der Literatur als wahrscheinlich bezeichneten Struktur berechnet /197/. Die Diagramme in Abbildung 30 a und 30 b fassen die Einflüsse der Brückenbindung auf die obersten besetzten Orbitale anschaulich zusammen:
Die beiden freien Elektronenpaare am Kobalt der unüberbrückten Struktur koppeln zu einer bindenden und einer antibindenden Kombination. Die Einführung der Brückenbindung führt zu einer Stabilisierung der Metall-Metall-Bindung, die dadurch zwischen die Zustände der beiden Elektronenpaare rückt.

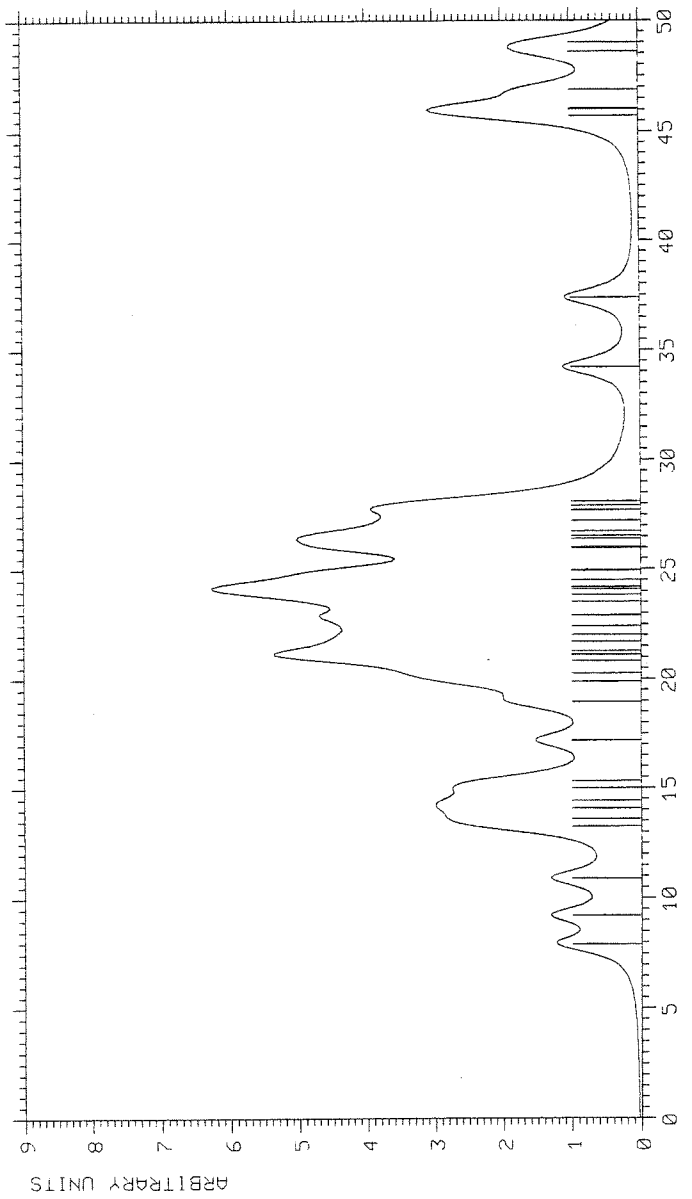


Abbildung 30a: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums von $Co_2(CO)_8$ in nicht überbrückter Struktur D_{2h}

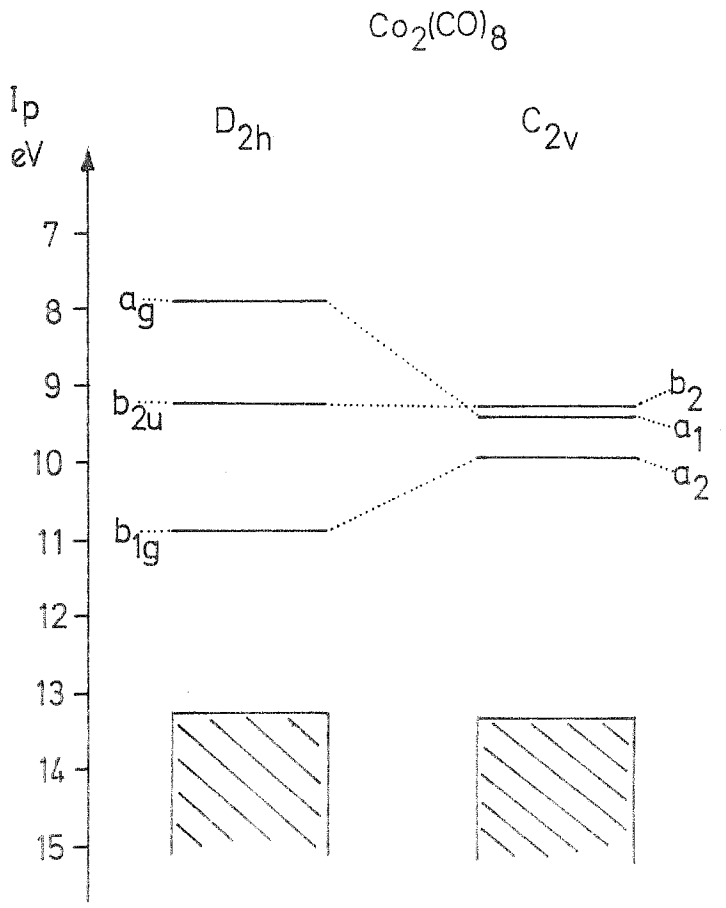


Abb 30b Korrelationsdiagramm zwischen zwei isomeren Strukturen von $Co_2(CO)_8$

Die WIBERG-Indices der unüberbrückten Verbindung liegen alle bei ähnlichen Werten, was im Einklang mit den Experimenten steht.

$Fe_2(CO)_9$

Dieisenenneacarbonyl besitzt eine dreifach-überbrückte Struktur und existiert nicht in einer unüberbrückten /178/250/ äquivalenten Geometrie, Wie bei den Karbonylen determiniert auch hier das Ligandenfeld das Eigenwertspektrum (siehe Abbildung 31) im niederenergetischen Bereich. Die tiefer liegenden Zustände sind Metall-d-Orbitalen zuzuordnen, bei denen man wie beim Kobaltcarbonyl den Einfluß der überbrückten Liganden deutlich erkennen kann, wie die folgende Diskussion zeigt. Wir wollen uns dabei auf die obersten acht Zustände beschränken. Man findet drei zweifach entartete und zwei nicht entartete Zustände. Dies wird einsichtig, wenn man die drei antibindenden π-CO-MO's der Brückenliganden in C_{3v} linearkombiniert und ein den WALSH-Orbitalen des Dreiringsystems ähnliches Muster erhält. Nimmt man gleichzeitig in Analogie zum $Mn_2(CO)_{10}$ eine sp^3d^2-Hybridisierung an, dann verbleiben drei d-Orbitale pro Eisenatom, die in C_{3v} den irreduziblen Darstellungen e und a_1 angehörten. Verknüpft man nun die so vorbereiteten Metallhybride, so ergeben sich zwei Orbitale vom Typ e mit jeweils vier Elektronen und zwei vom Typ a_1, von denen eines der beiden mit 2 Elektronen besetzt ist und die Metall-Metall-Bindung ausbildet. Die verbleibenden drei Elektronen pro Metall besetzen die Zustände e und a_1 der linearkombinierten π-CO-Brücken, wodurch sich letztendlich eine closed-shell Konfiguration ergibt. Das Orbital bei -13.11 eV muß auf Grund der Diskussion der Metall-Metall-Bindung zugeordnet werden.
Die tiefe Lage des Orbitals hängt vermutlich damit zusammen, daß hier im Gegensatz zum $Mn_2(CO)_{10}$ die Liganden nicht so stark antibindend einkoppeln.

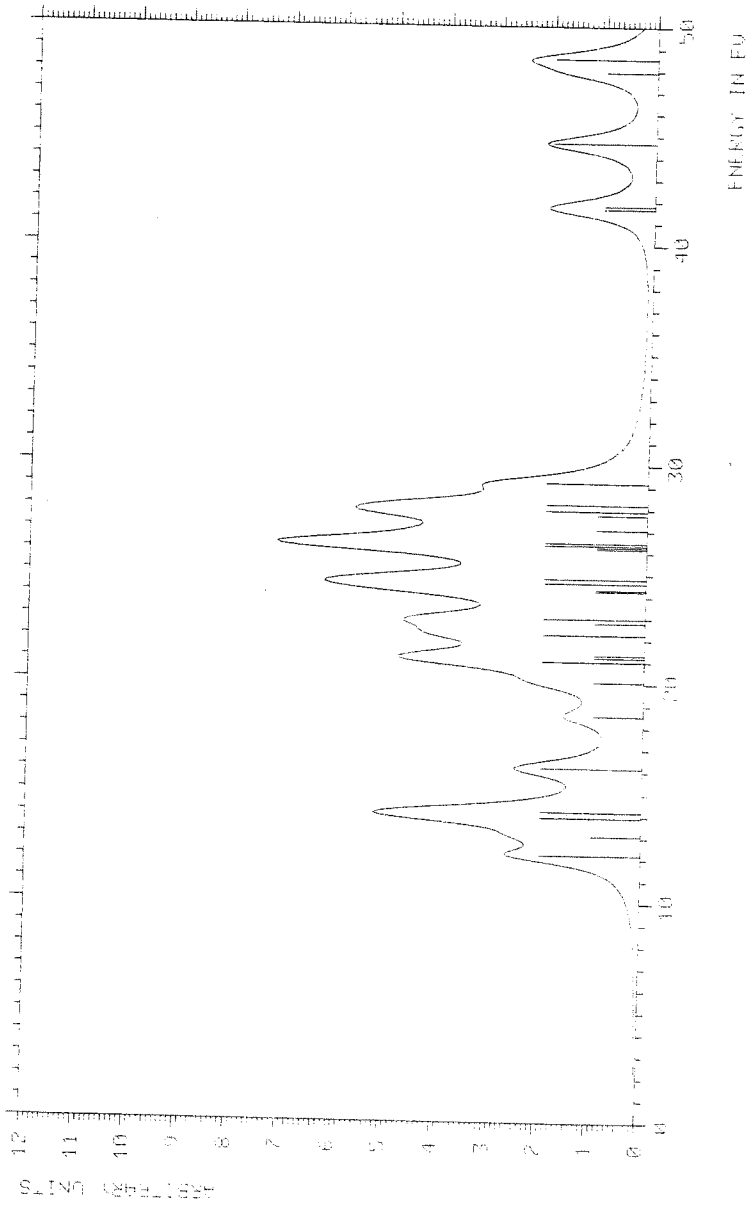


Abbildung 31: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums von $Fe_2(CO)_9$

Eine Analyse der Wellenfunktion ergibt ähnliche Resultate wie bei $Co_2(CO)_8$, wie Tabelle 19 zeigt. Die Elektronendichte am Brückenligand ist größer als am terminalen Karbonyl, was offenbar auf die besseren π-Akzeptor Eigenschaften des Brückenliganden zurückzuführen ist, da die σ-Donor-Qualitäten durchaus mit den terminalen vergleichbar sind.
Auch die WIBERG-Indices erweisen sich als unterschiedlich, wie bei $Co_2(CO)_8$ bereits diskutiert.

II.4.1.3.2 Drei- und Vierkernige Komplexverbindungen

Bei der Betrachtung zweikerniger Komplexe hat sich gezeigt, daß die unterschiedlichen Strukturelemente, also terminale und überbrückende Liganden charakteristische Unterschiede in Ladungsdichte und Bindungsordnung aufweisen. Im Hinblick auf das Studium der Adsorbate stellt sich die Frage nach eventuellen Änderungen in diesen Merkmalen, wenn es zur Aggregation von mehreren Metallatomen kommt. Als molekulare Modellsubstanz bieten sich bei den Karbonylen polynucleare Verbindungen, die teilweise als neutrale Teilchen, teilweise als Ionen vorliegen und zudem einen diamagnetischen Grundzustand besitzen /178/.
Von den meisten dieser Verbindungen existieren jedoch leider nur sehr wenige detaillierte Röntgenstrukturanalysen, die genauen Aufschluß über die Metall-Kohlenstoff und Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungslänge und Winkel geben. Es wurde daher auf die bestbekannten Verbindungen $Fe_3(CO)_{12}$ /202/ und $Co_4(CO)_{12}$ /203/ zurückgegriffen, obwohl auch hier die genaue Anordnung der CO-Gruppen nicht bekannt zu sein scheint.

$Fe_2(CO)_9$

Fe-Atom:	4s	0,7127	8,0018
	4p	0,7552	
	3d	6,5339	(-0,0018)
C-Atom (ter):	2s	1,3883	3,8431
	2p	2,4549	(0,1569)
O-Atom (ter):	2s	1,6738	6,0143
	2p	4,3406	(-0,0143)
C-Atom (br):	2s	1,2251	4,0228
	2p	2,7976	(-0,0228)
O-Atom (br):	2s	1,7213	6,2611
	2p	4,5398	(-0,2611)

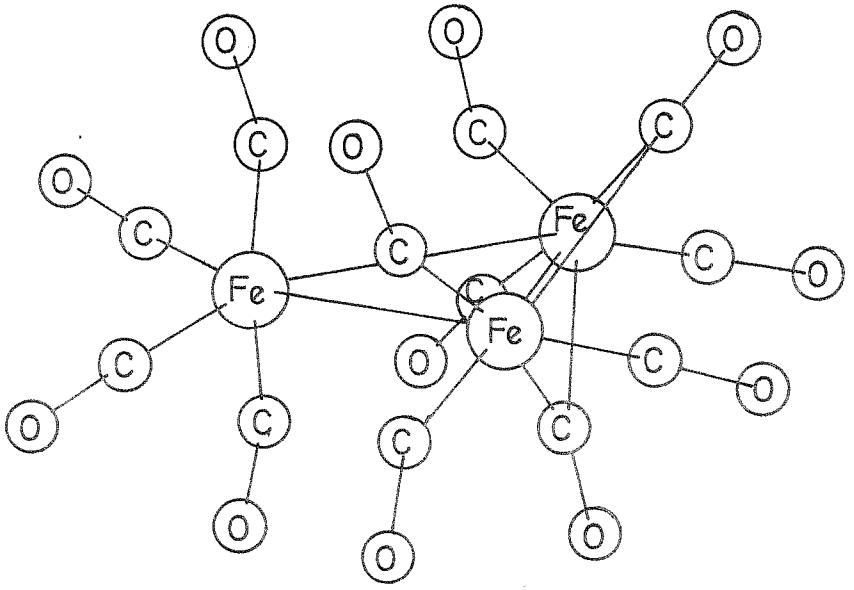
WIBERG-Indices:

K_{Fe-Fe}	0,50
$K_{Fe-C_{ter}}$	0,66
$K_{Fe-C_{br}}$	0,79
$K_{C-O_{ter}}$	2,28
$K_{C-O_{br}}$	1,73

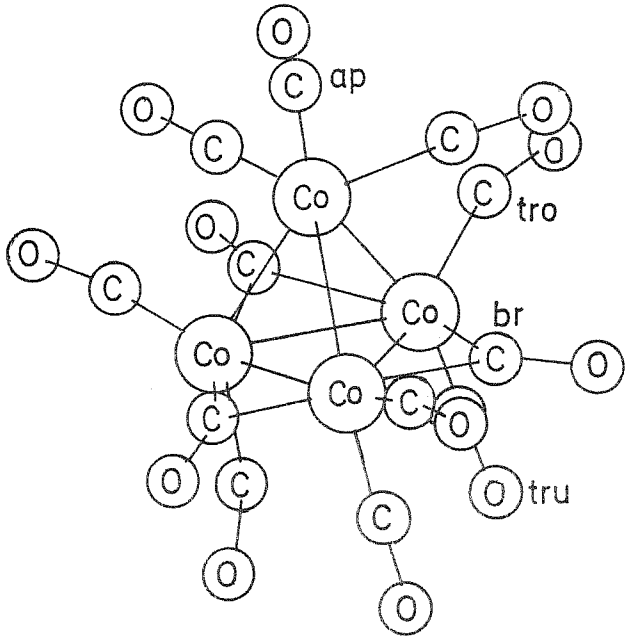
	σ	π
C_{ter}	2,2348	1,6084
O_{ter}	3,1152	2,8992
C_{br}	2,2332	1,7895
O_{br}	2,9545	3,3066

Tabelle 19: Dichteanalyse für $Fe_2(CO)_9$

Man ist daher gezwungen, idealisierende Annahmen zur Ligandentopologie zu machen. Die $Fe_3(CO)_{12}$-Molekel wurde per Gedankenexperiment durch Substitution eines Brückenliganden im $Fe_2(CO)_9$ durch $Fe(CO)_4$ erhalten, das selbst oktaedrische Struktur besitzt, wobei nun zwei Positionen durch die beiden Metallatome des $Fe_2(CO)_8$ besetzt werden.



Der in seiner Struktur wohlbekannte Co_4-Tetraeder in $Co_4(CO)_{12}$ wurde einem idealen Ikosaeder aus Kohlenstoff und Sauerstoff-Atomen einbeschrieben.



Aus dieser Wahl der Ligandentopologie ergeben sich jedoch einige Schwierigkeiten:

i) der wahre Metall-Kohlenstoffabstand wird nicht berücksichtigt
ii) es kommt zu kleinen Abknickungen der CO-Gruppe von der linearen Koordinationsachse.

Da dies einen merklichen Einfluß auf die absoluten Ladungsdichten hat, sollten nur die relativen Ladungsdichten interpretiert werden. Im übrigen sollte sich jedoch ein Bild der Bindungsverhältnisse entwerfen lassen.

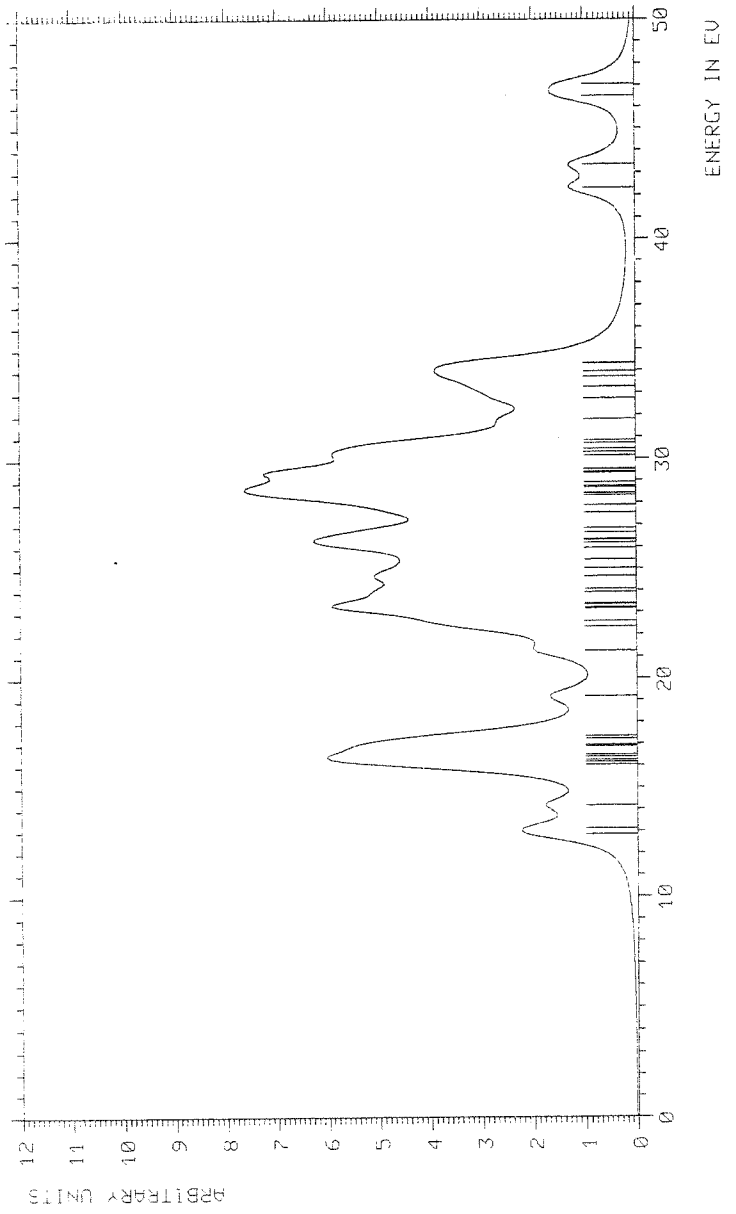


Abbildung 32: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums von $Fe_3(CO)_{12}$

$Fe_3(CO)_{12}$ /202/251/

Einen Überblick über das Eigenwertspektrum vermittelt das Zustandsdichtediagramm in Abbildung 32. Die ersten 12 Zustände besitzen hauptsächlich 3 d-Charakter. Auf sie verteilen sich die von den drei Eisenatomen stammenden 24 Elektronen. Den besten Einblick in die Ausbildung dieser Orbitalanordnung erhält man, wenn man von einer angenommenen D_{3h}-Symmetrie besitzenden unüberbrückten Struktur ausgeht, da hier wegen der vorhandenen Entartungen die Zustandsanordnung übersichtlicher wird. Man geht wieder von einer sp^3d^2-Hybridisierung am Metall aus. Die restlichen drei äquivalenten d-Orbitale gehören in O_h zur t_{2g}-Darstellung. Diese betätigen die π-Rückbindung zu Liganden, wobei sie in D_{3h} jeweils in eine e und eine a-Darstellung aufspalten. Dies ergibt im tieferliegenden Bereich der oberen Orbitale drei e und drei a-Zustände. Von den sechs sp^3d^2-Orbitalen werden vier zur σ-Bindung der CO-Liganden benötigt. Die beiden übrigen bilden ebenfalls typische Dreiring-WALSH-Orbitale und führen zu zwei e und zwei a-Darstellungen, von denen jeweils eine mit vier und eine mit zwei Elektronen besetzt werden. Auf diese Weise wird die Elektronenbilanz erfüllt. Abbildung 33 gibt schematisch das Aufspaltungsbild wieder, wobei die Reihenfolge der Zustände willkürlich ist.

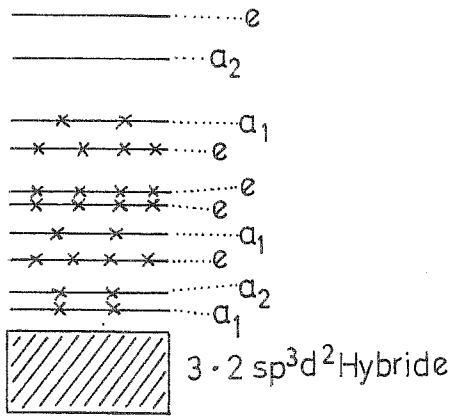


Abb:33

Die Einführung der Brücke bedeutet Erniedrigung der Symmetrie auf C_{2v} und damit Aufhebung der Entartung. Die grundsätzliche Struktur bleibt jedoch erhalten, wobei die obersten drei besetzten Orbitale wiederum die Metall-Metall-Bindungen charakterisieren. Die Aufspaltungen von 1 eV der vorher entarteten Orbitale wird natürlich durch die Wechselwirkung mit den π-Orbitalen der Brückenbindung hervorgerufen.

Die Ladungsdichten zeigen einige auffällige Abweichungen vom Verhalten der anderen Karbonyle. Die Metallatome werden teilweise schwach, das nichtüberbrückte Zentrum mit 0,5 e^- negativ beladen, was natürlich andererseits zur Positivierung der Karbonylliganden führt.

Dieser Effekt sollte jedoch nicht überbewertet werden, da die Populationen des Metalls relativ stark vom Metall-Kohlenstoff-Abstand abhängig ist. Man kann durch Variation des Metall-Kohlenstoff-Abstandes eine Positivierung des Metalls erzwingen. Da der genaue Abstand jedoch nicht bekannt ist, scheint es nicht sinnvoll zu sein, Aussagen zu absoluten Ladungsdichten zu machen. Es zeichnet sich jedoch der Trend ab, daß die Ladungsdichten am Metall mit wachsender Metallzentrenzahl anwächst. Interessanterweise wird jedoch ein Effekt wiederum deutlich sichtbar: Die Ladungsdichte an den Brücken ist größer als an den terminalen Liganden und auch die WIBERG-Indices zeigen diesen Trend, was eine Bestätigung der vorher gemachten Beobachtungen auch an komplexeren Systemen bedeutet.

$Co_4(CO)_{12}$ /203/252/

Von $Co_4(CO)_{12}$ nahm man bis in die allerjüngste Zeit an, daß es in zwei isomeren Formen existiere:

Eine überbrückte Form der Symmetrie C_{3v} und eine unüberbrückte von T_d-Symmetrie. Die C_{3v}-Struktur kann als gleichseitiges überbrücktes

Dreieck mit jeweils zwei endständigen CO-Gruppen an jeder Ecke angesehen werden, welches mit einer apicalen $Co(CO)_3$-Gruppe koordiniert ist, wobei die vier Co-Atome auf den Ecken eines Tetrateders liegen. Die T_d-Struktur trägt ausschließlich zwölf equivalente terminale CO-Liganden.

Wählt man das Ligandenfeld als reguläres Tetraeder, so kann man die eine Form in die andere durch Rotation um die dreizählige Achse in C_{3v} überführen.

In Abbildung 34 wird ein Korrelationsdiagramm für beide Isomere gezeigt. Es wurden nur die dem Metall zuzuordnenden Zustände und einige unbesetzte Zustände angegeben.

Das gesamte Eigenwertspektrum zusammen mit den reinen Ligandenfeldzuständen sind in Abbildung 35 zu finden. Wie eine Rechnung am isolierten Co_4-Cluster (siehe Kap. II.4.1.4.2) zeigt, besetzen die 36 Elektronen drei t_2, eine t_1, zwei e und zwei a_1-Orbitale, womit die Elektronenbilanz erfüllt ist. Die Aufspaltung der t-Darstellung in a_1, a_2 und e in C_{3v} ist wie die Eigenwertspektren zeigen relativ klein, sodaß wie bei den anderen bisher untersuchten Karbonylen die Gesamtstruktur des Eigenwertspektrums nicht stark verändert wird.

Tabelle 20 enthält die Dichtematrixanalyse der C_{3v}-Form. Hier sind die Kobaltatome alle positiv, wobei das apicale um 0.18 e stärker positiv ist, als die basalen Co-Atome. Die fehlende Dichte wird teilweise an die direkt koordinierten Liganden, zum anderen aber auch auf das basale Fragment weitergegeben und dort auf die Liganden verteilt. Die überbrückten Liganden sind wiederum stärker populiert als die terminalen Positionen, allerdings ist die Differenz untereinander nicht mehr so groß wie beim zweikernigen Cluster. Die Ladungsdichten der Liganden in der T_d-Form nehmen einen Wert an, der nahezu das arithmetische Mittel der unterschiedenen Positionen der C_{3v}-Struktur darstellt.

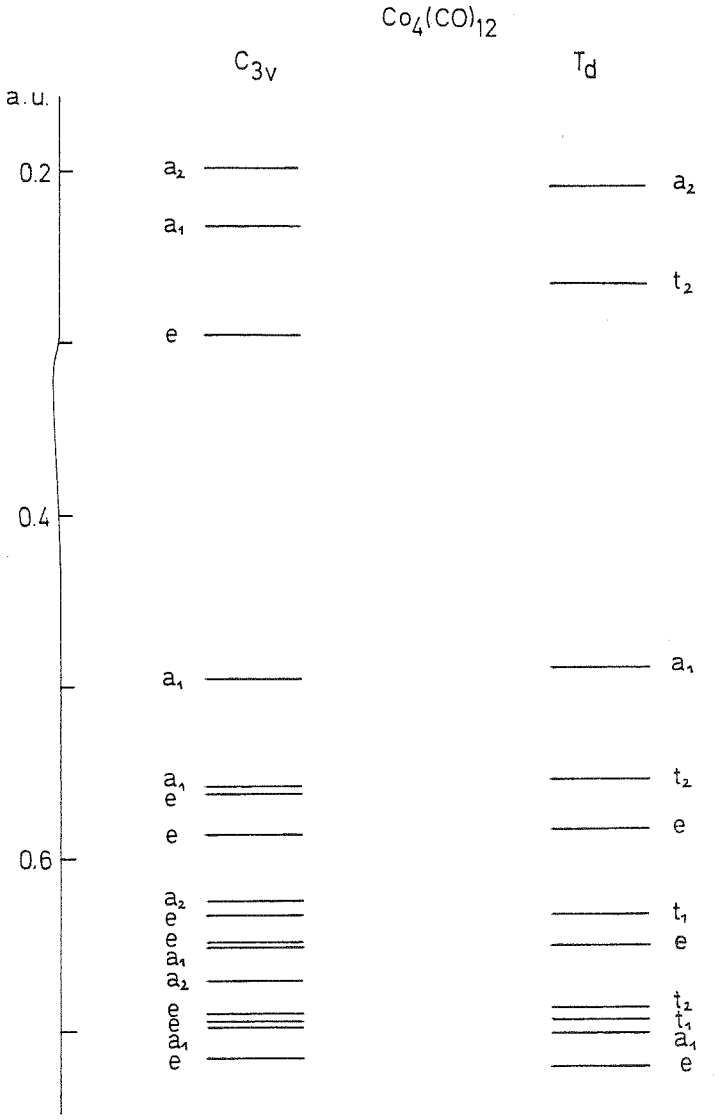


Abbildung 34: Korrelationsdiagramm der Komplexeinteilchenzustände zweier stereoisomerer Formen von $Co_4(CO)_{12}$

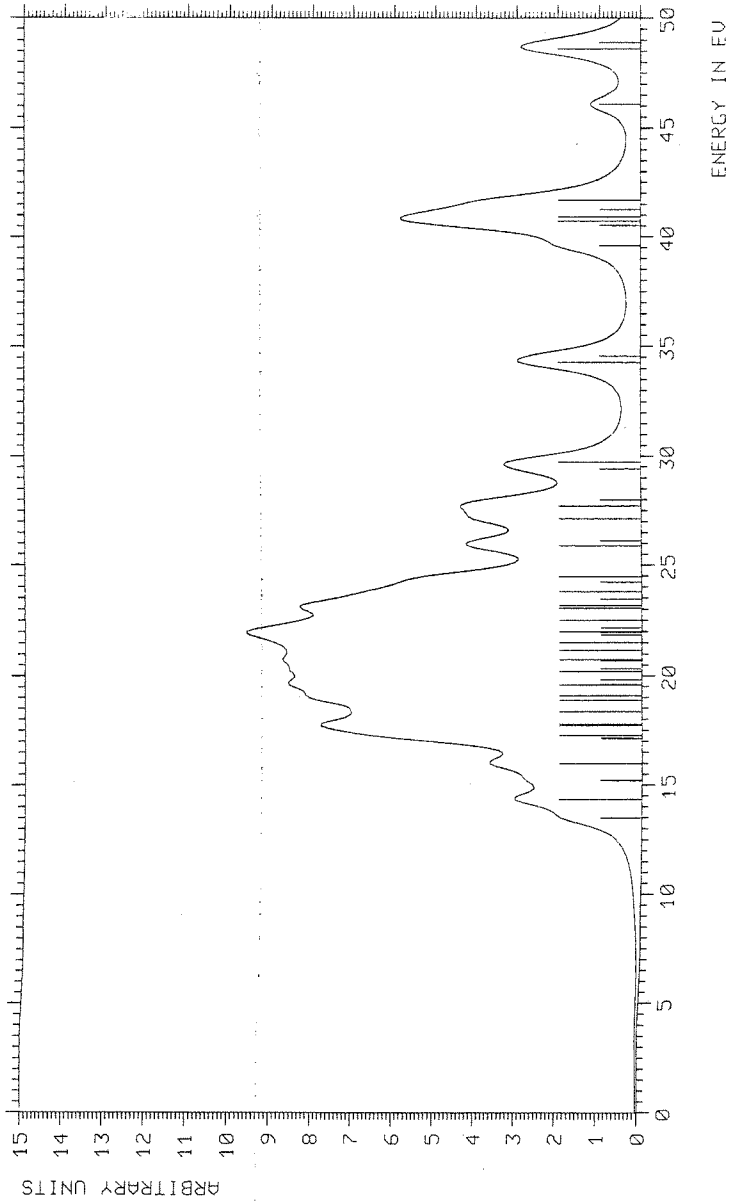


Abbildung 35: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums von $Co_4(CO)_{12}$ in überbrückter Struktur (C_{3v}) mit ikosaedrischer Ligandentopologie

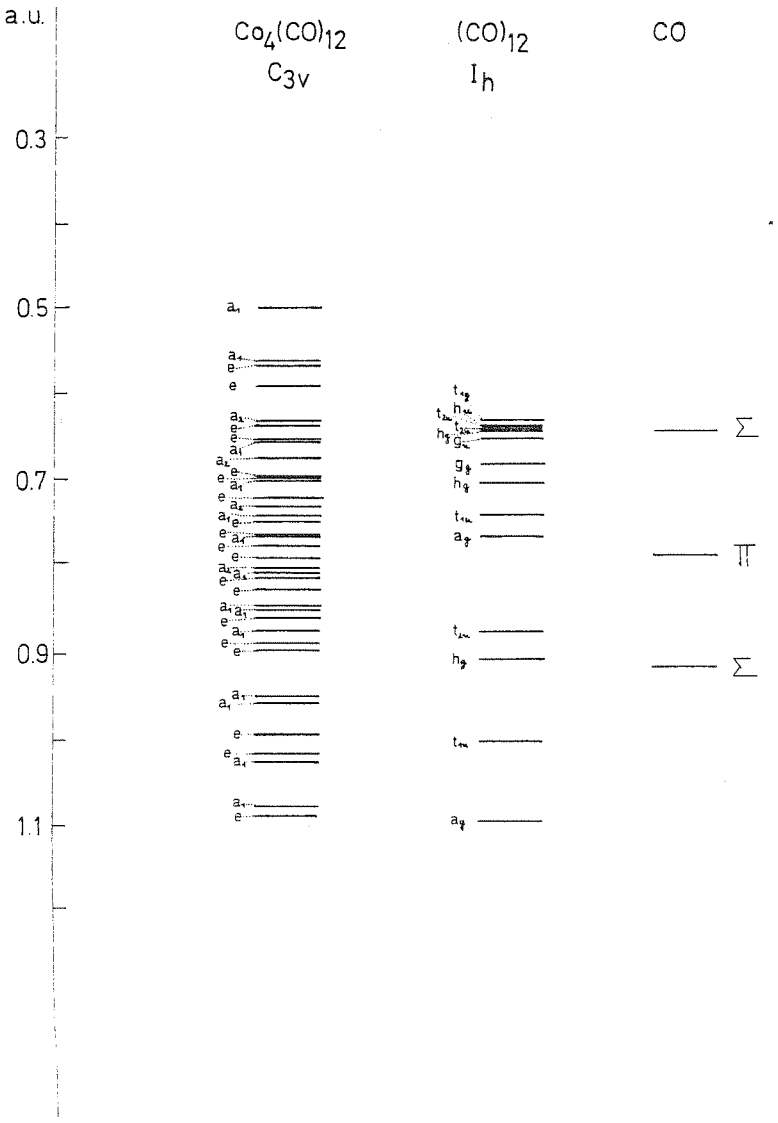


Abbildung 35 a: Korrelationsdiagramm der Liganden- und Komplexeinteilchenzustände

$Co_4(CO)_{12}$

Co-Atom (apical):	4s	0,6097	8,7442
	4p	0,4029	(+0,2558)
	3d	7,6716	
Co-Atom (basal):	4s	0,7232	8,9285
	4p	0,4633	(+0,0725)
	3d	7,7442	

		C-Atome		O-Atome	
ap	2s	1,5217	3,8790	1,8397	6,1246
	2p	2,3573	(+0,1210)	4,2849	(-0,1246)
br	2s	1,6962	3,9544	1,8289	6,1158
	2p	2,2583	(+0,0456)	4,2863	(-0,1158
tro	2s	1,4453	3,8905	1,8404	6,1866
	2p	2,4352	(+0,1195)	4,3462	(-0,1866)
tru	2s	1,4635	3,8529	1,8406	6,1617
	2p	2,3894	(+0,1471)	4,3211	(-0,1617)

WIBERG-Indices:

$K_{Co_{ap}-Co_{bas}}$	0,92	$K_{Co-C_{ap}}$	0,69	$K_{C-O_{tro}}$	2,18
$K_{Co_{bas}-Co_{bas}}$	0,42	$K_{Co-C_{tro}}$	0,97	$K_{C-O_{tru}}$	2,70
		$K_{Co-C_{tru}}$	0,48	$K_{C-O_{ap}}$	2,17
		$K_{Co-C_{br}}$	0,42	$K_{C-O_{br}}$	2,16

Tabelle 20: Dichteanalyse für $Co_4(CO)_{12}$

Auch die WIBERG-Indices lassen sich gemäß der bisherigen Betrachtungsweisen einordnen, d.h. die überbrückenden Liganden erhalten kleiner WIBERG-Indices der CO-Bindung als die entsprechenden terminalen.

Bei der Betrachtung der Zustandsdichtedarstellung fällt auf, daß die d-Zustände sehr nahe an die Ligandenfeldzustände heranrücken. Dies ist im wesentlichen auf die teilweise nicht lineare Koordination zurückzuführen. Korrigiert man nämlich die entsprechenden Sauerstoffpositionen, so rücken die d-Zustände vom Ligandenspektrum ab, wie der Vergleich in Abb. 36 zeigt.

II.4.2 Festkörper- und Adsorbatmodelle

II.4.2.1 Allgemeine Überlegungen

II.4.2.1.1 Zur Begriffsbildung /69/

Stellt man die in der Literatur gebräuchlichen im Zusammenhang mit dem Phänomen der Adsorption auftretenden Begriffe zusammen, so muß man feststellen, daß hier keineswegs Einheitlichkeit herrscht. Ohne an dieser Stelle im einzelnen auf verschiedene Formen einzugehen, erscheint es sinnvoll, eine Zusammenstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Begriffe zu geben, wobei die von WEDLER /69/ gewählte Abgrenzung als Vorlage diente.

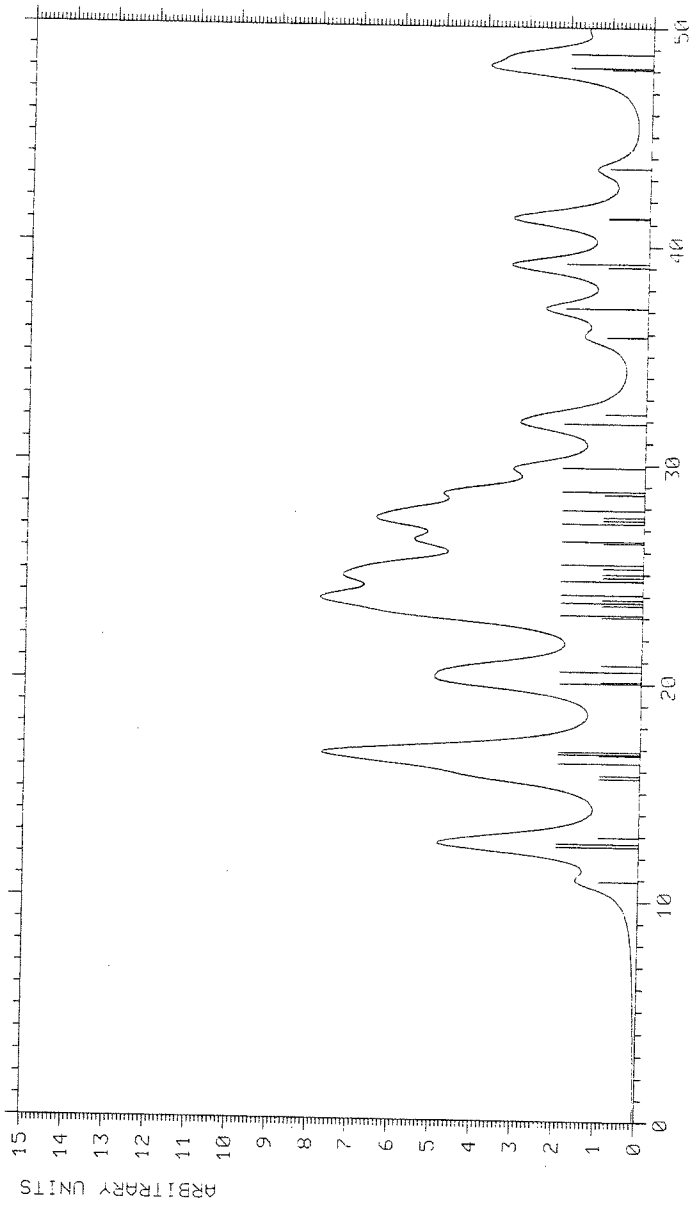


Abbildung 36: Zustandsdichtedarstellung wie Abbildung 35 mit begradigter C-O-Bindung

Das betrachtete System besteht aus drei Phasen:

Adsorpt	(z.B. Gas)
Adsorbat	
Adsorbens	(z.B. Festkörper)

Dabei wird angenommen, daß es sich um einen reinen Oberflächeneffekt handelt. Tritt eine Aufnahme des Adsorpts in das Volumen des Adsorbens ein, so spricht man von Absorption oder Okklusion. Besteht keine Klarheit über diese Frage, so verwendet man allgemein den Begriff Sorption.

Die Begriffe Physisorption und Chemisorption beziehen sich auf eine Aussage über die Art der Bindung des Adsorpts an das Adsorbens. In der Regel versucht man den Gebrauch der Begriffe an Hand eines Energiekriteriums zu entscheiden, wobei man Prozesse als physisorptiv bezeichnet, wenn die Sorptionswärmen in der Größenordnung von Kondensationswärmen und als chemisorptiv, wenn sie etwa Bindungsenthalpien entsprechen.

Verständlicherweise ist der Übergang fließend, was sich darin bemerkbar macht, daß die Sorptionswärmen der zuerst genannten Prozesse zwischen Kondensations- und Bildungsenthalpien liegen.

II.4.2.1.2 Strategie des Vorgehens

Durch die Definition der Adsorbatphase als Grenzfläche zwischen Adsorpt und Adsorbens bietet sich wegen der Komplexität der physikalischen Situation eine Korrelationsmöglichkeit an, die im Vergleich der Eigenschaften der beiden reinen Phasen mit der Adsorbatphase besteht.

Es ist daher notwendig, vor der Untersuchung der Adsorbatphase, Adsorptiv und Adsorbens in geeigneter Weise zu charakterisieren. Dieses Vorgehen gilt sowohl für theoretische als auch experimentelle Studien.
Im folgenden wird daher zunächst eine eingehende Diskussion des Adsorbens in der Beschreibung des vorgestellten Modells erfolgen (das Adsorptiv wurde ja bereits im Zusammenhang mit den Übergangsmetallkomplexen behandelt) an die sich Adsorbatstudien anschließen.
Bei der Auswahl der Substanzen beschränken wir uns im wesentlichen auf die schweren Übergangsmetallelemente der vierten Periode und diskutieren die elektronischen Verhältnisse exemplarisch am Beispiel von Kobalt, da die experimentellen Untersuchungen auch vorwiegend an diesem Metall vorgenommen wurden.
Das CNDO-Verfahren ist in der vorliegenden Form natürlich nicht geeignet, die magnetischen Eigenschaften der Übergangsmetalle zu beschreiben, obwohl dies auch bei der Adsorption wichtig werden kann /44/. Wir können daher nur den nichtspinabhängigen Teil der Wellenfunktion erfassen, der aber zur halbquantitativen Betrachtung, besonders wenn es auf Unterschiede ankommt, durchaus genügen sollte.

II.4.2.2 Das Adsorbens

Die Beschreibung von Metalladsorbentien mit Hilfe des CNDO-Verfahrens geht, wie bereits eingangs erwähnt, auf BAETZOLD /127-129/ und BLYHOLDER /124-126/ zurück, wobei letzterer erstmals detaillierte Ergebnisse über größere Metallaggregate publizierte. Einen guten Überblick über den Stand der Theorie geben die Artikel von BAETZOLD /129/ und BLYHOLDER /126/, was die Anwendung von CNDO und EHT-Verfahren anbetrifft. Man stellt fest, daß die weitaus meisten Anwendungen

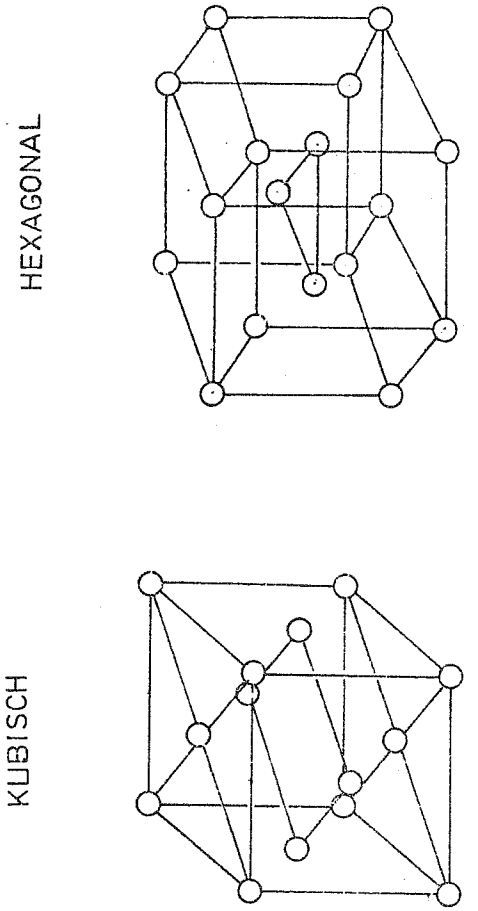


Abbildung 37: Elementarzellen von kubisch- und hexagonal-dichtesten Kugelpackungen

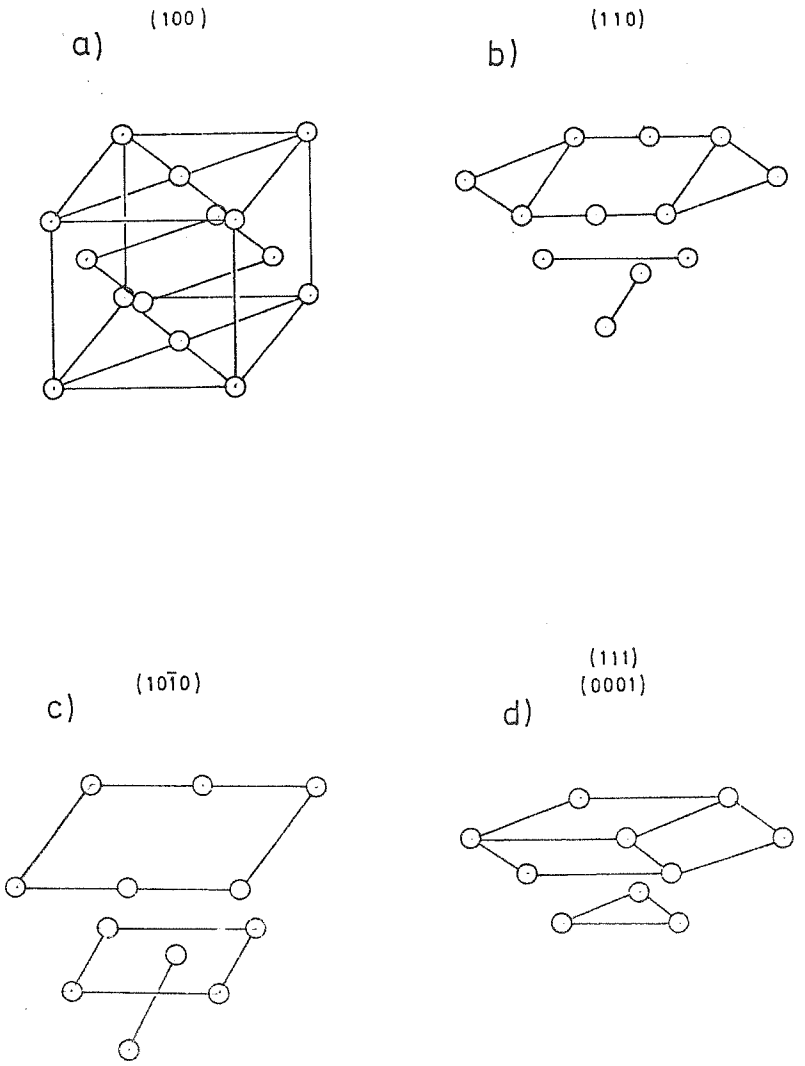


Abbildung 38: Mögliche Clustergeometrien niedrig- indizierter Flächen von kubisch- oder hexagonal-dichten Packungen

auf EHT zurückgreifen, wobei Cluster mit bis zu 40 Atomen verschiedener Elemente (Ni, Ag, Pd) untersucht wurden, während das CNDO-Verfahren nahezu ausschließlich auf Nickelcluster angewendet wurde.
MESSMER /123/ berichtet in einem Übersichtsartikel über Ergebnisse mit X_α-SW und vergleicht diese mit den Resultaten der LCAO-Verfahren.
Bevor die wesentlichen Resultate dieser Rechnungen kurz diskutiert werden, müssen die in der Literatur und auch im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Clustergeometrien zusammengestellt werden, damit die Anknüpfung an die reale Situation im Kristall nicht verloren geht.

Die Übergangsmetalle kristallisieren entweder in kubisch- oder in hexagonal-dichtester Packung wie sie in Abbildung 37 wiedergegeben sind /204/.
Experimentell untersucht man nun meist niedrig indizierte Flächen, da man bei höheren Indizierungen davon ausgehen muß, daß die zugehörigen experimentell präparierten Flächen nicht mehr glatt sondern in niederen Indizierungen gestuft sind /205/. Deshalb beschränken sich theoretische Untersuchungen meist auf solche Cluster, die von niedrig indizierten Flächen begrenzt werden. Da man wegen des numerischen Aufwandes bei CNDO nicht mehr als 10 bis 15 Atome berücksichtigen kann, muß man sich meistens mit zwei oder höchstens drei Schichten zur Beschreibung der realen Situation begnügen.

In Abbildung 38 sind für kubische und hexagonale Kristalle die niedrigst indizierten Flächen, wie sie in einer Clusterrechnung berücksichtigt werden, dargestellt. Sie kommen dadurch zustande, daß man durch die in Abbildung 37 gezeigten vergrößerten Elementarzellen Schnitte gemäß der angegebenen MILLER'schen Indices legt und so viele Atome berücksichtigt, daß bei Anwesenheit eines Adsorptmoleküls die Sphäre nächster Nachbarn möglichst vollständig berücksichtigt wird.

Bei einem Vergleich der dargestellten Geometrien erkennt man die Ähnlichkeit der hexagonalen (0001)-Ebene und der kubischen (111)-Ebene. Beide ähneln sich jedoch nur in der Symmetrie, die Abstandsverhältnisse ändern sich.
Neben diesen der Kristallstruktur entlehnten Geometrien werden auch andere berücksichtigt: Man vergleicht lineare Ketten, planare und hochsymmetrische dreidimensionale Gebilde um etwa den Einfluß der "Dimensionalität" auf das Rechnungsergebnis zu untersuchen /129,126/ und auf diese Weise experimentelle Ergebnisse aus dem Bereich der Physik freier kleiner Teilchen zu interpretieren.

II.4.2.2.1 Zusammenstellung der bisher vorliegenden Ergebnisse /126/129/

a) Die Parameter für die bisher publizierten Ergebnisse wurden in allen Fällen an Metallclustern und nicht wie in der vorliegenden Arbeit an Karbonylverbindungen geeicht. Dabei wurde meist ein kleinerer, etwa aus sechs Atomen bestehender Cluster bezüglich der Gesamtenergie auf den metallischen interatomaren Abstand parametrisiert. Als Basissatz wurde für jedes Metallatom ein zusammengefaßter sp- und ein individueller d-Funktionensatz benutzt.

b) Potentialkurven von höheren Clustern zeigen auch Minima in der Nähe der Gleichgewichtsabstände. Dabei erweist sich das CNDO-Verfahren besser geeignet als EHT.

c) Die normierte Bindungsenergie korreliert mit der experimentell bestimmten Kohäsionsenergie, obwohl der Absolutbetrag zu klein ist.

d) Die d-Bandbreite wird zu klein berechnet, liegt aber im Bereich anderer berechneter Werte.

e) Als interessant erweist sich ein Vergleich ein-, zwei- und dreidimensionaler Strukturen bei konstanter Clustergröße und konstantem interatomarem Abstand:
Während BAETZOLD's FOCK-Operator die lineare Struktur immer bevorzugt, mit einer Abstufung gemäß

$$1dim < 2dim < 3dim$$

liefert BLYHOLDERS-Verfahren den genau umgekehrten Trend, sodaß sich in diesem Fall die dreidimensionale Struktur als die stabilste erweist.
Entzieht man nach BAETZOLD dem Cluster Elektronen - dies wurde am Ag_4-Cluster untersucht - so wird auch dort der dreidimensionale Struktur stabiler als die lineare.

f) Im Rahmen von EHT-Rechnungen findet man für geradzahlige lineare Cluster stets ein höheres Ionisationspotential als für ungeradzahlige lineare Cluster, wobei die Werte in jeder Gruppe monoton kleiner werden und sich mit wachsender Größe annähern. Diese Feststellung gilt nicht für CNDO-Rechnungen und scheint auf die fehlende Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung beim EHT-Verfahren zurückzuführen zu sein.

g) Während für Cluster mit mehr als sechs Atomen die Einteilchenenergie des HOMO praktisch konstant ist, nimmt die des LUMO ständig ab, sodaß die Lücke kleiner wird. Das FERMI-Niveau wird bei diesen Rechnungen daher entweder mit der Energie des HOMO gleichgesetzt oder in der Mitte der Energielücke zwischen HOMO und LUMO gelegt.

h) Für lineare und planare Aggregate erweist sich bei Anwendung des CNDO-Verfahrens ein d-Orbital als das niedrigste besetzte Niveau, während für dreidimensionale Strukturen immer sp-Orbitale am stärksten stabilisiert werden. Betrachtet man jedoch die Gesamtheit des sp-Bandes, so liegt dessen Maximum jedoch weit oberhalb des LUMO.

i) Weder in EHT noch CNDO-Rechnungen findet man eine Aufspaltung von zwei separierten Bandbereichen, denen man vorwiegend t_{2g} bzw. e_g-Charakter zuordnen könnte.

j) Die auf dem Zentralatom (wenn vorhanden) des Clusters befindliche Ladung ist für CNDO-Rechnungen negativ und betragsmäßig sehr viel kleiner als für EHT-Rechnungen. (CNDO: -0,49 e^-, EHT: +2.54 e^- für Ni_{13} kubisch)

k) Das Zustandsdichtemaximum liegt nicht an der FERMI-Kante und die entsprechende Übereinstimmung mit Bandrechnungen unter Einbeziehung cyclischer Randbedingungen ist relativ schlecht. Die Ergebnisse von X_αSW-Rechnungen, wo bisher nur Eigenwertspektren publiziert wurden, sind in dieser Hinsicht wesentlich besser auch ohne Berücksichtigung cyclischer Randbedingungen, was natürlich daher rührt, daß dieses Verfahren von seiner Natur her als Festkörperphysikalische Methode konzipiert wurde.

II.4.2.2.2 Numerische Ergebnisse an Kobaltclustern

Die mit dem in Kapitel II.3 vorgestellten Verfahren erzielten Ergebnisse laufen den Ergebnissen von BLYHOLDER an Nickel-Clustern im wesentlichen parallel, obwohl die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Parameter nicht für Metallcluster speziell parametrisiert wurden, sondern aus den Rechnungen an molekularen Systemen übernommen wurden.

Ein Vergleich ein-, zwei- und dreidimensionaler Cluster zeigt bei konstantem interatomaren Abstand eine deutlich kleinere Gesamtenergie des dreidimensionalen Systems relativ zu den anderen (Abbildung 39).

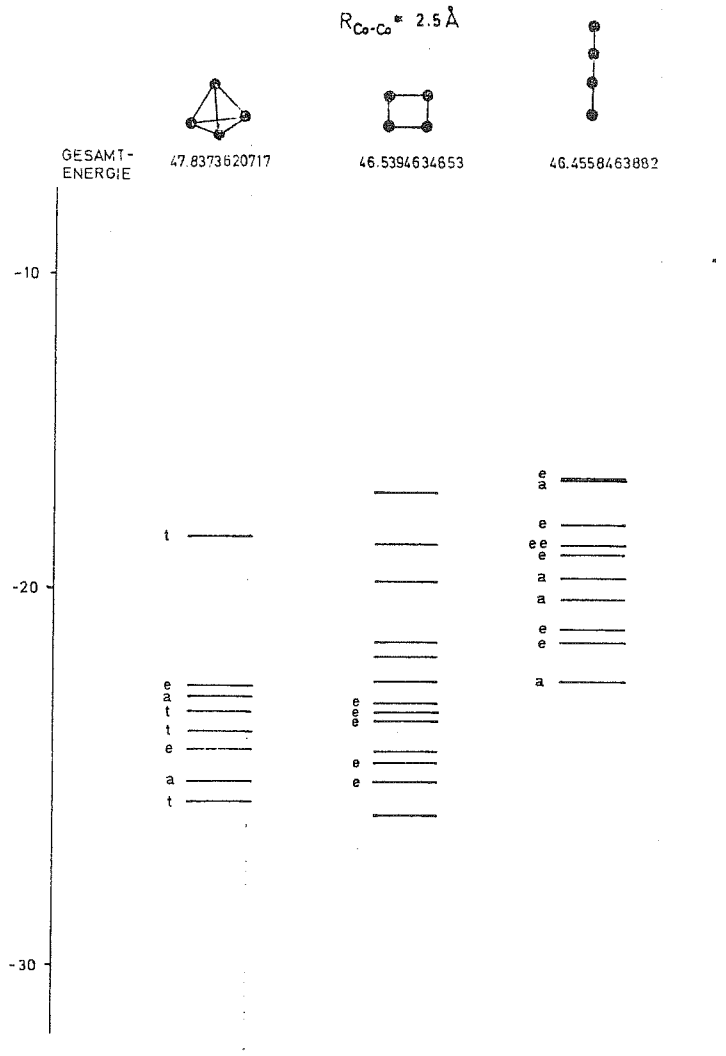


Abbildung 39: Energieeigenwertspektren (eV) für vieratomige Nickelcluster in unterschiedlicher Topologie bei konstantem interatomarem Abstand

Was den Verlauf der Energien der frontier-Orbitale anbetrifft, so stellt man auch hier fest, daß sich HOMO und LUMO beim Übergang von Co_2 zu Co_4 stark absenken, um dann wieder allmählich anzusteigen und gegenseitig zu nähern. Abbildung 40 zeigt Zustandsdichtedarstellungen für Cluster verschiedener Größe aber gleichen interatomaren Abständen, wobei das FREMI-Niveau in der Mitte zwischen HOMO und LUMO gewählt wurde. Die absolute Lage des HOMO wird zusätzlich angegeben.

Interessanterweise zeigt sich, daß es mit zunehmender Aggregation immer stärker zur Ausbildung eines Bandes kommt, dessen Maximum sich zur FERMI-Kante hin verschiebt. Zum Vergleich wird eine Bandrechnung von WOHLFARTH /206/ für hexagonales Kobalt gegenübergestellt. Während die Form des Bandes dem CNDO-Resultat ähnelt, ist die CNDO-Bandbreite mit 7.9 eV ca. 2.5 eV breiter als die Bandrechnung. Zusätzlich zu dem in der Bandrechnung wiedergegebenen d-Band findet sich in der CNDO-Rechnung ca. 10 eV unterhalb des d-Bandes eine kleine Zustandsdichte, die aus sp-Hybridzuständen besteht. Das Maximum des sp-Bandes liegt aber bei Energien weit oberhalb des LUMO, wie in Abbildung 41 an Hand einer Rechnung an einem Co_{12}-Cluster von I_h-Symmetrie demonstriert wird und durch die Schraffur kenntlich wird.

In Abbildung 42 sind die entsprechenden Resultate für die in Abschnitt II.4.2.4.2 diskutierten verschiedenen Cluster gezeigt. Man findet in allen Fällen ein Eigenwertspektrum, das aus einem an der FERMI-Kante angesiedelten d-Band und einem energetisch stark abgesenkten sp-Hybridband besteht. Im übrigen sind die Unterschiede in den Bandformen nicht allzu groß.

Interessanterweise beginnt die bei den höheren Clustern gefundene Abseparation des sp-Hybridbandes erst bei Aggregationen mit $n \geq 6$. Offenbar wird durch die Erhöhung der Koordinationszahl und die dadurch hervorgerufene Ladungskompression zwar insgesamt eine Destabilisierung

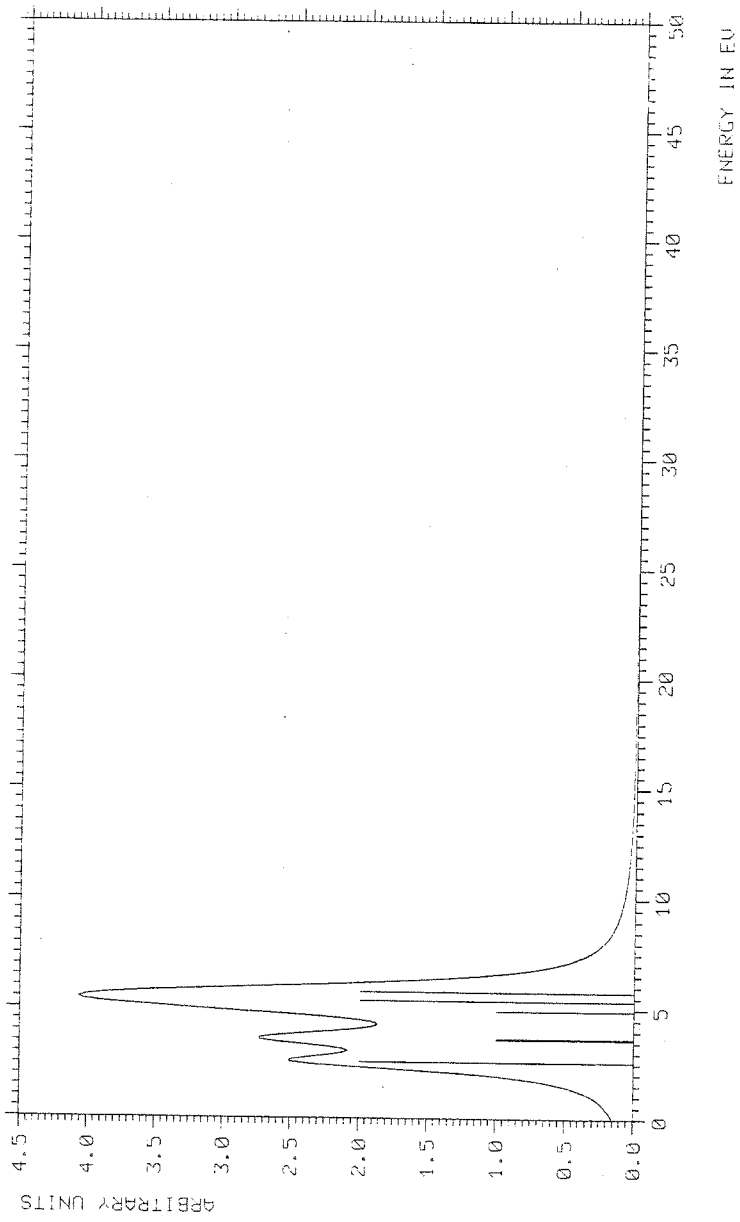


Abbildung 40a: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums von Co_2

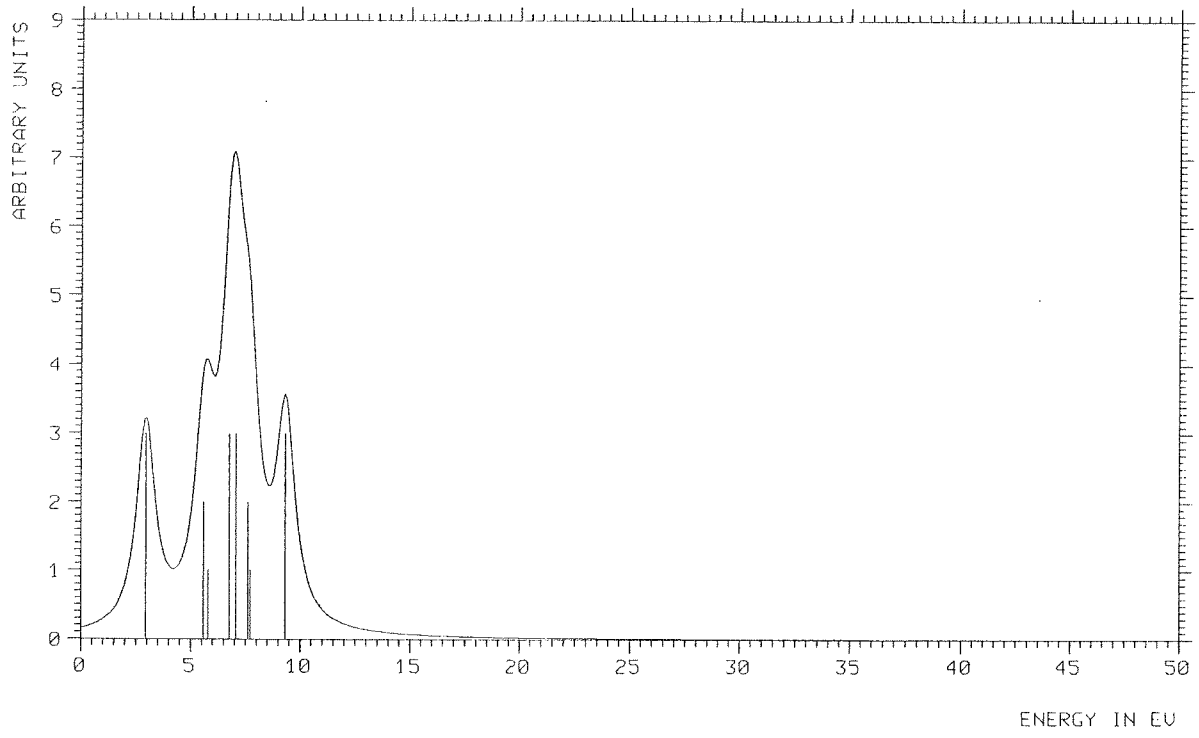


Abbildung 40 b: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums von Co_4

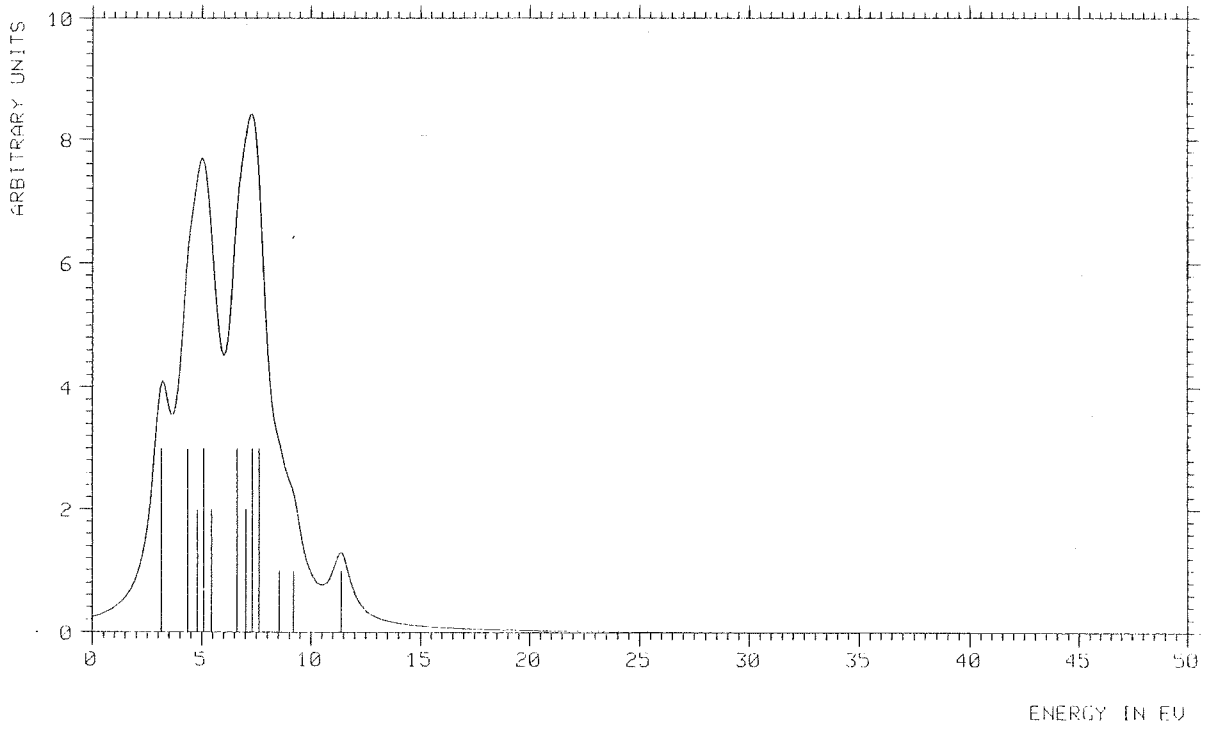


Abbildung 40c: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums für Co_6 (O_h)

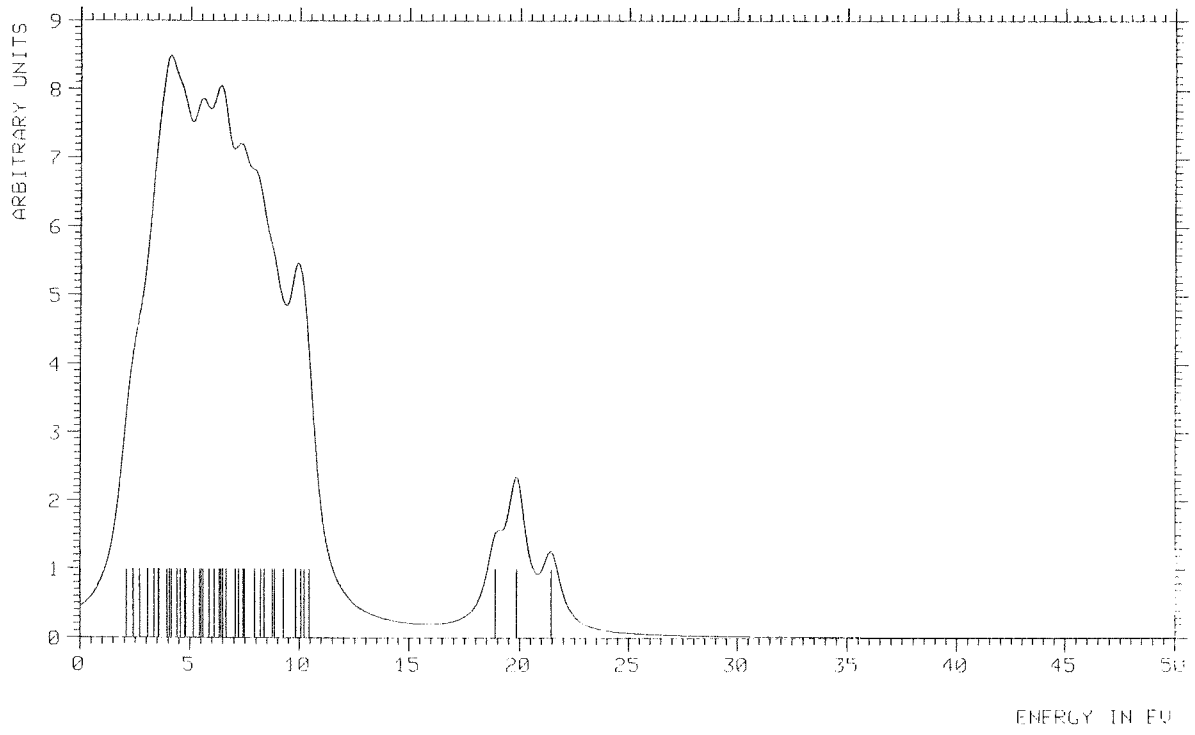


Abbildung 40d: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums von Co_{10} (Geometrie siehe Tabelle 23)

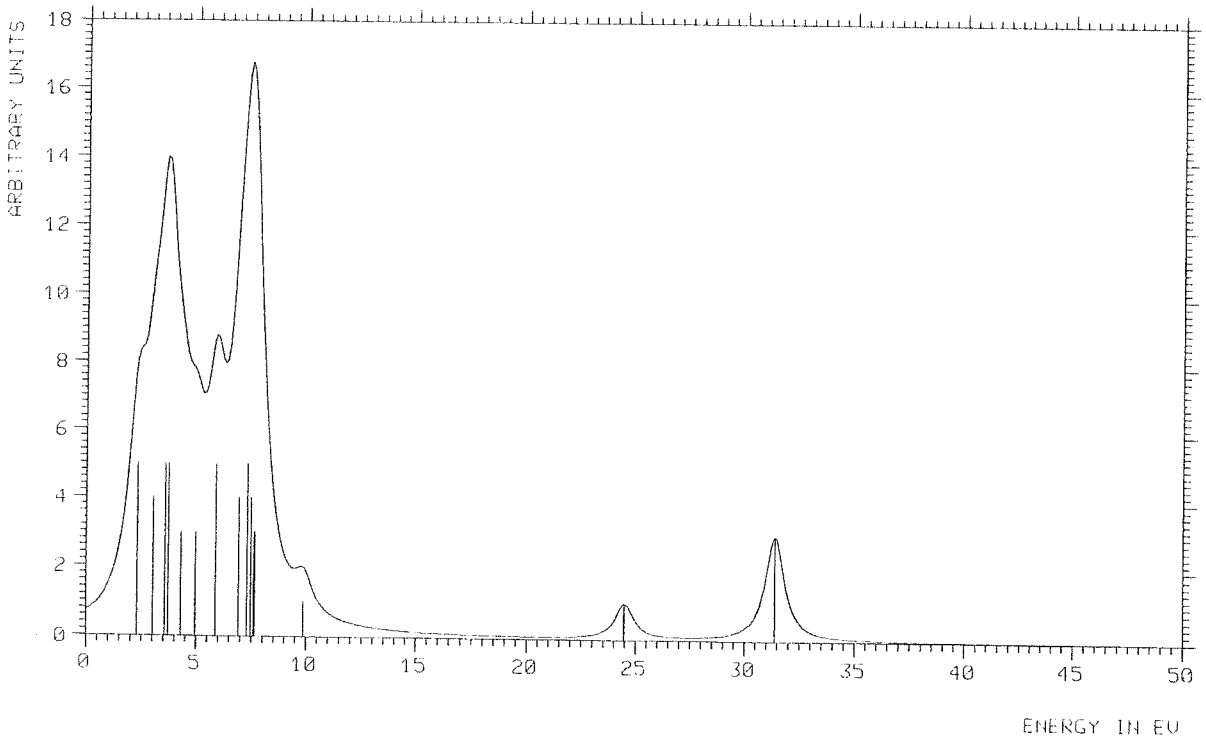


Abbildung 40e: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums von Co_{10} (I_h)

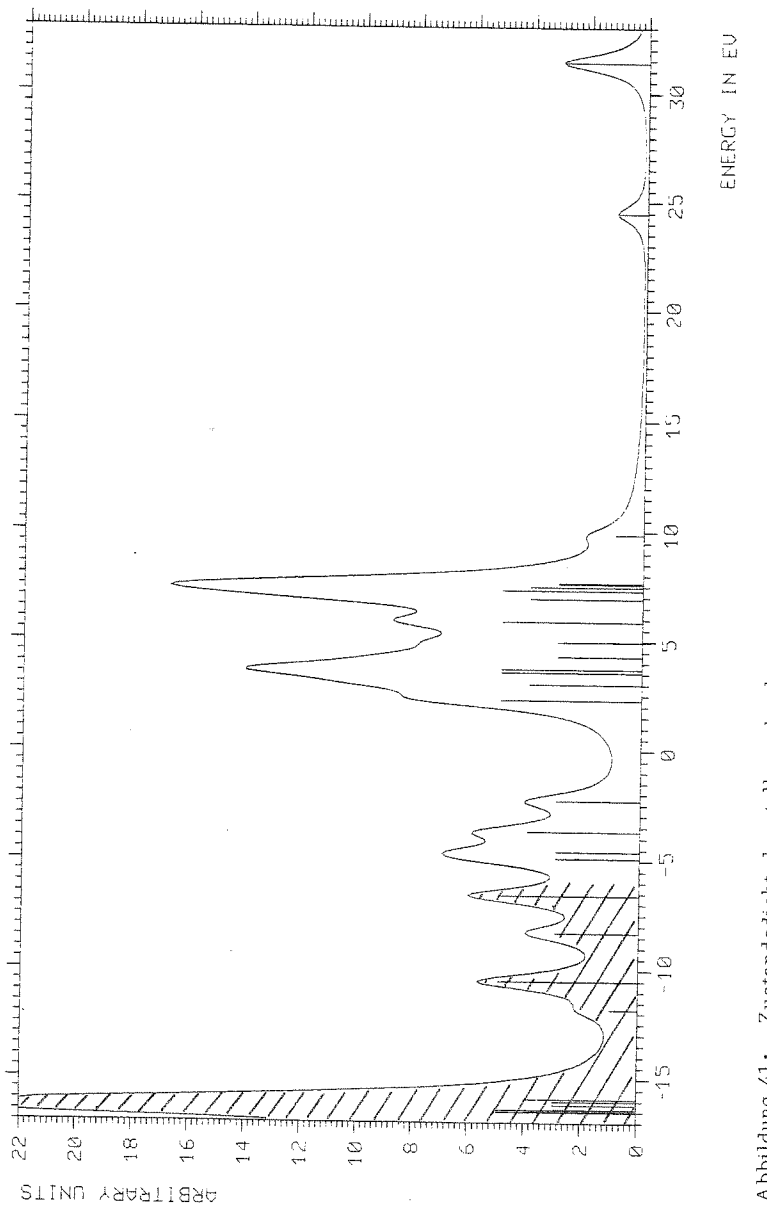


Abbildung 41: Zustandsdichtedarstellung des besetzten und unbesetzten Energieeigenwertspektrums von Co_{10} (I_h)

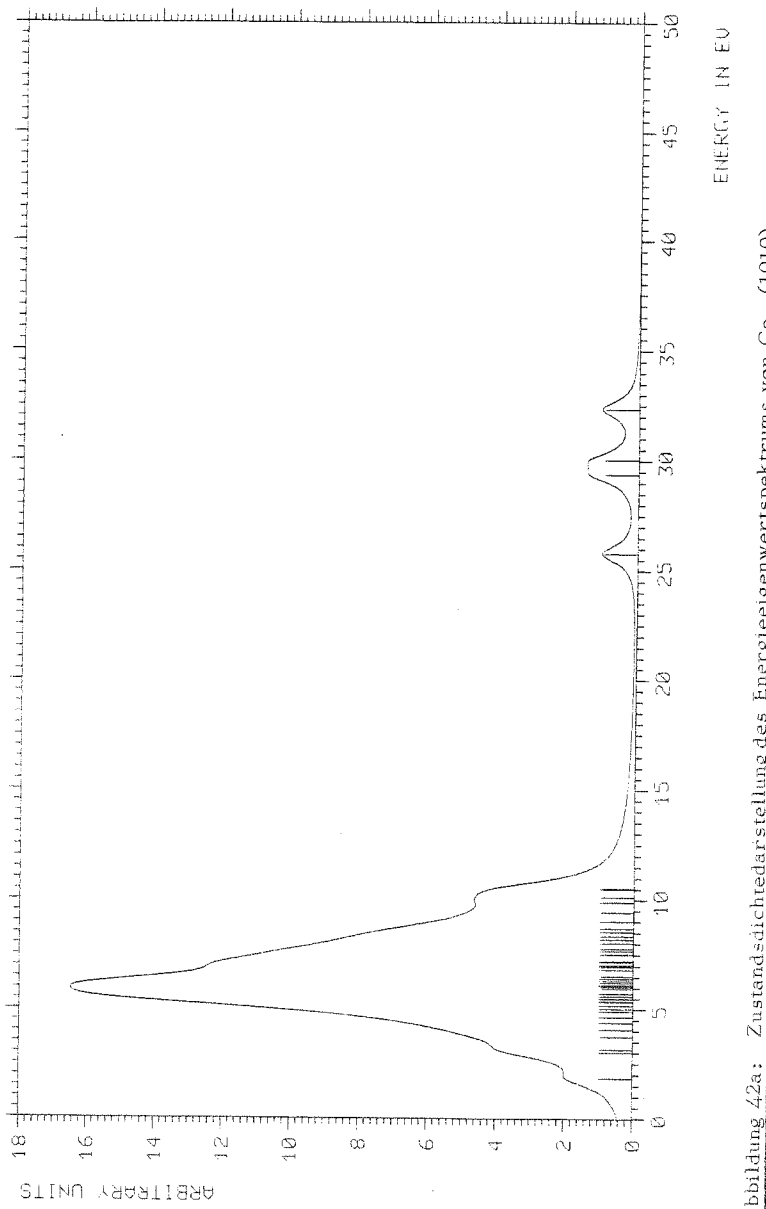


Abbildung 42a: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums von Co_{12}(1010)

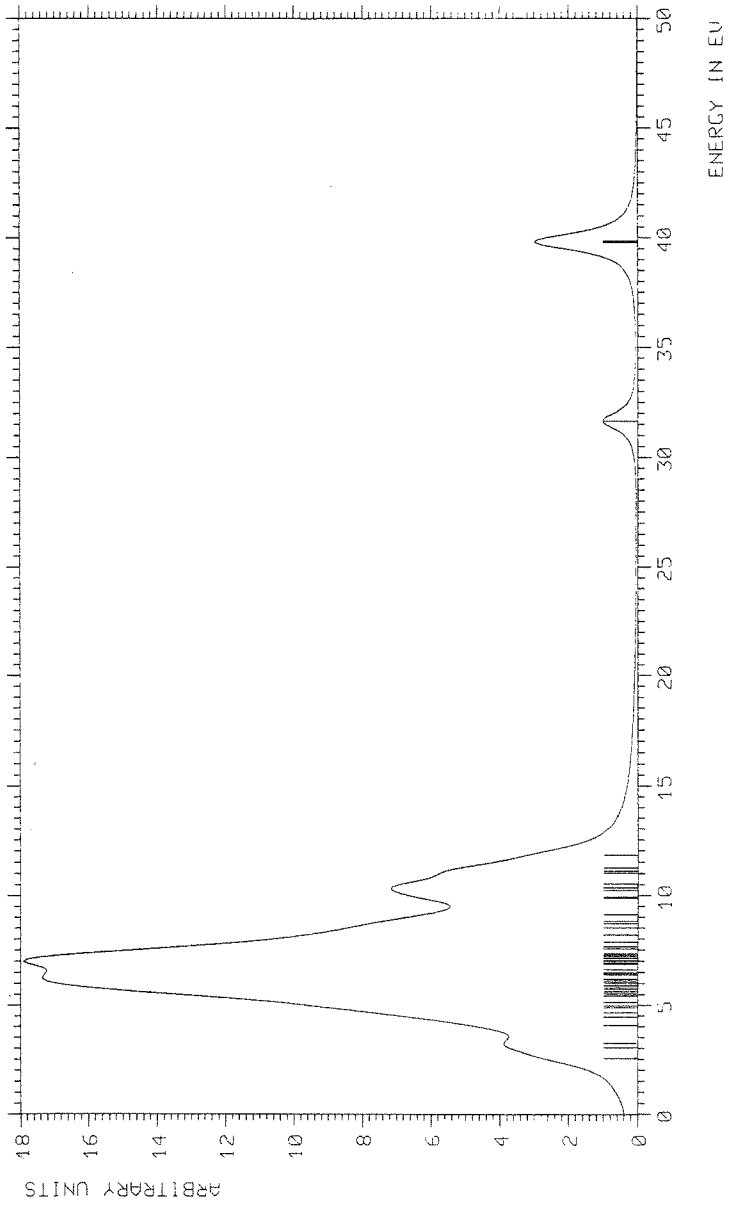


Abbildung 42b: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums von $Co_{14}(100)$

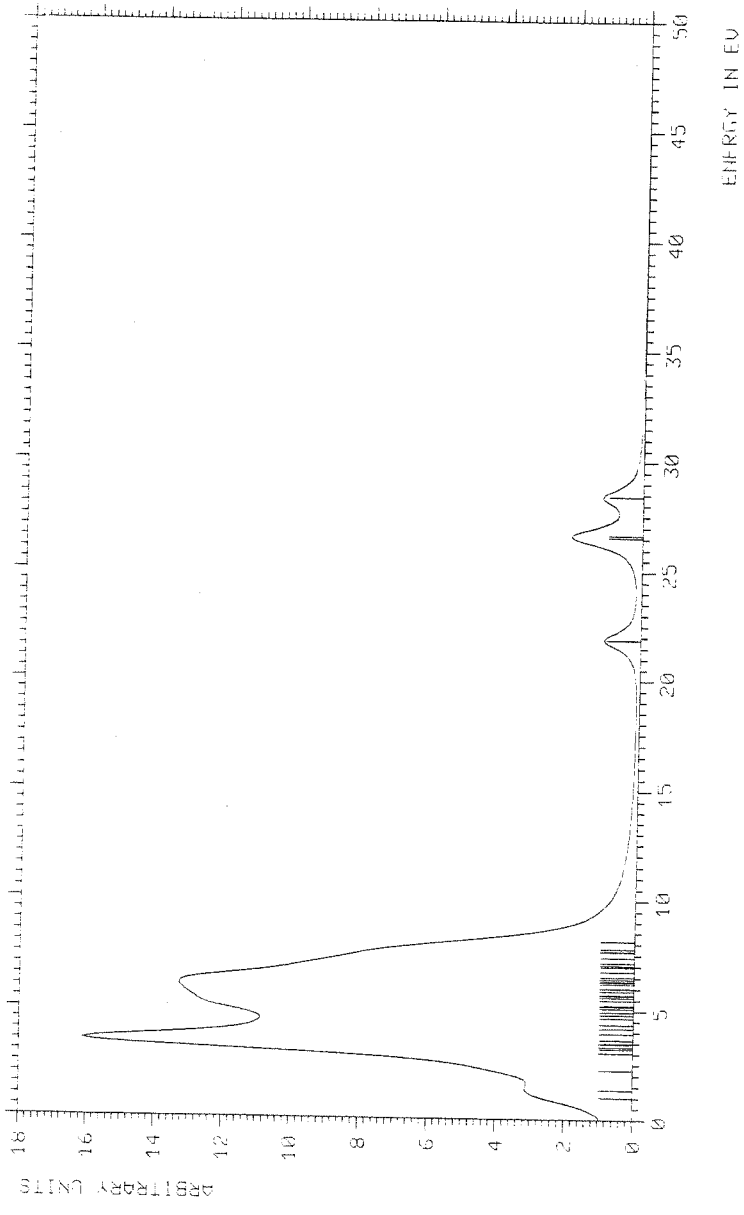


Abbildung 42c: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums von $Co_{12}(110)$

hervorgerufen, was sich in einer Anhebung des FERMI-Niveaus bemerkbar macht, gleichzeitig aber auch durch das Fehlen cyclischer Randbedingungen die eigentlich notwendige Ladungsgleichheit aufgehoben und zwei Bandbereiche separiert.

Die Ladungsdichteverteilungen etwa im Co_{10} sind in Abbildung 43 dargestellt. Das Zentralatom erhält eine deutlich höhere Elektronenpopulation als die Randatome, wobei 70 - 80 % der Überschußladung sich in den s und p-Orbitalen befindet. Es ist zu vermuten, daß bei Einführung cyclischer Randbedingungen, diese unphysikalische Wiedergabe der Ladungsverteilung verbessert werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch auf eine derartige Behandlung verzichtet, da die Verhältnisse an der FERMI-Kante relativ gut wiedergegeben werden und im Zusammenhang mit den Übergangsmetallcarbonylen die Betrachtung der Unterschiede zwischen reinem Adsorbens und Adsorbatphase von größerer Bedeutung sind.
Da die Zustandsdichte bei kleinen Clustern trotz der fehlenden cyclischen Randbedingungen relativ gut wiedergegeben wird, haben wir uns bei der Diskussion der Adsorbate vorwiegend auf solche gestützt, bei denen das Adsorbens durch 4 - 6 Atome simuliert wird.

II.4.2.3 Die Adsorbatphase

Die Diskussion der Adsorbate wird in der Hauptsache auf Kohlenmonoxid als Adsorpt beschränkt, da andere Adsorpte durch das Standard CNDO/2-Verfahren unter Umständen (z.B. Benzol) qualitativ nicht richtig beschrieben werden können. Diese Aussage betrifft in der Hauptsache die Orbitalreihenfolge. Diese, wie sich zeigen wird, aber für die Diskussion der experimentellen Spektren eine wichtige Rolle spielt, wurde auf die Übereinstimmung der Orbitalreihenfolge des freien Adsorpts mit ab-initio-Rechnungen besonderer Wert gelegt.

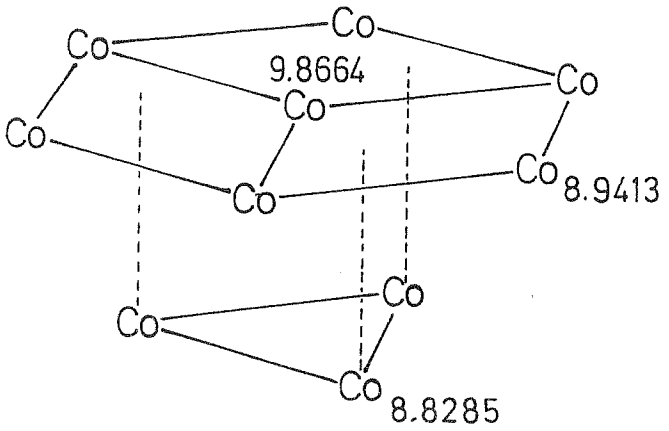
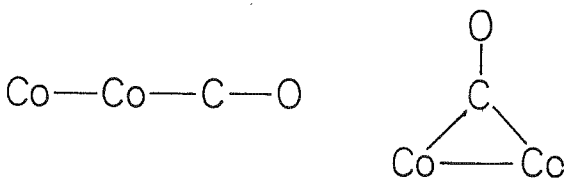


Abb: 43 Ladungsverteilung in $Co_{10}(0001)$

II.4.2.3.1 Kohlenmonoxidadsorbate

Um zu untersuchen, welche qualitativen Effekte auftreten, wenn sich ein CO-Molekül einer Kobaltoberfläche nähert (sieht man von magnetischen Effekten ab) wurde ein System von zwei Metallatomen und einem CO-Molekül untersucht.

Für den Endzustand der Adsorption sind zwei Positionen denkbar:



Beide wurden getrennt berechnet, wobei der Metallabstand wie im kristallinen Metall gewählt wurde (2.5 a). Die übrigen geometrischen Parameter wurden den Karbonylverbindungen entsprechend angepaßt. Das Zustandsdichtediagramm (Abbildung 44) zeigt für beide Situationen das qualitativ richtige Verhalten; nämlich höhere Zustandsdichte in der Nähe der FERMI-Kante und tiefliegende CO-Molekülzustände, die die gleiche Zuordnung wie im freien Molekül zulassen. Die Austrittsarbeit, also die Lage des FERMI-Niveaus relativ zum Vakuum-Niveau beträgt hier 6.7 eV. Die Populationsanalyse weist die in Tabelle 21 eingetragenen Ladungsdichten aus und zeigt, daß die Adsorption zu einer Ladungsübertragung vom Adsorpt auf das Metall führt, wie auch schon BLYHOLDER bei einem Nickel-Adsorbat feststellte /126/, wobei der Absolutbetrag relativ klein ist. Bemerkenswerterweise zeichnet sich eine deutliche größere Ladungsübertragung beim terminalen als beim überbrückend gebundenen Adsorpt ab. Konsequenterweise trägt das überbrückende Adsorptmolekül mehr Elektronendichte als das terminale, ein Ergebnis, welches sich bereits beim Vergleich terminaler und über-

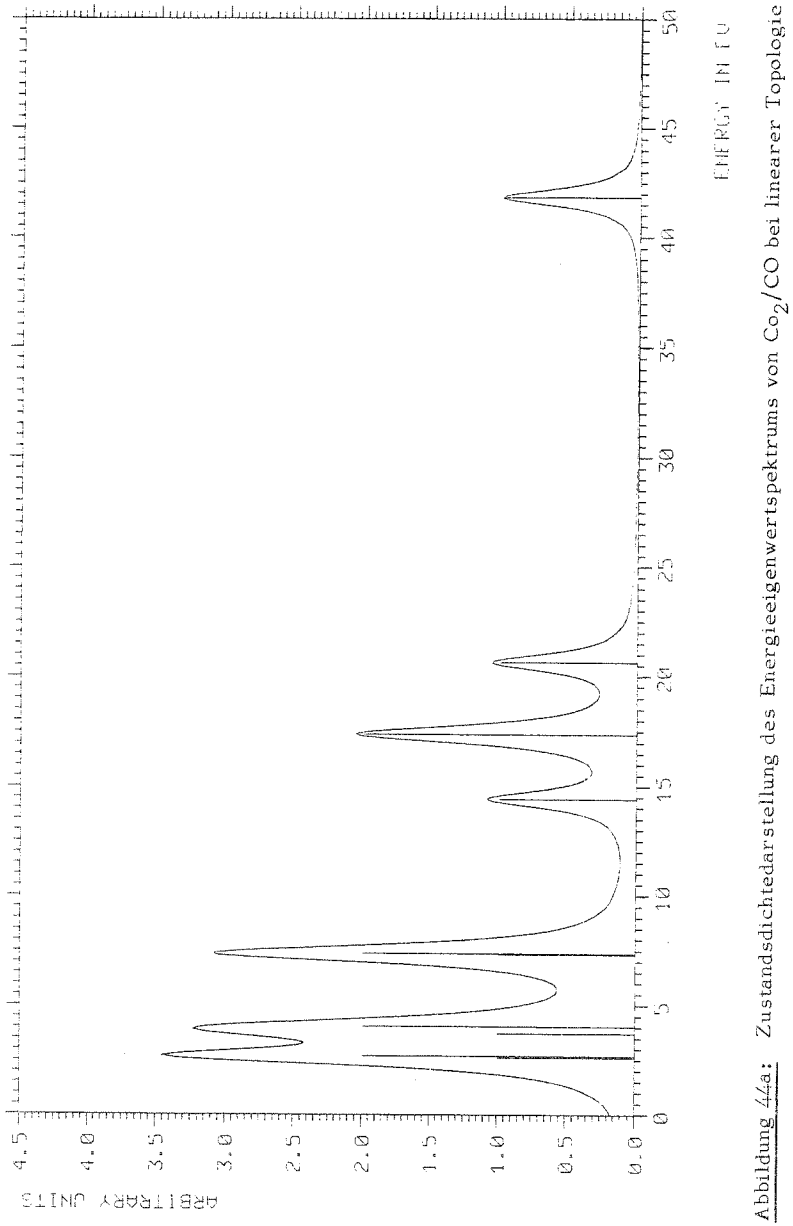


Abbildung 44a: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums von Co_2/CO bei linearer Topologie

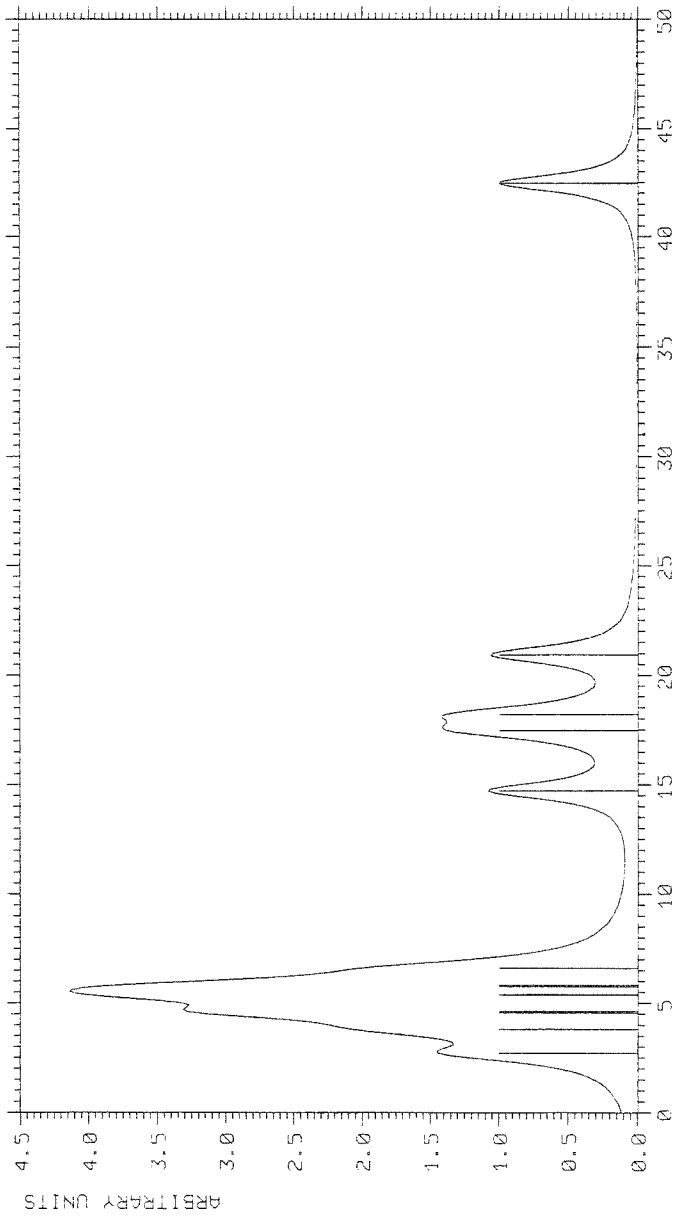
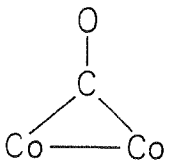


Abbildung 44b: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums von Co_2/CO in überbrückter Topologie



Co-Atom (CO):	4s	1,1798	9,1996
	4p	0,2569	
	3d	7,7629	(-0,1996)
Co-Atom:	4s	1,7239	9,0143
	4p	0,1753	
	3d	7,1151	(-0,0143)
C-Atom:	2s	1,3775	3,7671
	2p	2,3896	(0,2329)
O-Atom:	2s	1,6702	6,0190
	2p	4,3488	(-0,0190)

WIBERG-Indices:

K_{Co-Co}	0,60
K_{Co-C}	0,57
K_{C-O}	2,40

MULLIKEN-Populationsanalyse:

Co-Atom (CO):	8,970
Co-Atom:	9,099
C-Atom:	3,727
O-Atom:	6,204

Tabelle 21: Dichteanalyse für Co_2-CO in überbrückter Geometrie

brückender Liganden in Karbonylkomplexen als charakteristisch abzeichnete. Interessanterweise liefert die MULLIKEN-Populationsanalyse andere Ladungsverhältnisse, wobei das dem CO benachbarte Kobaltatom deutlich geringere Elektronendichte besitzt als das zweite Metallatom.
Eine Aussage, welche Elektronen wesentlich an der Bindung beteiligt sind, erhält man aus der Dichtematrix: (Tabelle 22) Wie bei den Komplexen zeigt sich die starke Beteiligung der s- und p-Orbitale an der Bindung in entsprechend hohen Populationsdifferenzen der beiden Metallatome im linearen System. Die Differenzen in den s-Dichten werden weitgehend durch umgekehrte Verhältnisse bei den d-Dichten kompensiert. Die Annäherung der CO-Einheit an das Metall bedingt also offenbar eine starke Elektronenumschichtung innerhalb des Co_2-Moleküls.

Die Erweiterung und Variation (bezüglich der Geometrie) des Adsorbens führt zu keinen drastischen Änderungen im Gesamtbild obwohl sich natürlich kleinere Abhängigkeiten zeigen, die hier aber nicht im einzelnen diskutiert werden sollen. Exemplarisch findet man im Fall des Systems $Co_{10}(111)/(0001)$ + CO (Abbildung 45) wie beim reinen Adsorbens in der Nähe der FERMI-Kante ein d-Band und das bereits diskutierte sp-Hybridband bei tieferen Energien. Ebenso findet man auch wieder CO-MO's bei tieferen Energien etwa im Bereich der sp-Hybridzustände. Die Ladungsdichten des Zentralatoms sind wie im reinen Adsorbens, allerdings auch im Adsorbat nicht auf Kosten des Adsorpts, sondern auf Kosten der Randatome erhöht. Das Adsorptmolekül erhält insgesamt eine höhere Elektronenpopulation als im freien Zustand, wobei die zusätzliche Ladungsdichte vorwiegend am Sauerstoff lokalisiert ist. Die Ladungsdichten sind im einzelnen in Tabelle 23 aufgeführt.
Die Bindungsordnungen bei überbrückender und terminaler Adsorption zeigen wieder die charakteristischen Unterschiede, die man auch bei den

Co—Co—C—O

Co-Atom:	4s	1,2514	9,0831
	4p	0,2524	(-0,0831)
	3d	7,5793	
C-Atom:	2s	1,4368	3,8306
	2p	2,3938	(0,1694)
O-Atom:	2s	1,6554	6,0032
	2p	4,3478	(-0,0032)

WIBERG-Indices:

K_{Co-Co}	0,61
K_{Co-C}	0,43
K_{C-O}	2,11

MULLIKEN-Populationsanalyse:

Co-Atom:	9,0161
C-Atom:	3,7853
O-Atom:	6,1826

Tabelle 22: Dichteanalyse für Co_2-CO in linearer Geometrie

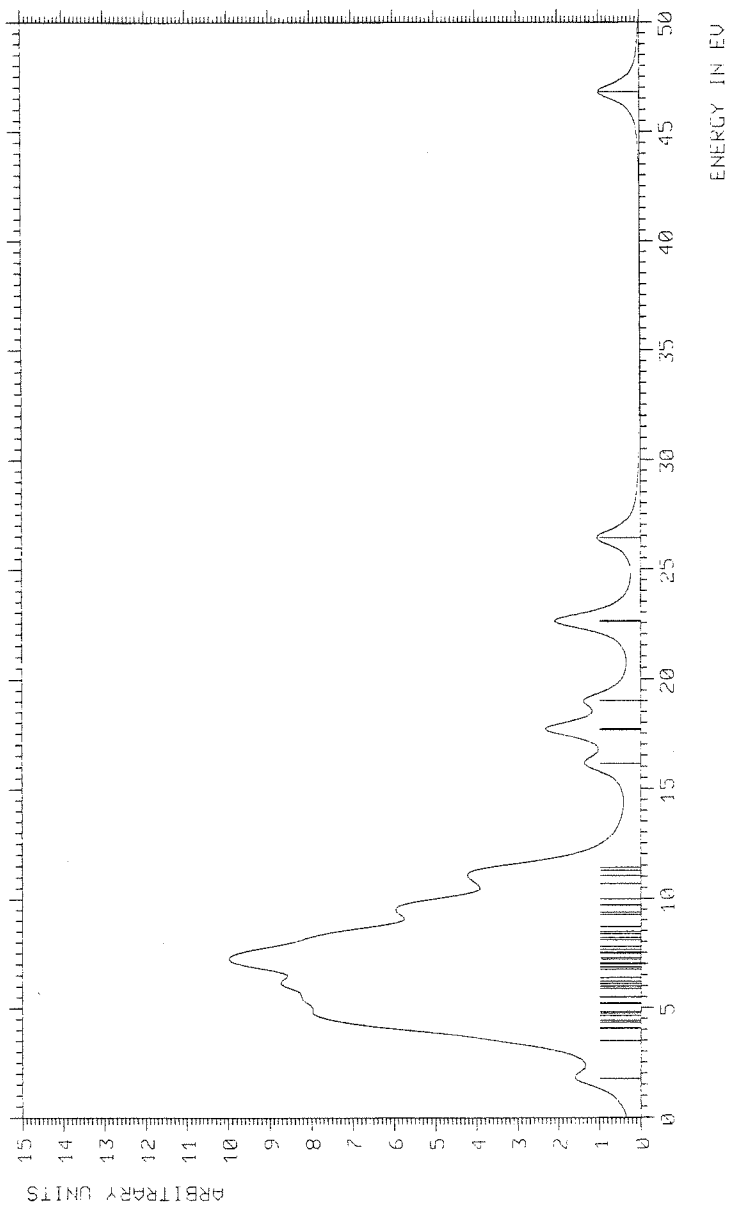
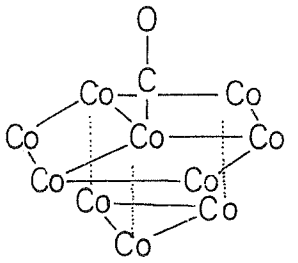


Abbildung 45: Zustandsdichtedarstellung des Energieeigenwertspektrums von Co(0001)/CO (Geometrie siehe Tabelle 23)



Co-Atom (obere Ebene, Zentrum):	4s	0,6534	9,8415
	4p	0,8127	(-0,8415)
	3d	8,3754	
Co-Atom (obere Ebene, Rand)	4s	0,3734	8,8411
	4p	0,5480	(0,1589)
	3d	7,9197	
Co-Atom (untere Ebene):	4s	0,4539	9,1083
	4p	0,6490	(-0,1083)
	3d	8,0054	
C-Atom:	2s	1,0882	3,7494
	2p	2,6612	(+0,2506)
O-Atom:	2s	1,6540	6,2016
	2p	4,5476	(-0,2016)

WIBERG-Index:

K_{C-O} 1,91

Tabelle 23: Dichteanalyse für Co_{10}(0001)/CO (terminal)

Komplexen findet: Das überbrückte Adsorpt zeigt geringere CO-Bindungsordnung als das terminale. Dies steht in vollem Einklang mit experimentellen IR-spektroskopischen Messungen /253/, wo sowohl zwei Absorptionen unterhalb (terminal) von 5 μ und zwei oberhalb (überbrückend). Eine interessante Übersicht über die IR-Absorptionen findet man in WEDLER'S Buch /69/.

Die bisherigen Aussagen beziehen sich ausschließlich auf die Zustände des Adsorpts. Denkt man an die in der Einleitung angesprochenen Überlegungen, so ist natürlich ein Vergleich zwischen reinem Adsorpt und Adsorbat besonders aufschlußreich. Interessiert man sich für Änderungen im d-Band-Bereich, die nicht, wie etwa die molekularen Zustände des CO's gut identifizierbar sind, so erweist sich die Darstellung als Differenzspektrum als die geeignete Methode. Anders als im Experiment /207/ tauchen bei theoretischen Differenzspektren keine Schwierigkeiten mit Intensitätsnormierungen auf, da die Zahl der Zustände bis auf das hinzukommende Adsorpt konstant ist.
Wie in Abschnitt II.3 dieser Arbeit gezeigt wurde, führt die Wechselwirkung eines Adsorptmoleküls oder -atoms mit einer Metalloberfläche zu lokalisierten Zuständen, wobei gleichzeitig die Zustandsdichte in der Nähe der FERMI-Kante verdünnt und an anderer Stelle verdichtet wird /208/. Diese theoretische Aussage stimmt mit experimentellen Ergebnissen überein und wird häufig als Kriterium für chemisorptive Adsorption angesehen.
Es liegt daher nahe, eine derartige Analyse auch mit den Ergebnissen der CNDO-Rechnung durchzuführen, wobei zu bemerken ist, daß derartige Untersuchungen mit numerischen Ergebnissen nicht publiziert wurden.
Bezieht man beide Rechnungen, die zu einer derartigen Analyse notwendig sind, auf die FERMI-Kante, definiert als Mitte der HOMO-LUMO-Lücke, so stellt man in der Tat fest, daß die Differenzbildung zu einer Antiresonanz an der FERMI-Kante führt, während im energetisch tieferen Bereich des Zustandsspektrums Resonanzen zu beobachten sind.

Abbildung 46 zeigt ein Ergebnis, welches am Co_{10} (111) /(0001) und Co_{10} (111)/(0001)+CO erhalten wurde. Zum Vergleich wurde ein Differenzspektrum dargestellt, welches sich bei veränderter Adsorbatplatzgeomgetrie CO ($0\bar{1}01$) ergibt, nämlich dann, wenn man von terminaler zu überbrückender Adsorption übergeht. Man findet zwar einen gewissen Einfluß, muß sich allerdings hüten, diesen Einfluß überzuinterpretieren, da die Ladungsdichteverhältnisse nicht vollkommen ausgeglichen sind und das Differenzspektrum Aufschlüsse über die Umverteilung im Adsorbat gibt.

Insgesamt wird die experimentelle Beobachtung einer Antiresonanz an der FERMI-Kante wiedergegeben und untermauert damit die Annahme, daß das im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte und intensiv getestete CNDO-Verfahren in der Lage sein sollte, bei eventuell hinzukommenden Verfeinerungen einen Großteil der qualitativen experimentellen Ergebnisse einer Interpretation näher zu bringen.
Bei noch weiterer optimaler Parametrisierung und unter Einfluß cyclischer Randbedingungen, sollte es, wie die vorliegenden Ergebnisse hoffen lassen, möglich sein, auch eine semiquantitative Beschreibung zu erreichen.

Bevor die Diskussion der Adsorbatphase abgeschlossen wird, wird an dieser Stelle ein in der Literatur sehr ausführlich diskutiertes Problem aufgegriffen, welches die Reihenfolge der Einteilchenzustände des Kohlenmonoxids bei Annäherung an eine Oberfläche anbetrifft. Bevor auf die bisherigen theoretischen Ergebnisse eingegangen wird, muß festgestellt werden, daß es schwierig ist, die experimentellen Spektren eindeutig zuzuordnen, im besonderen dann, wenn es um die Reihenfolge der obersten besetzten Niveaus 5σ und 1π geht. Die Untersuchungen von PAGE et al. /24/ deuten aber darauf hin, daß wenigstens beim Nickel die Reihenfolge lautet:

$$5\sigma \geq 1\pi > 4\sigma \gg 3\sigma$$

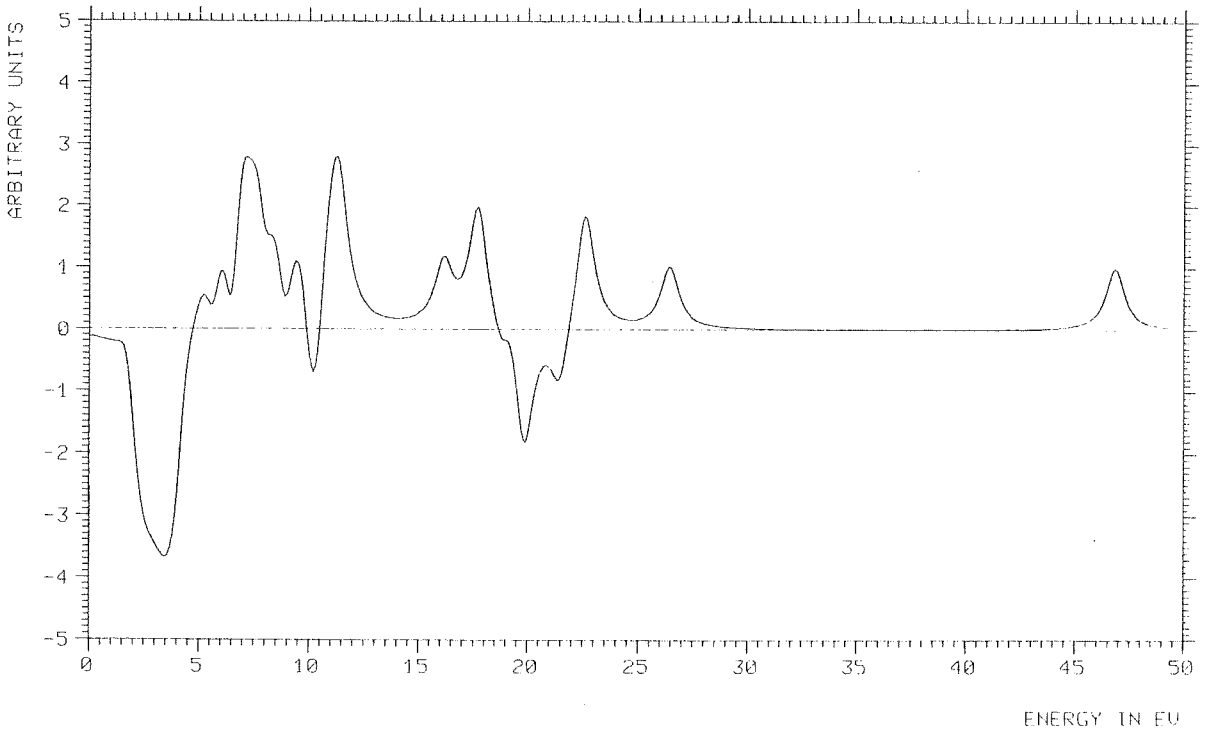


Abbildung 46a: Differenzspektrum von Co(0001)/CO (Geometrie siehe Tabelle 23) und Co(0001)

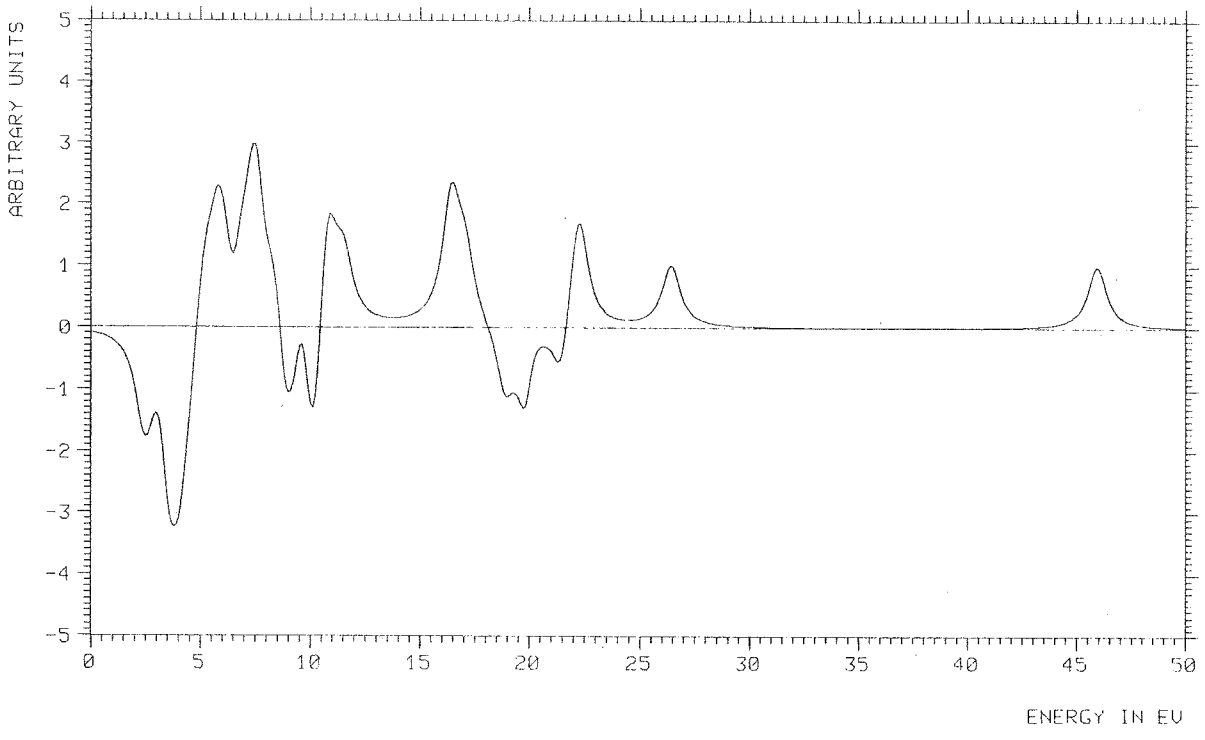


Abbildung 46b: Differenzspektrum von Co(0101)/CO und Co(0101)

Diese Zuordnung konnte über die Energieabhängigkeit des Ionisationsquerschnittes getroffen werden. Auf dieses Problem wird in einem der folgenden Kapitel noch ausführlich auch im Hinblick auf Karbonylverbindungen eingegangen und es wird auch im Zusammenhang der experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit noch diskutiert.

Da bisher keine experimentellen und theoretischen Untersuchungen am Kobalt vorlagen, werden zunächst die zu dieser Frage am System Nickel/CO publizierten Arbeiten kurz zusammengefaßt.
Folgende Arbeiten sind im besonderen zu nennen:

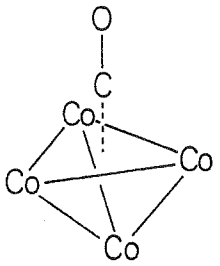
BLYHOLDERS CNDO-Untersuchung /209/
ANDERSON, HOFFMANN EHT-Untersuchung /210/
BATRA, ROBAUX und BATRA, BAGUS restricted und unrestricted X_α-SW-Studien /211/212/
CEDERBAUM, DOMCKE, v. NIESSEN, BRENIG ab-initio-Rechnung /179/

Während CNDO, EHT und ab-initio dieselbe Reihenfolge liefern, die auch gemäß der oben zitierten Arbeiten mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen, kehrt sich bei den X_α-SW-Rechnungen die Reihenfolge 1π und 5σ um.

Tabelle 24 faßt die theoretischen Ergebnisse zusammen. Abweichend von den ursprünglichen Zuordnungen von EASTMAN und CASHION /26/, die den beiden im Photoelektronenspektrum sichtbaren Banden jeweils 5σ und 1π zuordneten, haben die neueren Messungen mit variabler Anregungsenergie gezeigt, daß der erste Peak gemäß der Theorie aus zwei Komponenten besteht, die auf Grund der Intensitätsverhältnisse die Reihenfolge 5σ , 1π als naheliegend erscheinen lassen. Die eigenen Messungen an Kobalt/CO (siehe experimenteller Teil) lassen die gleiche Reihenfolge aus den gleichen Gründen als wahrscheinlich erscheinen.
Die theoretische Analyse des Problems im Rahmen des CNDO-Formalismus erfolgte an einer Kerntopologie, die aus vier tetraedrisch angeordneten Kobaltatomen bestand, mit einem auf einer Tetraederfläche aufsitzenden CO-Moleküls.

	CNDO	EHT	SCF-X restr.	SCF-X unrestr.	ab-initio
$5\tilde{\sigma}$	7,50	7,5	9,7	9,1/9,3	7,5
$1\tilde{\pi}_1$	8,64	9,0	7,5	7,5	7,77
$1\tilde{\pi}_2$	9,13	9,0	7,5	7,7	7,77
$4\tilde{\sigma}$	15,09			11,9/12,1	11,76
$3\tilde{\sigma}$	31,58				33,30

Tabelle 24: Einteilchenenergien für adsorbiertes CO nach verschiedenen Verfahren (Energien in eV)



Um zu untersuchen, welchen Einfluß ein unterschiedlicher Oberfläche-CO-Abstand bzw. eine Änderung des CO-Bindungsabstandes hat, wurden Rechnungen in Abhängigkeit beider Geometrieparameter durchgeführt. Abbildung 47 stellt die Ergebnisse für die quasi-CO-Molekülorbitale zusammen. Man stellt sofort fest, daß es bei keiner der untersuchten Clustergeometrien zu Orbitalumkehreffekten auf Grund der Geometrievariation kommt, 5σ und 1π Orbitale wandern jedoch aufeinander zu und erreichen bei einer Geometrie, die in etwa den Verhältnissen in Karbonylverbindungen gleichkommt, einen Abstand von ca. 1 eV. Bedenkt man die ausgeprägte Schwingungsstruktur der π-Orbitale /179/, so wird eine ausgeprägte Vermischung der Bandensysteme evident. Die Änderung der Orbitalenergien, wie sie aus Abbildung 47 hervorgehen, steht in vollem Einklang mit der anschaulichen Vorstellung, die man sich von den Einteilchenzuständen macht: Die 5σ und 4σ Niveaus reagieren stärker auf die Variation des Metall-CO-Abstandes, da zum Beispiel das 5σ die eigentliche Bindung der CO-Einheit zum Metall herstellt, während die in der CO-Bindung angesiedelten Orbitale 1π und 3σ wesentlich stärker auf eine Änderung der CO-Bindungslänge reagieren.

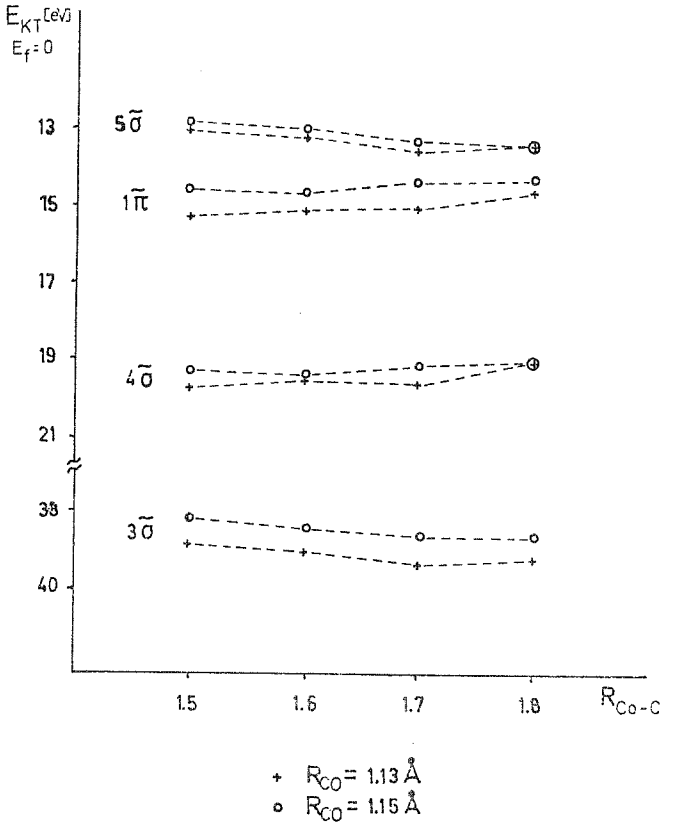


Abbildung 47: Änderungen der Einteilchenzustände eines Systems Co_4-CO als Funktion der C-O-Bindungslänge und des Abstandes des CO-Moleküls von der Clusteroberfläche

II.5 Berechnung von Bindungsenergien außerhalb der KOOPMANS' schen Näherung

Ein Photoionisationsexperiment kann aufgefaßt werden, als ob aus dem k-ten Einelektronenzustands des Moleküls (Atoms) ein Elektron entfernt wurde:

$$h\nu + M \longrightarrow M(\bar{k})^+ + e^- \qquad (59)$$

Dieser Übergang kann adiabatisch oder nichtadiabatisch erfolgen. Im einen Fall erreicht man den relaxierten angeregten Gesamtzustand, wobei sich sozusagen das Molekülorbital k und die "nicht beteiligten" Orbitale adiabatisch an die Änderung des Molekülpotentials anpassen, im anderen Fall werden zusätzliche Anregungen, wie shake-up oder shake-off Prozesse beobachtet, die dadurch charakterisiert werden können, daß sie nicht Eigenwerte des Endzustands darstellen.
Bei der theoretischen Analyse der Photoemission geht man von einem nicht existenten hypothetischen unrelaxierten Zustand des Ions aus, der durch die Entfernung eines Elektrons aus dem Einelektronenniveau k, ohne Relaxation der "passiven" Orbitale beschrieben werden kann. Die Ionisationsenergie ist dann durch KOOPMAN's Theorem gegeben.
MANNE und ÅBERG /213/ leiteten in nicht adiabatischer Näherung eine Summenregel ab, die die Orbitalenergie mit der Bindungsenergie in der Weise verknüpft, das gilt:

$$-\varepsilon(k) = E_B(k) + \sum_i |\langle M_i^* | M(\bar{k})^+_{kT}\rangle|^2 (E_B^i - E_B(k)) \qquad (60)$$

$M(\bar{k})^+$: relaxierter Endzustand
$M(\bar{k})^+_{kT}$: unrelaxierter Endzustand
M_i^* : angeregter Zustand
$\varepsilon(k)$: Orbitalenergie
E_B : Bindungsenergie

wobei die Summe über alle beobachteten Einteilchenniveaus läuft. Die Orbitalenergie ist dann als Summe eines gewichteten Mittels über die "angeregten" Zustände.
Da E_B^i immer größer E_B^k ist, gilt meist:

$$-\varepsilon(k) > E_B(k) \qquad (61)$$

Wie erwartet bedeutet also die Relaxation der "passiven" Orbitale in Richtung des erzeugten Loches eine Energieerniedrigung. Die explizite Berechnung der Bindungsenergien kann nun auf zwei konzeptionell unterschiedlichen Wegen erfolgen:

i) Die erste Methode wird durch Gleichung 59 nahegelegt:

$$E_B(k) = E[M(\bar{k})^+] - E(M) \qquad (62)$$

beinhaltet jedoch Probleme bezüglich der Variationsrechnung hochangeregter Zustände. BAGUS /214/ zeigte die Anwendbarkeit dieser Methode auf Atome und SCHWARTZ /215/ erweiterte sie auf Moleküle. MOSER /216/ verfeinerte das Verfahren durch Berücksichtigung von Korrelationseffekten und erhielt für Atome excellente Übereinstimmung mit dem Experiment!

ii) Die zweite Methode, Bindungsenergien zu berechnen, geht von KOOPMANS's Theorem /172/ aus und korrigiert diese durch Berücksichtigung der verschiedenen Korrelations- und Relaxationsbeiträge /217/:

$$E_B = -\varepsilon - (E_{rel} + E_{korr}) \qquad (63)$$

Diese Methode hat den Vorteil, daß eine einzige SCF-Rechnung, die die Einelektronenzustände des Moleküls im Grundzustand liefert ausreicht, vorausgesetzt, man kann die Relaxationsbeiträge mit genügender Genauigkeit berücksichtigen.
Es hat sich gezeigt, daß dies sowohl für "core"-Ionisationen als auch für Valenzionisationen grundsätzlich möglich ist.

HEDIN und JOHANNSON /217/ zeigten dies für "core-hole"-Zustände, CEDERBAUM, ECKER und HOHLNEICHER /218,219/ für Valenzzustände von Molekülen. Die zweite Methode ist allerdings im Grunde vollkommen allgemein auf alle Zustände anwendbar, was für die erstgenannte Methode nur mit Einschränkungen gilt.

Da man im Rahmen der CNDO-Methode aber gerade die Valenzelektronen von einem als unpolarisierbar betrachteten "core" abtrennt, dessen Einelektroneniveaus also nicht explizit berücksichtigt, kann im Rahmen des CNDO-Verfahrens das störungstheoretische Verfahren nicht für den "core" verwendet werden, vielmehr muß man auf die numerisch wesentlich weniger aufwendige Methode von SHIRLEY und DAVIS /220,221/ zurückgreifen.

Im folgenden wird daher diese Methode auf Übergangskarbonyle angewendet, sofern "core-level"-Verschiebungen betroffen sind, wohingegen das störungstheoretische Verfahren auf die Valenzzustände angewendet wird, wobei als Vorlage die Anwendung dieses Verfahrens auf CNDO-Wellenfunktionen organischer Moleküle diente (KELLERER, CEDERBAUM, HOHLNEICHER) /37/.

II.5.1 "core-level"-Verschiebungen

HEDIN und HOHANNSON geben einen näherungsweisen Ausdruck für die Bestimmung der Relaxationsenergie an:

$$E^{i}_{rel} = \frac{1}{2} \langle i \,|V^{*}-V|\, i \rangle \qquad (64)$$

wobei $E^{(i)}_{R}$ die Relaxationsenergie angibt, die mit der Ionisation aus dem i-ten Orbital verbunden ist. V^{*} und V sind die FOCK-Potential-Operatoren für das i-te Orbital im relaxierten Lochzustand und im Grundzustand des neutralen Moleküls.
DAVIS und SHIRLEY /231/ zeigten für CNDO-Wellenfunktionen am Beispiel fluorierter Kohlenwasserstoffe, daß bezogen auf einen Standard die Bindungsenergie eines 1s-Elektrons am Kern A gegeben ist durch:

$$\Delta E_B^{(A)} \cong -\frac{1}{2}\left[\Delta V^{A}(Z) + \Delta V^{A}(Z+1)^{+}\right] \qquad (65)$$

wobei z die Kernladung des betrachteten Atoms darstellt. Die Potentiale V sind dabei in guter Näherung anzugeben als

$$V^{A}_{CNDO} = k(Z'_A - q_A) + \sum_{B \neq A} \frac{e}{R_{AB}} \qquad (66)$$

mit

$$Z'_A = Z - n_{val}$$

n_{val} = Zahl der Valenzelektronen

Für die Bestimmung der Relaxationsenergien bedeutet dies, daß für jeden Lochzustand zwei Rechnungen durchgeführt werden müssen: Dies sei am Beispiel von Ni(CO) demonstriert.
Um etwa die 1s-Verschiebung des Kohlenstoffatoms zu erhalten, muß zum einen $Ni(CO)_4$ selbst und zusätzlich $Ni(CO)_3NO^+$ berechnet werden. Für beide berechnet man die Valenzelektronenpotentiale und bildet gemäß Gleichung (65) die Differenz. In Tabelle 25 sind die Ergebnisse für die C1s und O1s-Zustände von $Ni(CO)_4$ und CO gegenübergestellt. Die experimentellen Ergebnisse an Festkörpers und Gasen wurden ebenfalls in die Tabelle aufgenommen.

	(eV)	V(Z)	V(Z+1)	V_{Rel}	ΔE_B	ΔE_B^{exp}	ΔSCF /222/
C-O	C1s	0,51	20,01	9,75	0	0	0
	O1s	0,51	15,39	7,95	0	0	0
$Ni(CO)_4$	C1s	0,66	22,53	10,94	1,19	2,3	20,1
	O1s	0,43	18,46	9,45	1,495	2,5	27,8

Tabelle 25

Man findet die Ergebnisse bestätigt, die BAERENDS und ROS /223/ mit Hilfe von $X\alpha$-SW-Rechnungen unter Verwendung der gleichen Modellvorstellungen erhielten, nämlich eine Verschiebung der "core"-Niveaus von Kohlenstoff und Sauerstoff in unterschiedlicher Richtung relativ zu CO, solange man im Grundzustand diskutiert und eine entsprechende Korrektur für das Relaxationsmodell, wo sich die relativ starke Verschiebung zu

kleineren Bindungsenergien bei der Komplexierung für beide Atomsorten deutlich zeigt. Zum Vergleich sind in die Tabelle auch die viel zu großen chemischen Verschiebungen aufgenommen, die sich aus ab-initio SCF-Rechnungen ergeben. Die völlig unrealistische Größe dieser Werte ist dabei wahrscheinlich auf Variationsinstabilitäten der UHF-Loch-Zustandsrechnung /222/ zurückzuführen.

II.5.2 Valenz-Zustands-Verschiebungen

Wie bereits erwähnt, werden die Untersuchungen zu den KOOPMANS' Defekten der Valenzzustände gemäß der Arbeit von KELLERER, CEDERBAUM und HOHLNEICHER /37/ durchgeführt, die diesen Formalismus auf kleine und mittlere Moleküle wie etwa CO_2, N_2 oder SO_2 und SF_6 angewendet haben. Ermutigt durch die guten qualitativen Übereinstimmungen mit den Resultaten, die aus ab-initio-Rechnungen gewonnen wurden, wurde versucht, auch semiempirische Wellenfunktionen und Einteilchenenergien von Übergangsmetallverbindungen in dieses Verfahren einzubeziehen.
Da der gesamte Formalismus an anderer Stelle bereits sehr ausführlich angegeben wurde, beschränkten sich die formale Seite auf die Angabe der zur Berechnung notwendigen Gleichungen und eine kurze, soweit möglich anschauliche prinzipielle Einführung.

II.5.2.1 Formale Basis

Die Ionisationspotentiale eines N-Elektronensystems sind direkt mit den negativen Werten der Realteile der Pole der zugehörigen GREEN'schen Zwei-Punkte-Funktion verknüpft. Diese Pole ergeben sich aus der in-

versen DYSON-Gleichung in der ω -Darstellung /218/.

$$G^{-1}(\omega) = (E\omega - \varepsilon) - \Sigma(\omega) \qquad (67)$$

G : GREEN's Funktionenmatrix
E : Einheitsmatrix
ε : Energieeigenwerte eines Systems unabhängiger Teilchen

Um die Pole zu erhalten, werden diejenigen ω -Werte bestimmt, für die die Eigenwerte der G -Matrix verschwinden.
Entwickelt man $\Sigma(\omega)$ in eine Reihe gemäß verschiedener störungstheoretischer Ordnungen

$$\Sigma(\omega) = \Sigma^{(1)}(\omega) + \Sigma^{(2)}(\omega) + \Sigma^{(3)}(\omega) + \ldots. \qquad (68)$$

so verschwindet die erste Ordnung, wenn man den HARTREE-FOCK-Operator als ungestörten Operator wählt, was nichts anderes bedeutet, als das KOOPMANS-Theorem mit der Vernachlässigung höherer Ordnungen in der Entwicklung identisch ist.
Summiert man über alle Spins, so erhält man in zweiter Ordnung:

$$\Sigma^{(2)}_{ij}(\omega) = \sum_{\substack{j' \in OCC \\ k,l \notin OCC}} \frac{(2V_{ij',kl} - V_{ij',lk})\, V_{lk,j'j}}{\omega + \varepsilon_{j'} - \varepsilon_k - \varepsilon_l} \qquad (69)$$

$$+ \sum_{\substack{j' \notin OCC \\ k,l \in OCC}} \frac{(2V_{ij',kl} - V_{ij',lk})\, V_{lk,j'j}}{\omega + \varepsilon_j - \varepsilon_k - \varepsilon_l}$$

wobei gilt:

$$V_{ij,kl} = \langle \Phi_i(1)\Phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \Phi_k(1)\Phi_l(2) \rangle$$

und:

Φ_i : kanonisches HF-Orbital

Die dritte Ordnung $\Sigma^{(3)}(\omega)$ besteht aus 18 Anteilen, die aus drei Grundgraphen durch jeweils 3 Zeitordnungen hervorgehen. Sie werden mit A1 - A6, C1 - C6 und D1 - D6 bezeichnet. Dabei sind A1 - A6 unabhängig, C1 - C6 und D1 - D6 jedoch abhängig von ω .

Aus Erfahrungen mit ab-initio Wellenfunktionen an einer Reihe von Molekülen ergab sich, daß die wichtigen Beiträge zur dritten Ordnung die Graphen D4, D5, A3 und A5 sind /224/. Wegen der Größe der Terme D4 und D5 im Vergleich zu A3 und A5 mußte angenommen werden, daß Terme dieses Typs auch in höherer Ordnung noch wesentliche Beiträge liefern. Es zeigte sich, daß diese über eine geometrische Reihe berücksichtigt werden können und einen Beitrag der Größe -1/2(D4+D5) liefern. Allgemein ist zu sagen, daß in dritter Ordnung nur Diagonalelemente merklich beitragen (es sei denn, zwei Orbitale gleicher Symmetrie seien zufällig entartet). Deshalb wird bei den durchgeführten Rechnungen die dritte Ordnung ausschließlich in Diagonalnäherung berechnet.
Bei den Resultaten wird immer die Polstärke mit angegeben, die näherungsweise ein Maß für die Güte der KOOPMANS' Näherung darstellt:

$$P_k^{-1} = 1 - \frac{\partial}{\partial\omega}(\Sigma + \varepsilon)_k \,|_{\omega_k} \qquad (70)$$

mit: $P_K = 1$ KOOPMANS-Teilchen
$P_K < 1$ Vielteilcheneinfluß

II.5.2.2 Numerische Resultate

Zur numerischen Behandlung des Problems wurde auf das von KELLERER /225/ erstellte Programm zurückgegriffen. Das in ALGOL abgefaßte Programm mußte an die Gegebenheiten der CYBER 72 angepaßt und so aufbereitet werden, daß es von einem SIMULA-Compiler übersetzt werden konnte. In diesem Zusammenhang bin ich Frau MA B. BOERSCH für tatkräftige Hilfe und Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.
Die Übertragung der Daten aus dem CNDO-Programm (FORTRAN) in das SIMULA-Programm erfolgte nicht mehr, wie ursprünglich per Lochkarte, sondern durch Übergabe über permanente Dateien. In einem ersten Schritt werden die Elektronenwechselwirkungsintegrale von der atomaren auf die molekulare Basis transformiert. Der zweite Schritt stellt dann die eigentliche Berechnung des Massenoperators dar, der die transformierten Elektronenwechselwirkungsintegrale aufruft. Wegen des geringen Speicherplatzes auf der CYBER 72 konnte, da für die CYBER 76 kein SIMULA-Compiler zur Verfügung stand, nur eine MO-Basis von 10 Orbitalen bei den Rechnungen berücksichtigt werden Da das Programm jedoch die Symmetrie der Orbitale zu berücksichtigen gestattete, konnten bei jeder Rechnung bis zu 10 Orbitale einer irreduziblen Darstellung einbezogen werden.

In Abbildung 48 wird der qualitative Verlauf des Massenoperators in zweiter Ordnung über der ω-Achse dargestellt. Man findet einen größeren Bereich zwischen den Polen Σ^{+1} und Σ^{-1} und mehrere, wesentlich schmälere Bereiche bei größeren Energien. Die Lage der Pole von $\Sigma^{(2)}$ wird naturgemäß durch den Nenner von Gleichung 69 gegeben, sodaß die Anzahl der Pole von der Anzahl der berücksichtigten Orbitale abhängt.
In der Regel reicht der zuerst angesprochene größere Bereich bis zu Energien von 15 eV. Man nennt Elektronen, deren Energien in diesem Bereich liegen äußere Valenzelektronen, solche, die unterhalb dieses Bereiches liegen, innere Valenzelektronen. Die Einelektronenenergien liegen bereits im Bereich höherer Poldichten, sodaß es, wie dies in den letzten Jahren von CEDERBAUM /219/ und Mitarbeitern an kleinen Molekülen gezeigt wurde, gemäß der Existenz mehrerer benachbarter Schnittpunkte der Energiegeraden $(\omega - \varepsilon)$ mit den sekundären Polen zu einem völligen Verteilen der Bandenintensität auf viele kollektive Anregungen kommen kann. Dieser Effekt wird häufig als "vollständiger Zusammenbruch des Einteilchenbildes" bezeichnet.

Die im folgenden dargestellten numerischen Ergebnisse gelten nur im Bereich der Pole Σ^{+1} und Σ^{-1}, sodaß mit Hilfe des vorliegenden Programms nur Aussagen über äußere Valenzelektronen gemacht werden können.
Die dabei im Zusammenhang mit Karbonylverbindungen auftretenden Schwierigkeiten werden im Vergleich von freiem Kohlenmonoxid, einem hypothetischen NiCO und $Ni(CO)_4$ erörtert. In Abbildung 49 sind die obersten Pollagen eingezeichnet, wie sie sich aus der CNDO-Rechnung für freies CO ergeben. Dabei stellt sich heraus, daß die 5σ, 1π und 4σ-Niveaus zwischen den Poler Σ^{+1} und Σ^{-1} liegen, während 3σ be-

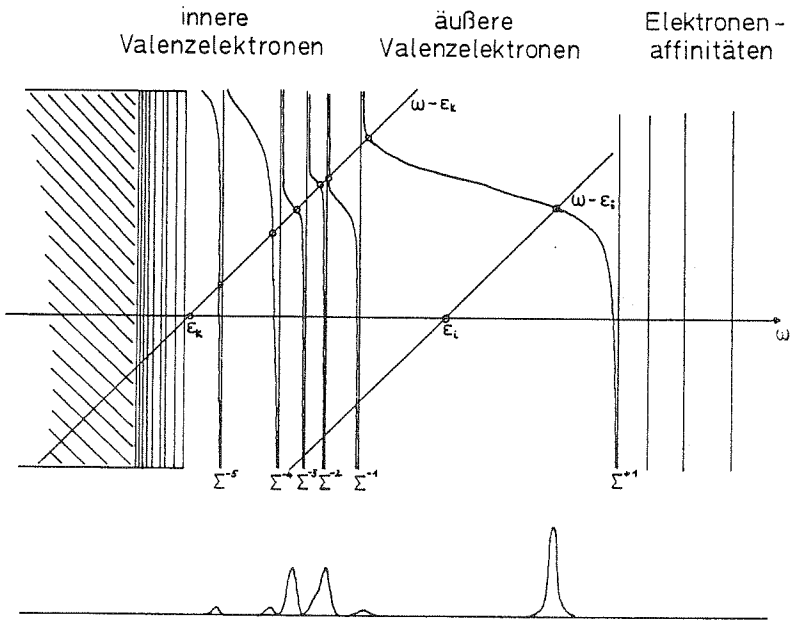


Abbildung 48: Schematische Darstellung des Massenoperatorverlaufs im Bereich äußerer und innerer Valenzelektronen

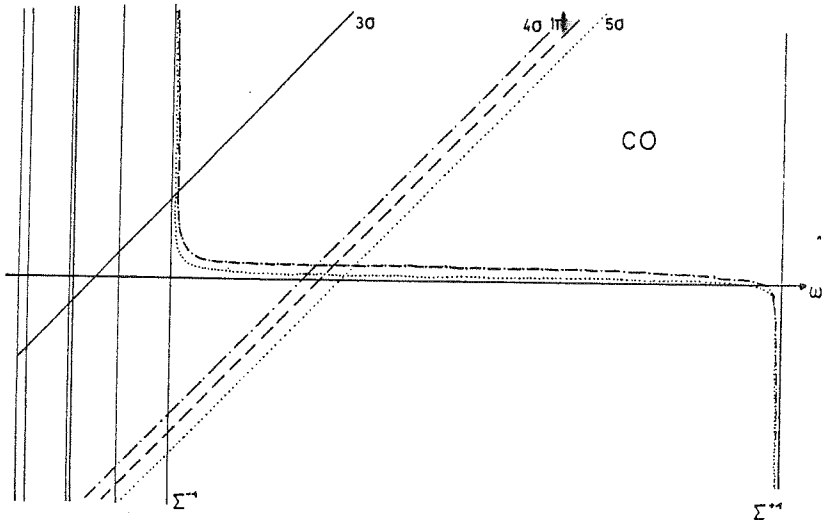


Abbildung 49: Verlauf des Massenoperators in zweiter Ordnung für die obersten besetzten Orbitale von CO (in CNDO-Näherung)

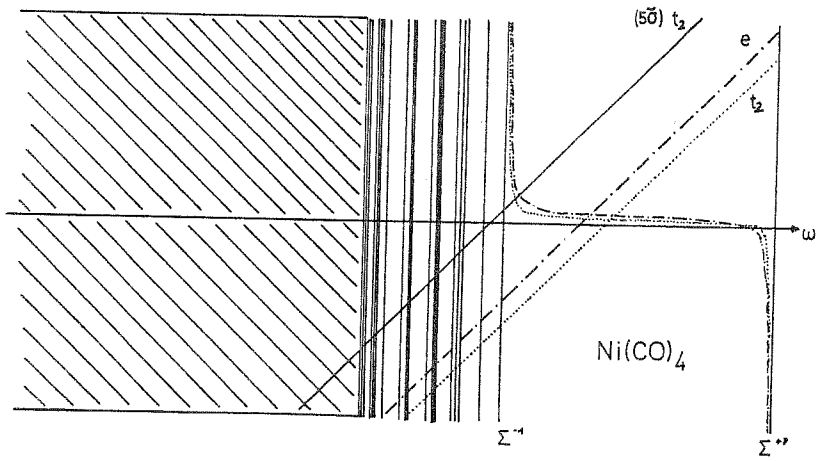


Abbildung 50: Verlauf des Massenoperators in zweiter Ordnung für die obersten besetzten Orbitale von $Ni(CO)_4$ (in CNDO-Näherung)

reits im Bereich höherer Polhäufigkeiten anzusiedeln ist. Entsprechend ergaben sich für die obersten drei Orbitale aus den Schnittpunkten folgende KOOPMANS's-Defekte, im Vergleich zu ab-initio-Resultaten.

CO	Exp_{vip}	/295/ ab-initio	CNDO	ΔK^{ai}_{Th}	ΔK^{CNDO}_{Th}	ΔK^{exp}_{Th}
5σ	14,02	15,52	17,25	1,53	0,86	1,50
1π	16,85	17,77	21,09	0,67	0,39	0,92
4σ	19,69	22,45	24,71	2,73	1,9	2,76

Tabelle 25 (Energien in eV)

Dagegen ergibt sich für das 3σ -Orbital als Schnittpunkt nahe beim Pol Σ^{-1}! Könnte man davon ausgehen, daß diesem Schnittpunkt eine wesentlich größere Intensität zugeordnet werden kann als den übrigen Schnittpunkten dieses Einteilchenzustandes, so wäre der KOOPMANS-Defekt durch die Energiedifferenz

$$\Sigma^{-1} - \varepsilon_k$$

gegeben. Diese beträgt ausgehend von CNDO-Resultaten 6,53 eV. Legt mann statt dessen die aus einer Kombination von Photoelektronenspektrum und UV-Spektrum ermittelten Orbitalenergien zugrunde, so erhält man 4,5 eV.

Da zwischen Einteilchenergien und Σ^{-1} noch ein weiterer Pol liegt, kann die Verschiebung, sofern man überhaupt noch von einer einzelnen Bande sprechen kann auch deutlich kleiner sein, sodaß 6,5 eV bzw. 4,5 eV eine obere Grenze für den KOOPMANS-Defekt darstellen sollte

Koordiniert man das CO-Molekül an ein Übergangsmetallatom, so erhält man bei kleinsten Bindungsenergien d-Zustände des Metalls und bei größeren Ionisierungspotentialen die beim freien CO-Molekül beobachteten Ligandenbanden, die sich den Orbitalen 5σ , 1π und 4σ zuordnen lassen. Trägt man nun ebenso wie für freies CO die Pollagen auf, so findet man folgende Situation (siehe Abbildung 50). Die CO-Zustände rücken relativ zu den Metallzuständen in den Bereich innerer Valenzzustände, da die Metallzustände im Bereich der CO-Zustände zusätzliche Pole erzeugen.

Versucht man daher mit der hier angewendeten numerischen Methode KOOPMANS-Defekte für komplexiertes CO zu berechnen, so findet man lediglich Pole nahe bei Σ^{-1}, wie für den 3σ Zustand des freien Liganden. Spekulativ kann man also auch hier nur wieder über die Differenz $\Sigma^{-1} - \varepsilon_K$ näherungsweise eine sehr grobe obere Grenze für den KOOPMANS-Defekt abschätzen. Entnimmt man wie im Falle des freien Liganden besetzte Orbitalenergien dem Photoelektronenspektrum und den HOMO-LUMO Abstand (wie Näherung) dem UV-Spektrum, so kommt man auf einen Wert von ca. 4,5 eV. (Langwelligste Bande im UV-Spektrum bei 5,2 eV).

Die KOOPMANS-Defekte der Metallzustände, die im obersten Energiebereich liegen, sollten sich jedoch mit dem vorliegenden Programm berechnen lassen. Die Tabelle 26 faßt Δ SCF-Werte und hier berechnete Werte zusammen.

$Ni(CO)_4$	ab initio		CNDO		Exp.	
	T_2	E	T_2	E	T_2	E
ε_{KT}	10,75	12,85	9,0	11,4	8,9	9,77
ΔK_{Th}	4,7	5,7	0,52	1,02	ab-initio	
					1,85	3,08
					CNDO	
					0,1	1,63

Tabelle 26

Während die ΔSCF-Werte zu groß zusein scheinen, sind die mit dem Massenoperator berechneten KOOPMANS-Defekte zu klein, wenn man sich auf die ab-initio-Rechnungen bezieht. Ein Vergleich der SCF und der Massenoperator-Resultate zeigt jedoch, daß beide Verfahren übereinstimmend einen größeren KOOPMANS-Defekt für das e- als für das t_2-Orbital ergeben.

Um zu untersuchen, inwieweit die Anzahl der CO-Gruppen die Lage der Einteilcheniveaus und die KOOPMANS-Defekte beeinflußt, wurde analog zu einer Untersuchung von CEDERBAUM et al. /179/, in der allerdings keine Massenoperatorberechnung durchgeführt wurde, das System NiCO berechnet. Das Eigenwertspektrum besitzt bereits die gleiche Struktur wie das des $Ni(CO)_4$ und es gelingt daher auch hier nicht, das oberste besetzte Ligandenorbital mit in die Berechnung einzubeziehen, da es bereits außerhalb der größten Pollücke liegt.
Da für dieses System keine experimentellen Werte vorliegen, kann man nur auf die berechneten Einteilchenenergien zurückgreifen und erhält gemäß dem oben gesagten für die Differenz $\Sigma^{-1}-\varepsilon_k$ einen Wert von 3 eV für den KOOPMANS-Defekt des obersten Ligandenorbitals. Die Metallzustände zeigen Defekte, die praktisch denen des $Ni(CO)_4$ vollkommen analog sind und ebenfalls dazu führen, daß die Orbitale energetisch näher zusammenrücken wie Tabelle 27 ausweist.

	NiCO	CNDO	ΔK_{Th}
3d	σ_1	7,97	0,3
	π_1	9,45	0,92
	π_2	9,77	1,2

Tabelle 27

Die Ergebnisse, die noch durch eine Ausweitung des MO-Satzes verbessert werden können, zeigen trotz ihres qualitativen Charakters, daß sich in den Ionisationsspektren der Karbonylverbindungen Relaxationseffekte deutlich bemerkbar machen. Gestützt wird diese Aussage durch die Beobachtung, daß wie schon in Kapitel II.4.1.4.3.1 bemerkt, die CO-Bindungsenergien bei Werten liegen, wie man sie im freien Molekül beobachtet. Dieses Ergebnis ist nur durch die Annahme von Relaxationsbeiträgen verständlich, wie verschiedene Rechnungen übereinstimmend zeigen, daß, wie auch intuitiv zu erwarten ist, die Ligandeneinteilchenorbitale zu tieferen Energien durch die Komplexierung verschoben werden.
Wenn man dem Trend der Rechnungen folgt, so sollten die Ligandenorbitale stärker Vielteilcheneffekten ausgesetzt sein, als die Metallzustände, sodaß sich auf Grund der unterschiedlichen Verschiebungen der Metall-Ligandenorbitalabstand verkleinert.

In Anbetracht dieser Ergebnisse muß man allerdings fragen, inwieweit eine Interpretation der Photoelektronenspektren der CO-Adsorbate noch möglich ist, wenn die Orbitale der Liganden in einen Bereich größerer Poldichte rücken, der im wesentlichen durch die Metallzustände erzeugt wird . Im Falle der Karbonylkomplexe ist diese Poldichte noch relativ klein, da die Zahl der Metallzustände klein ist. Die Verhältnisse ändern sich jedoch, wenn man zu höheren Metallaggregationen oder zu Metalloberflächen übergeht. Eine Erklärung des experimentellen Befundes, daß man noch Einteilchenzustände zuordnen kann, läßt sich dann zwanglos erklären, wenn man annimmt, daß das Zustandsspektrum des Adsorbatplatzes weitgehend vom Metall entkoppelt ist, sodaß nur die Metallzustände des oder der nur direkt an der Bindung beteiligten Atoms oder Atomgruppe die Poldichte für die Ligandenorbitale bestimmt.

Wegen der Schwierigkeiten bei der Berechnung im Bereich der Ligandenorbitale beschränken sich die folgenden Anwendungen im wesentlichen auf die Betrachtung von Metall 3d-Zuständen. Dabei wurde vor allem untersucht, inwieweit sich durch den Einfluß von Vielteilcheneffekten die Struktur, die durch die Erniedrigung der Symmetrie durch Nitrosylsubstitution in der Reihe $Ni(CO)_4$, $Co(CO)_3NO$, $Fe(CO)_2(NO)_2$ ergibt, verändert. Weiterhin wurde eine Massenoperatorkorrektur für $Mn_2(CO)_{10}$ vorgenommen, die die Untersuchung der Empfindlichkeit des großen Abstands der Einteilchenenergien der Metall-Metall-Bindung und der Metall-Liganden-Bindung hinsichtlich Relaxation zum Ziel hatte.

Tabelle 28 faßt die Ergebnisse für diese drei Moleküle zusammen.

$Fe(CO)_2(NO)_2$	Exp. Abb. 19	ab initio KT	ΔSCF	CNDO	Massop.
B_2	8,56	12,6	7,5	7,10	6,95
B_1		8,7	7,9	7,25	7,02
A_1	8,97	9,1	8,1	7,31	7,16
A_1	9,74	15,1	9,4	10,09	8,37
A_2		16,0	9,6	10,19	9,42

Tabelle 28 (eV)

$Co(CO)_3NO$	Exp. Abb. 18	ab initio KT	SCF	CNDO	Massop.
E	8,9	8,7	6,7	7,59	7,70
A_1		12,9	6,7	8,42	7,82
E	9,82	14,1	7,8	11,07	10,50

$Mn_2(CO)_{10}$	Exp. Abb. 25	CNDO	Massop.	EH /193/
a_1	8,01	6,56	6,51	7,92
e_1	8,45	10,99	10,88	8,29
e_2	9,05	11,58	-	8,41
e_3		12,20	-	8,42

Tabelle 28 Fortsetzung (eV)

II.6 Berechnung von Absorptionsspektren

Um die universelle Anwendbarkeit des im Rahmen dieser Arbeit entworfenen CNDO-Verfahrens zu demonstrieren, soll an einem exemplarischen Beispiel, nämlich $Ni(CO)_4$, überprüft werden, inwieweit die erstellte Wellenfunktion geeignet ist, das Absorptionsspektrum eines Übergangsmetallkomplexes wiederzugeben.
Das im folgenden diskutierte Ergebnis muß natürlich als vorläufig betrachtet werden, da die Parameter in keiner Weise zur Berechnung von Absorptionsspektren optimiert wurden.

Wegen der Kompatibilität des für Übergangsmetalle umstrukturierten SCF-Teils des ursprünglichen DOBOSH-Programms mit einem von B. DICK /36/ erstellen und an organischen Molekülen ausgetesteten Programmpakets zur Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung einfach und zweifach angeregter Zustände konnte die Ankopplung dieses Programmteils ohne größeren programmierungstechnischen Aufwand erfolgen.
Ohne näher auf formale Einzelheiten einzugehen, werden hier nur die Ergebnisse zweier Rechnungen zusammengestellt, bei denen einmal nur die 100 energieärmsten Einfachanregungen und zum anderen die niedrigsten 200 Ein- und Zweifachanregungen berücksichtigt wurden.

Die Ergebnisse für die niedrigsten 7 Zustände sind in Tabelle 26 zusammengefaßt. Eine Analyse der CI-Matrix ergibt, daß die beiden tiefliegensten Zustandsblocks, wie sie in Abbildung 51 im Vergleich zum experimentellen Spektrum dargestellt sind, aus nahezu reinen Einfachanregungen bestehen, sodaß sich die Berücksichtigung zweifach angeregter Zustände erst im Bereich oberhalb von 6 eV bemerkbar

machen. Die Oszillatorenstärken konnten mit dem bisher vorliegenden Programm für d-Basissätze noch nicht berechnet werden, sodaß diese als zusätzliches Zuordnungskriterium noch fehlen. Dies ist jedoch im Falle des Nickelkarbonyls nicht von ausschlaggebender Bedeutung, da nahezu alle Übergänge charge-transfer-Charakter besitzen und als solche im Rahmen der ZDO-Näherung ohnehin viel zu klein berechnet werden.

Sieht man von diesen Schwächen ab, so ergibt sich im wesentlichen ein Dreibandspektrum, welches relativ gut im experimentell beobachteten Absorptionsbereich liegt.
Die kleinste Anregungsenergie sollte aufgrund der Rechnung einem Übergang am Zentralmetall zuzuordnen sein, der einem "atomar" verbotenen d→s-Übergang, jedoch einem molekular erlaubten $a_1 \rightarrow t_2$-Übergang entspricht, wenn man bedenkt, daß der Ortsoperator in T_d wie t_2 transformiert. Alle übrigen Banden haben charge-transfer-Charakter, wobei den Einfach-Anregungen in der Hauptsache Übergänge aus den besetzten d-Orbiralen des Nickels in unbesetzte antibindende π^*-Orbitale des CO-Liganden auftreten. Den π^*-Orbitalen des CO-Liganden wird natürlich ein gewisser Anteil an p-Orbitalen vom Übergangsmetallatom beigemischt.
Das experimentelle Spektrum zeigt ebenfalls ein Dreibandensystem, sodaß man im Rahmen dieser groben Betrachtungsweise durchaus von einer Übereinstimmung sprechen kann, im besonderen dann, wenn man bedenkt, wie die bisher in der Literatur angegebenen Rechenergebnisse mit dem Experiment übereinstimmen. Zum Vergleich sind in Tabelle 29 die Ergebnisse einer semi-empirischen Berechnung von BROWN und SCHREINER /226/ angegeben.

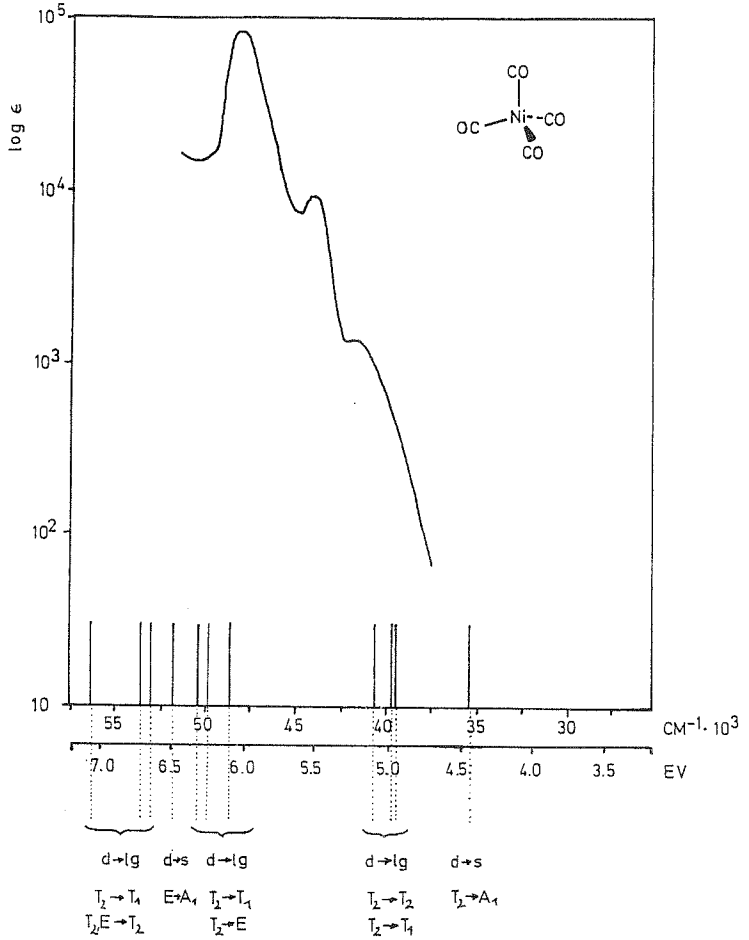


Abbildung 31: Experimentell ermitteltes UV-Spektrum von $Ni(CO)_4$ und berechnete Zustandsenergien

SCI			SDCI				Schreiner, Braun	
Sym.	Energie (kK)	Oszist.	Sym.	Energie (kK)	Oszist.	Einteilchen-orbitale	Energie (eV)	Einteilchen-orbitale
T_2	36,08	0,017	T_2	35,71	0,01	$t_2 \rightarrow a_1$	2,68	$t_2 \rightarrow e$
E	39,15	0,0	E	39,79	0,001	$t_2 \rightarrow t_2$	3,04	$t_2 \rightarrow t_2$
T_1	39,59	0,0	T_1	40,2	0,001	$t_2 \rightarrow t_2$	3,09	$e \rightarrow t_2$
T_2	41,38	0,016	T_2	41,8	0,01	$t_2 \rightarrow t_1$	3,64	$t_2 \rightarrow t_1$
T_2	48,1	0,15	T_2	48,5	0,01	$t_2 \rightarrow e$	3,69	$e \rightarrow t_1$
T_1	49,85	0,0	T_1	49,81	0,001	$t_2 \rightarrow e$	5,79	$t_2 \rightarrow e$
E	50,51	0,0	E	50,93	0,001	$t_2 \rightarrow t_1$	6,15	$t_2 \rightarrow t_2$

Tabelle 29

II.7. Berechnung von Ionisationspotentialen im Valenzbereich von Systemen mit offenen Schalen

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, wird neben den Karbonylverbindungen eine zweite Substanzklasse im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit behandelt, nämlich die Oxide.
Im Gegensatz zu den Karbonylen bilden diese keine Molekülkristalle und sind auch nicht als Moleküle verdampfbar, sondern klassische Festkörpergitter, deren Gitterplätze Ionen mit Elektronenkonfigurationen besetzen, die in aller Regel nicht abgeschlossen sind. Daher sind die im vorigen Kapitel ausführlich beschriebenen und angewendeten Verfahren in der vorliegenden Form nicht geeignet, Ionisationsspektren zu beschreiben.
Vielmehr müssen bei Ionisationen aus offenen Schalen verschiedene zusätzliche Gesichtspunkte Berücksichtigung finden:

i) in welche Endzustände zerfällt der Ausgangszustand bei der Ionisation?

ii) welche Wahrscheinlichkeit der Population kann den verschiedenen Endzuständen, sofern vorhanden, zugeschrieben werden?

iii) welche Energien sind den Endzuständen zuzuschreiben?

Zur Lösung dieser Fragen benutzt man im allgemeinen die Methoden der Ligandenfeldtheorie, d.h. man betrachtet das die offene Schale tragende Atom im begrenzten Ligandenfeld seiner nächsten oder übernächsten Nachbarn und bestimmt die möglichen elektronischen Zustände des Atoms in der erniedrigten Symmetrie.
Der energetisch niedrigste Zustand wird dann als Grundzustand bezeichnet.

Um diesen festlegen zu können muß die Ligandenfeldstärke Δ /173/228/ in Einheiten des RACAH-Parameters B /173/228/bekannt sein, um dann etwa an Hand eines geeigneten TANABE-SUGANO-Diagramms /227/ die Reihenfolge der Zustände ermitteln zu können.

Welche dieser Zustände durch die Ionisation populiert werden, ergibt sich über die Auswahlregeln /229/:

$$|S_1 - S_2| = \frac{1}{2}$$

$$\Gamma_1 \otimes \Gamma_2 \subset r$$

1: Ausgangszustand
2: Endzustand

Das bedeutet:

i) Der Gesamtspin muß sich um $+-1/2$ ändern und

ii) das direkte Produkt der irreduziblen Orbitaldarstellungen muß die Darstellung der ionisierten Schale enthalten.

Als letzte bleibt die Bestimmung der Populationswahrscheinlichkeit zu diskutieren. Die Bestimmung dieser Größe gelingt in erster Ordnung, indem man die "coefficients of fractional parentage" bestimmt /223/. Diese Methode geht auf SLATER und CONDON /230/ zurück und läuft auf die Berechnung der numerischen Koeffizienten $Z(r\alpha S_2\Gamma_2/S_1\Gamma_1)$ eines mittleren Ionisationsquerschnitts $\bar{X}(r)$ hinaus:

$$X(r\alpha S_2\Gamma_2) = Z(r\alpha S_2\Gamma_2|S_1\Gamma_1)\,\bar{X}(r)$$

Hierbei bedeuten:

$X(r\alpha S_2\Gamma_2)$: Ionisationsquerschnitt des r-ten Zustands der Spinsymmetrie S_2 und Raumsymmetrie Γ_2 bei Ionisation aus dem Orbital r.

$\bar{X}(r)$ mittlerer Ionisationsquerschnitt für das Orbital r.

Lassen sich Anfangs- und Endzustand schreiben als:

$$|i\rangle = |S_1\Gamma_1 m_1 a_1\rangle$$

$$|f\rangle = \mathcal{A}\{|r\alpha S_2\Gamma_2 m_2 a_2\rangle|\chi\rangle\}$$

$\mathcal{A}$: Antisymmetriesierungsoperator

$|\chi\rangle$: Continuumsfunktion des Elektrons (häufig: ebene Welle)

m_i: z-Komponente des Spins S

a_i: Entartungsgrad

so kann der Anfangszustand in Funktionen entwickelt werden, die Linearkombinationen von Produkten aus Endzustand und freiem Elektron darstellen.

$$|i\rangle = \sum_{r\alpha S_2\Gamma_2} Q(r\alpha S_2\Gamma_2)|(r\alpha S_2\Gamma_2)S_1\Gamma_1 m_1 a_1\rangle$$

Dabei sind $Q(r\alpha S_2\Gamma_2)$ die "fractional parentage"-Koeffizienten Der Name wurde gewählt, um anzudeuten, auf welchen Parentialzustand $(r\alpha S_2\Gamma_2)$ man sich bezieht. (Bemerkung: Aus historischen Gründen bezeichnet man den ionisierten Zustand als Parentialzustand) Berechnet man nun das Übergangsmoment

$$M = |\langle i|\hat{O}|f\rangle|^2$$

$\hat{O}$: Wechselwirkungsoperator

so zeigt sich das folgende Proportionalität gilt:

$$Z(r\alpha S_2\Gamma_2|S_1\Gamma_1) \propto Q^2(r\alpha S_2\Gamma_2)$$

Diese Koeffizienten sind für die in den verschiedenen Punktgruppen möglichen Fälle tabelliert in Einheiten eines Einteilchenquerschnitts des ionisierten Orbitals /229/.

Im Hinblick auf einen Teil der in dieser Arbeit (siehe Kapitel III.6.1) beschriebenen Experimente galt es zu untersuchen, inwieweit sich über derartige Überlegungen Aussagen über die Form der Valenzbandemission ganz allgemein und speziell von Kobalt-Sauerstoffverbindungen und entsprechenden Adsorbaten erhalten lassen.

Daher wurden im Rückgriff auf Ligandenfeldstärken und RACAH-Parameter aus der Literatur /227/173/231,232/ verschiedene Oxidationsstufen in jeweils tetraedrischer und oktaedrischer Umgebung untersucht und mit den experimentell gefundenen Emissionen verglichen, wobei das sich ergebende Spektrum wie üblich mit einer LORENTS-Kurve gefaltet wurde (Abb. 52).

Für die Oxide des Kobalts lag bereits eine partielle Photoemissionsstudie /233/ vor, in der vorläufige Zuordnungen jedoch ohne quantitative Überlegungen durchgeführt worden waren. Dagegen findet sich für Nickeloxide bei KIM /231,232/ bereits eine sorgfältig durchgeführte Analyse.

Im Zusammenhang mit den Oxiden des Kobalts findet man in der Literatur eine über 30 Jahre führende Kontroverse /234 - 236/, die sich heute noch in den Lehrbüchern der Anorganischen Chemie fortsetzt /237,238/178/. Diese betrifft die elektronische Struktur des Co_3O_4.

Einigkeit besteht über die Kristallstruktur der Verbindung: Es handelt sich um eine kubisch flächenzentrierte Spinellstruktur /239/. Die Elektronenverteilung ist jedoch umstritten:

$$Co_2^{II}[Co^{IV}O_4] \quad \text{wie } Mn_3O_4$$
$$Co_2^{III}[Co^{II}O_4]$$

In beiden Fällen handelt es sich aber um die normale Spinellstruktur. Die folgenden Abbildungen zeigen die verschiedenen Endzustandsverteilungen bei variierendem Ausgangszustand. Durch Kombination der verschiedenen Teilspektren (siehe Abbildung 52) erhält man Gesamtspektren, die man mit den experimentellen Spektren vergleichen kann. Zur Veranschaulichung wurden die erhaltenen Balkenspektren mit einer LORENTS-Kurve von 1 eV FWHM gefaltet. Im Vorgriff auf die experimentellen Ergebnisse zeigt Abbildung 69/70 die experimentellen XPS-Spektren für die die Näherung der freien ebenen Welle für das emittierte Elektron relativ gut erfüllt sein sollte.

Man stellt fest, daß die Valenzbandemission von Co_3O_4 durch einen scharfen Peak an der Referenzenergie dominiert wird, gefolgt von einer breiten Emission zum Teil bereits im Bereich der zu erwartenden Sauerstoffemissionen (siehe experimenteller Teil), die etwa um den Faktor 2,5 mal kleinere Intensität besitzt. CoO dagegen besitzt eine deutlich davon verschiedene Valenzbandemission, dessen Intensitätsmaximum zwar auch ebenfalls an der Referenzenergie liegt, die aber zu tieferen Energien über eine zweite Struktur 2 eV unterhalb dieses Peaks erheblich langsamer an Intensität verliert als das Co_3O_4-Spektrum.

Vergleicht man das synthetische Spektrum mit dem von CoO, so findet man im wesentlichen eine Bestätigung des experimentellen Resultats, nämlich das Auftreten eines zweiten Maximums vergleichbarer Intensität 2-3 eV

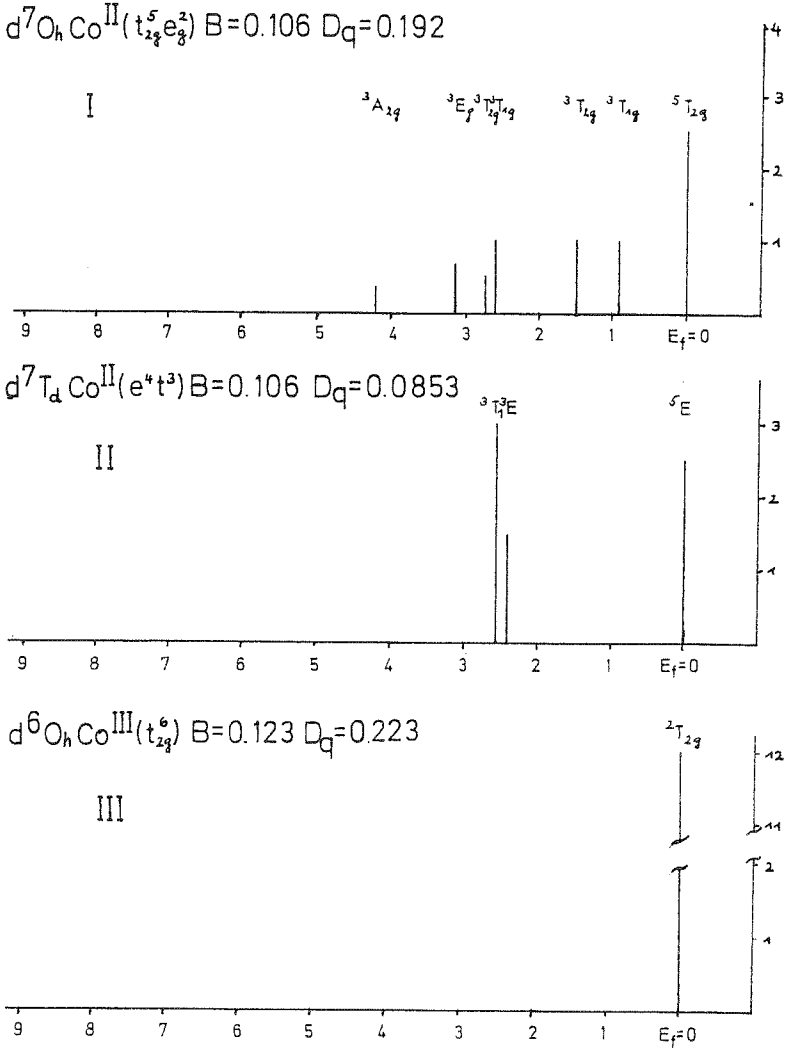


Abbildung 52 a: Strichspektren für verschiedene Wertigkeitsstufen bei variierender Ligandenfeldsymmetrie
B: RACAH-Parameter, Δ = Dq

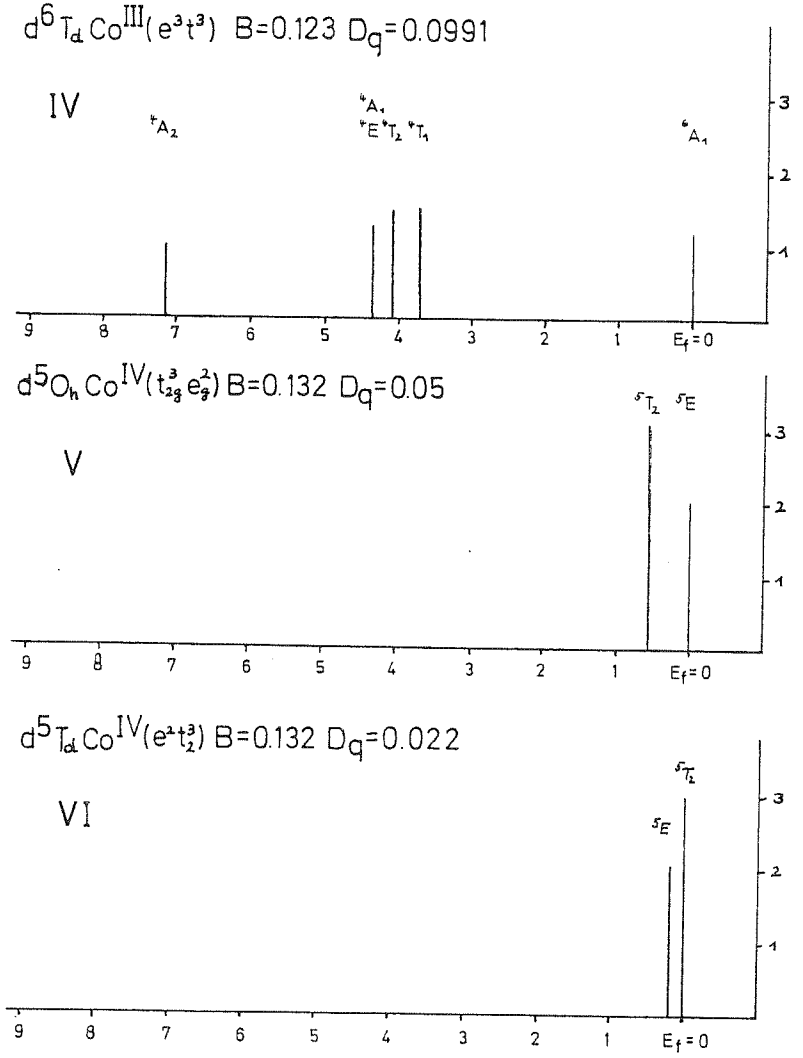


Abbildung 52 a Fortsetzung:

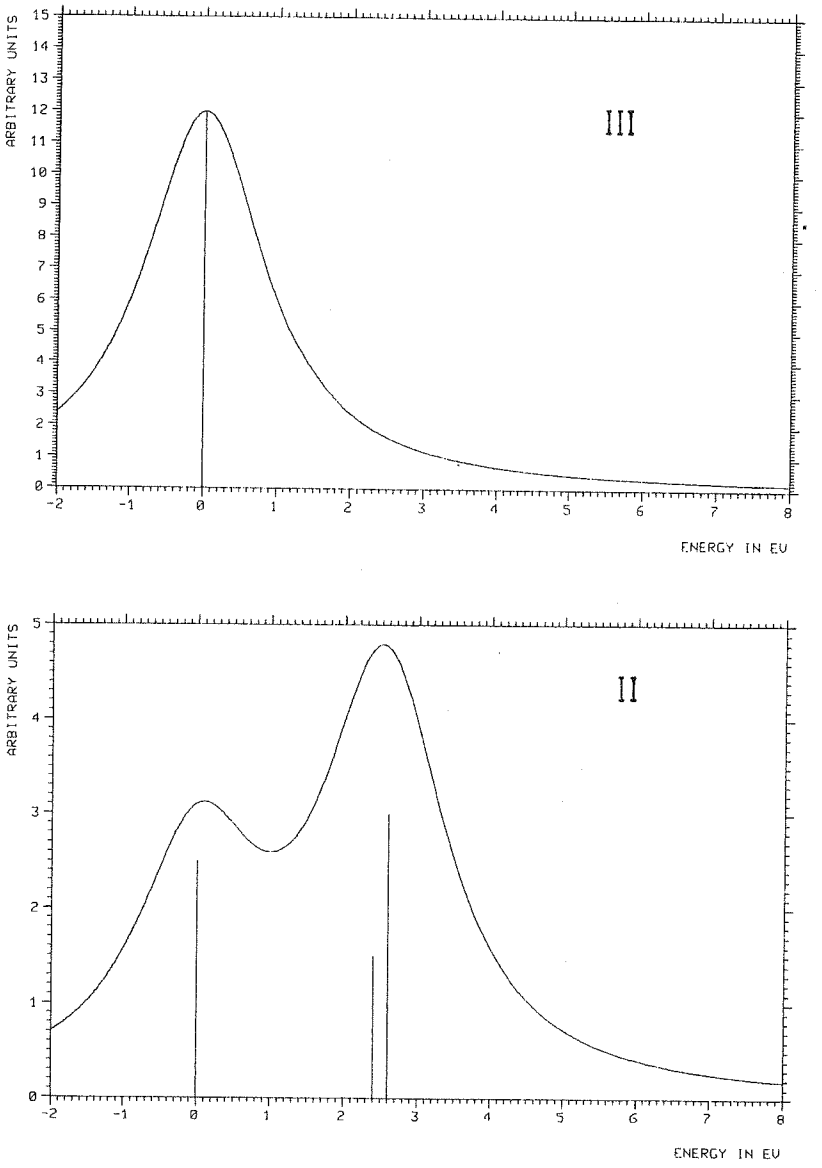


Abbildung 52 b: LORENTZ-gefaltete Strichspektren (II, III von Abb. 52 a)

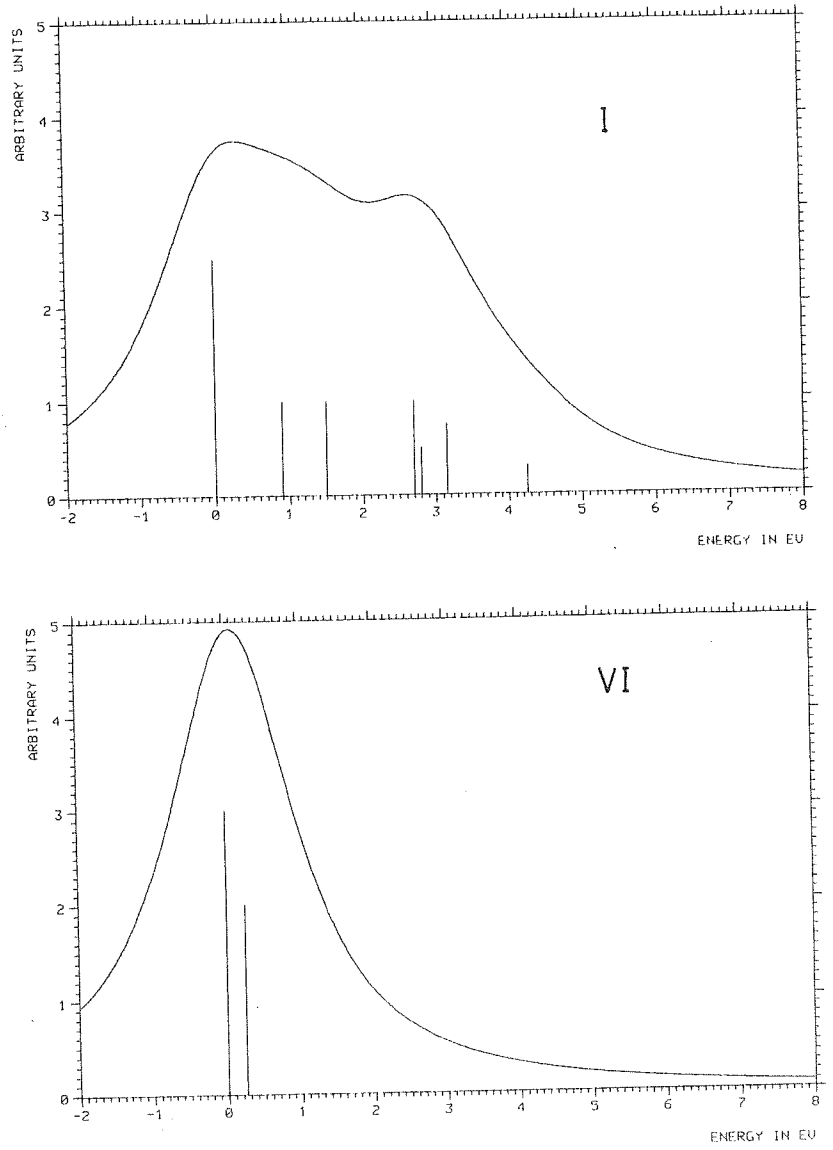


Abbildung 52 c: LORENTZ-gefaltete Strichspektren (I, VI von Abb. 52 a)

unterhalb der Hauptemission, hervorgerufen durch die Häufung des ^3E- und der beiden ^3T-Zustände. Zum Vergleich des Co_3O_4-Spektrums müssen die hypothetischen Spektren von Co^{IV} in T_d und Co^{II} in O_h sowie von Co^{III} in O_h und Co^{II} in T_d beide im Verhältnis 1 : 2 superponiert werden.

Dabei ist zu bedenken, daß durch Änderung der Oxidationsstufe natürlich eine entsprechende chemische Verschiebung auftritt, die als Summe der Potentialänderung, hervorgerufen durch die höhere Oxidationsstufe des betrachteten Atoms und der Änderung der Gitterplatzgeometrie aufgefaßt werden kann. Diese Verschiebungen sind in der Regel nicht groß bei ionischen Festkörpern, da sich die Terme teilweise kompensieren. Aus der folgenden Argumentation ergibt sich, daß eine genaue Kenntnis dieser Größen zur Interpretation der Spektren nicht unbedingt notwendig ist, sondern man bereits über einen Vergleich der relativen Intensitäten eindeutig zuordnen kann.

i) Superpostion $Co^{IV}(T_d)$, $Co^{II}(O_h)$

Das d-Zustandsspektrum von $Co^{II}(O_h)$ ist aus dem Oxid CoO experimentell und theoretisch bekannt. Mischt man nun die Zustandsdichten von $Co^{II}(O_h)$ und $Co^{IV}(T_d)$ im Verhältnis 2:1, wie es der Stöchiometrie entspricht, so würde man mindestens 4 - 5 eV breite relativ wenig strukturierte Banden bei verschwindender chemischer Verschiebung erwarten. Berücksichtigt man eine chemische Verschiebung von ca. 1 eV, erhielte man eine noch breitere Emissionscharakteristik (Abb. 53).

ii) Superpostion $Co^{III}(O_h)$, $Co^{II}(T_d)$

Superponiert man $Co^{III}(O_h)$ und $Co^{II}(T_d)$ im Verhältnis 2 : 1, so dominiert der $^2T_{2g}$-Zustand das Gesamtspektrum

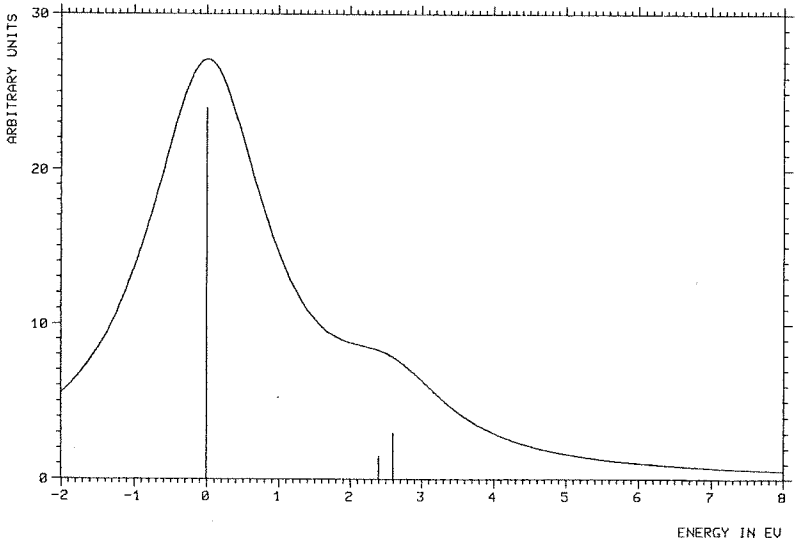


Abbildung 53: Superposition der LORENTZ-gefalteten Strichspektren II und III von Abb. 52 a

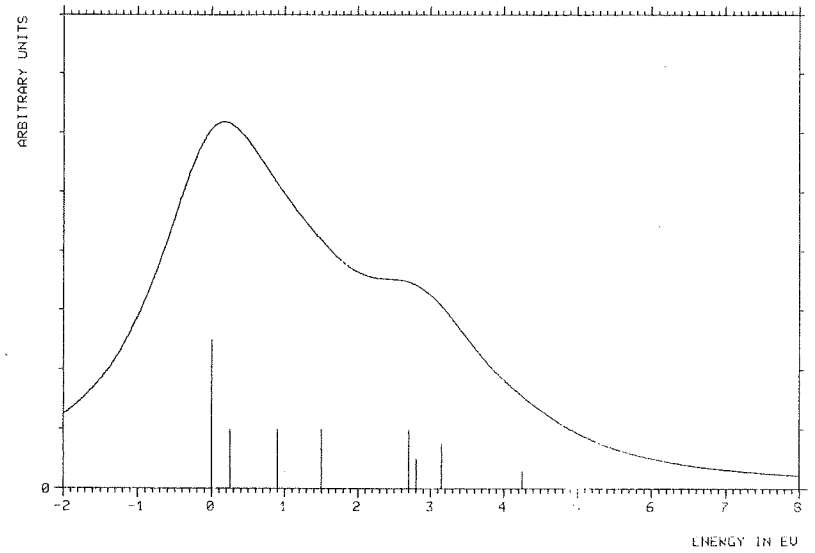


Abbildung 54: Superposition der LORENTZ-gefalteten Strichspektren I und VI von Abb. 52 a

im Verhältnis 5 :1. Das heißt: unabhängig von der chemischen Verschiebung von $Co^{II}(T_d)$ relativ zu $Co^{III}(O_h)$ erwartet man einen scharfen Peak, der in der hochenergetischen Flanke von $Co^{II}(T_d)$ beeinflußt wird.

Der Vergleich mit dem experimentellen Material führt zu dem eindeutigen Schluß, daß die Valenzbandemission nur mit der Annahme eines $Co_2^{III}(Co^{II}O_4)$-Spinells in Einklang zu bringen ist, so wie es von COSSEE aufgrund magnetischer M essungen bereits 1956 /236/ vorgeschlagen wurde.

Die im energetisch höheren Bereich auftretenden Zustände können entweder nur Sauerstoffzuständen oder zusätzliche Valenzanregungen im Sinne von shake-up peaks zugeordnet werden.

Da man über diese Zuordnungen im Zusammenhang mit der Messung der Energieabhängigkeit des Photoelektronenspektrums Aussagen machen kann, sollen diese Fragen zusammen mit den experimentellen Ergebnissen diskutiert werden.

II.8 Überlegungen zu den Intensitätsverhältnissen der Banden des Photoelektronenspektrums von Karbonylkomplexen und freiem Kohlenmonoxid

Betrachtet man die Intensitätsverhältnisse der im HeI-Spektrum vorhandenen Banden des freien Kohlenmonoxids, die gemäß Tabelle zugeordnet sind, so stellt man fest, daß die integrierten Bandenintensitäten deutlich abgestuft sind, wie man aus Tabelle 30 entnehmen kann.

Gegenüber dem 5σ Orbital hat das 4σ -Orbital praktisch nur 10 % dieser Intensität bei Anregung mit 21.21 eV. Erhöht man die Anregungsenergie auf 40.2 eV (HeII), so stellt man fest, daß, wie

RABALAIS /240/ und Mitarbeiter zeigten, die Intensitätsverhältnisse deutlich verändert sind.
Relativ zum 5σ erhöht sich sowohl die Intensität von 1π als auch von 4σ, wobei das letztere um den Faktor 6 anwächst. Bei Anregung mit Röntgenstrahlung (MgK_a) wird der Ionisationsquerschnitt von 4σ so groß, daß dieser Peak deutlich das Spektrum dominiert.

CO	IP's	Relative Intensitäten		
		HeI	HeII	MgK_a
5σ	14,0	1,0	1,0	1,0
1π	16,5	0,44	1,42	0,5
4σ	19,7	0,11	0,63	2,5

Tabelle 30

Als besonders interessant erweist sich ein Vergleich dieser Art bei den Karbonylen. Allerdings findet sich nur eine geringe Menge an Datenmaterial für diese Verbindungen.
Aus der Diskussion der berechneten Eigenwertspektren ergibt sich für die Karbonyle eine in diesem Zusammenhang bemerkenswerte Korrelationsmöglichkeit.

Wegen der relativ kleinen Aufspaltungen der molekularen Zustände des freien CO's durch das Ligandenfeld kann man, wie bereits mehrfach erwähnt, den Ligandenbanden jeweils vorwiegend 5σ, 1π oder 4σ Charakter zuweisen.

Man erwartet daher, daß man dementsprechend eine Änderung der Intensitätsverhältnisse beim Übergang von HeI zu HeII wie im freien Molekül vorfindet.
Da keine Arbeit, außer der von ORCHARD und Mitarbeitern /241/ bekannt ist, in den Photoelektronenspektren von Übergangsmetallcarbonylen bei Anregung mit beiden Energien publiziert sind, wurde die Tabelle ausschließlich an Hand der Spektren des $Cr(CO)_6$ angefertigt. In Abbildung 55 wurden der Anschaulichkeit halber die Spektren mit beiden Anregungsenergien im gleichen Maßstab gegenübergestellt, sodaß die Zuordnung evident wird.

$Cr(CO)_6$	IP's	Relative Intensitäten		
		HeI	HeII	MgK_a
3d	8,4	1,0	1,0	1,0
5σ	13,0-16,0	2,8 } 5,6	2,3 } 6,5	2,0
1π		2,8 }	4,2 }	
4σ	17,0-21,0	0,75	3,3	4,0

Tabelle 31

Wegen der Bindungsbeziehungen in Karbonylen kommt es in der Regel zu einer relativ starken Vermischung von 5σ und 1π-Zuständen. Beim $Cr(CO)_6$ liegt ein besonders günstiger Fall vor, bei dem sich 5σ und 1π klar separieren lassen. Dies gelingt dadurch, daß die 5σ-Orbirale des CO_6-Ligandenfeldes in eine t_{1u}, eine e_g und eine a_{1g}-Darstellung aufspalten. Da die d-Orbitale nach t_{2g} und e_g transformieren und die p-Orbitale, die zwar zur irreduziblen Darstellung t_{1u} gehören, energetisch beim $Cr(CO)_6$ besonders weit entfernt sind, wird im Photoelektronen-

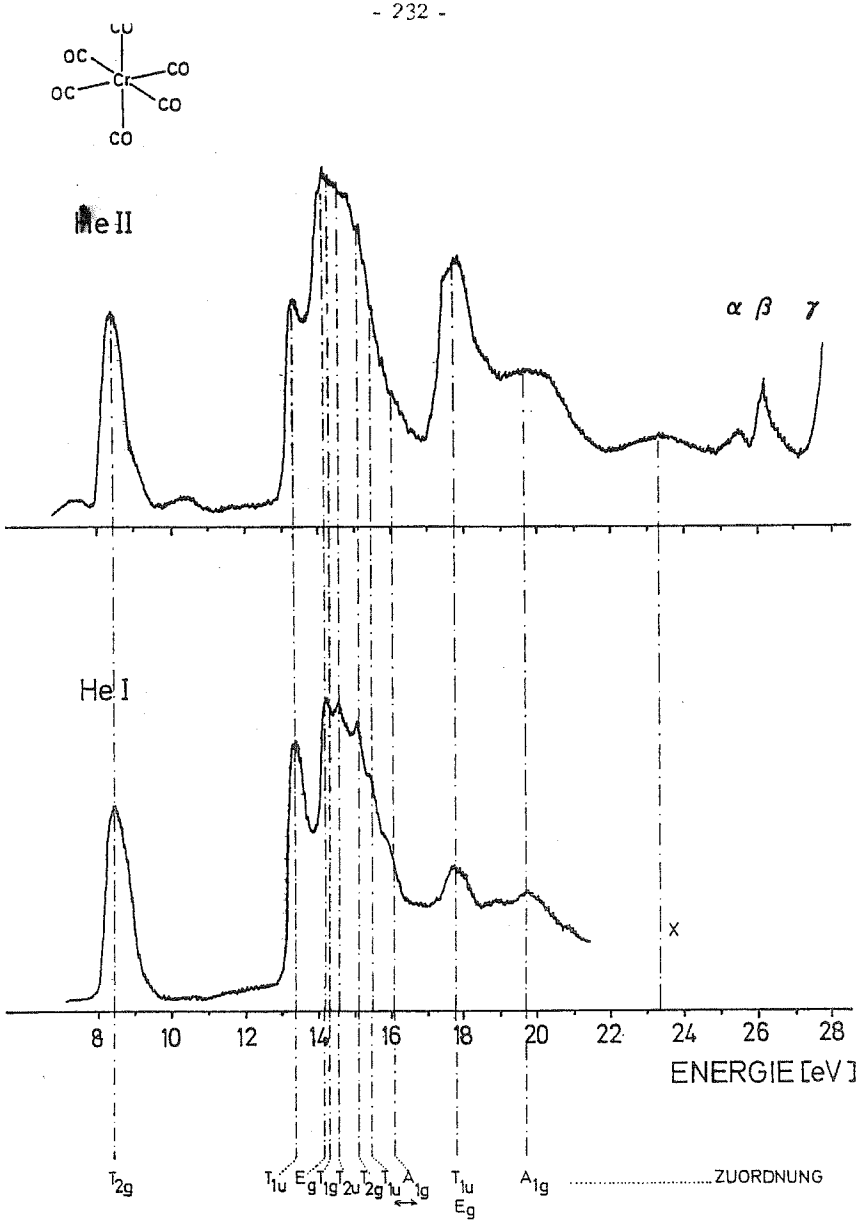


Abbildung 55: HeI und HeII Spektren von gasförmigem $Cr(CO)_6$ /241/ mit Zuordnung

spektrum ein Peak von den übrigen Ligandenbanden separiert, der aufgrund dieser Überlegungen dem t_{1u} der 5σ Orbitale zuzuordnen ist. Damit sollte es möglich sein, über die Energieabhängigkeit dieses Peaks 5σ und 1π voneinander zu trennen. Bei aller Vorsicht, mit der eine solche Analyse vorgenommen werden muß, findet man doch eine deutliche Abnahme des 5σ -Bereiches und eine entsprechende Zunahme der dem 4σ zuordnenden Orbitalgruppe.
Die experimentelle Beobachtung einer dem freien CO ähnlichen Intensitätsvariation bei Änderung der Anregungsenergie, bestätigt auf der anderen Seite den Ansatz und die Berechnungsergebnisse, die eine Trennung in 5σ , 1π und 4σ Bereich vorhersagen.

Was die Zuordnung der Einteilchenenergien im hochenergetischen Bereich anbetrifft, so ist nach dem in Kapitel II.5.2.2 getroffenen Aussagen in diesem Bereich möglicherweise ein "Zerfließen" der Gesamteinteilchenintensität zu erwarten. Es ist daher wahrscheinlich, daß ein Teil der dem a_{1g} zugeordneten Bande zusätzliche Vielteilchenanregungen enthält. Dies wird durch das Auftreten eines weiteren Peaks bei 23.2 eV niederer Intensität untermauert. Außerdem bemerkt man an der hochenergetischen Flanke der Metallemissionen Satelitenstrukturen, bei denen jedoch eher wahrscheinlich ist, daß sie auf Verunreinigungen zurückzuführen sind.

III. Experimenteller Teil

III.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Im folgenden wird über Photoionisationsexperimente berichtet, deren zugrundeliegende Fragestellungen eng mit denen im theoretischen Teil der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse verknüpft ist. Daher wird es notwendig sein, häufig auf verschiedene Kapitel dieses Teils zu verweisen.

Die durchgeführten Experimente gliedern sich in zwei Teile, deren aufwendigerer die Untersuchung an Adsorbatsystemen umfaßt. Im anderen Teil werden teils im Vergleich zu den Adsorbaten, teils zur Korrelation untereinander, Verbindungssysteme untersucht, die mir freundlicherweise von Herrn Dipl.-Chem. W. THIELMANN aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Th. KRUCK zur Verfügung gestellt wurden.

III.2 Das Meßprinzip /38-40/

Der Photoelektronenspektroskopie liegt folgendes Experiment zugrunde:

Bestrahlt man ein freies Atom (oder Molekül) mit monochronatischer Strahlung ausreichender Energie, so werden Elektronen emittiert, deren Verteilung der kinetischen Energie untersucht wird. Bei Kenntnis der Anregungsenergie kann eine Bindungsenergie über den Energieerhaltungssatz definiert werden:

$$E_B = h\nu - E'_{kin} + E_R$$

mit: $h\nu$: Anregungsenergie
E'_{kin} : kinetische Energie der Elektronen
E_B : Bindungsenergie des emittierten Elektrons
E_R : Rückstoßenergie des Kerns

Die Rückstoßenergien können bei schwereren Atomen vernachlässigt werden. Bei leichten Atomen in Molekülen müssen sie aber teilweise Berücksichtigung finden, wenn man genaue Differenzen in vertikalen Ionisationspotentialen betrachten will.

III.3 Das Meßsystem: Spektrometer und Vakuumsystem

Da das in der vorliegenden Arbeit verwendete Spektrometer bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben wurde /254-257/, werden in diesem Abschnitt nur diejenigen Erweiterungen und Zusätze des Experiments diskutiert, die zur Durchführung der Untersuchungen notwendig waren (Abb. 56).

III.3.1 Untersuchung stabiler Substanzen

Zur Untersuchung von Verbindungssystemen reichten die vorhandenen Kapazitäten aus. Es wurde zur Erleichterung der Datenübertragung ein Interface /258/ installiert, daß es gestattet, die beiden Meßwerte (Spannung am Kugelkondensator und Zählrate) digital auszulesen und

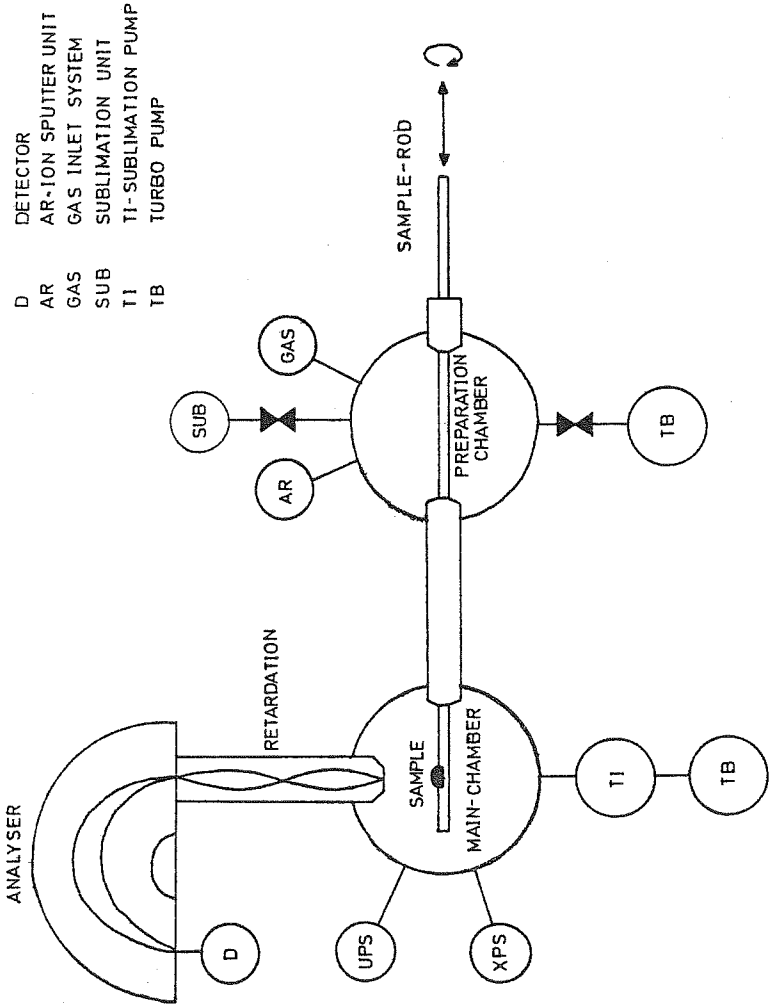


Abbildung 56: Schematische Darstellung des UHV-Systems mit Spektrometer

auf ein Speichermedium, in diesem Fall ein Lochstreifen, zu übertragen. Um ein Spektrum ohne größeren Informationsverlust aufzunehmen, ergab sich eine Sweap-Zeit von 15 - 20 Minuten, sodaß Spektren von instabilen Substanzen und Adsorbaten, wegen der Trägheit des vorhandenen Speichermediums (Lochstreifenstanzer) nicht verarbeitet werden konnten.

III.3.2 Zusatzinstallationen für Adsorbatuntersuchungen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, muß man, um Meßzweiten von ca. 1 Stunde zu erreichen, unterhalb eines Drucks von ca. 1×10^{-10} Torr arbeiten.

In der ursprünglichen Ausbaustufe des Gerätes wurde nur der Meßrezipient (siehe Abbildung 56) mit einer Kopplung aus Turbopumpe (TURBOVAC 450, LH) und Titanverdampfer (V 150, LH) gepumpt, wobei die Präparationskammer über einen Bypass auf ca. 1×10^{-8} Torr evakuiert werden konnte. Dies ist für die Untersuchung von Oberflächen nicht ausreichend, will man die Präparation des zu untersuchenden Kristalls nicht im Meßrezipienten vornehmen.

Die Vorkammer wurde daher mit einer über einen Pendelschieber abtrennbaren zweiten Turbomolekularpumpe (TURBOVAC 200, LH), mit kleinerer Pumpleistung versehen, sodaß man auch in der Vorkammer Drücke von $2 - 3 \times 10^{-10}$ Torr erreichen konnte.

Die realisierte Vorkammerkonfiguration kann aus Abbildung 57 entnommen werden.

Optimale Druckverhältnisse werden dann erreicht, wenn nach dem Auswechseln der Probenstabdichtungen und 48-stündigem Ausheizen bei 250°C in die noch ca. 50°C warme Kühlfalle des Hauptrezipienten

flüssiger Stickstoff kondensiert wurde. Man erreichte auf diese Weise einen Druck von 8×10^{-10} Torr, der nach zwei bis drei Pumpcyclen der Titanverdampferpumpe auf einen optimalen Enddruck von 8×10^{-11} Torr fiel.

Der Systemdruck wurde an zwei Punkten in der Apparatur bestimmt. Zum einen in der Vorkammer in der Nähe des Probenstabes mit einem BAYARD-ALPERT-Manometer (IONIVAC 30) und im Hauptrezipienten in der Nähe der Meßposition mittels eines BAYARD-ALPERT-Manometers (IONIVAC 51), beide hergestellt und geeicht von der Firma LEYBOLD-HERAEUS. Die vom Gerät angezeigten Druckwerte beziehen sich auf Stickstoff als Eichgas (Tabelle 32).

Gasart	Korrekturfaktor
N_2	1
He	6,9
Ne	4,35
Ar	0,83
Kr	0,59
Xe	0,33
Hg	0,303
H_2	2,4
CO	0,92
CO_2	0,69
CH_4	0,8

Tabelle 32

Neben der Röntgenquelle, die über eine Ionenzerstäuberpumpe separat gepumpt wird, um eine Verschmutzung des Elektrodenraumes durch Gase aus dem Rezipienten zu verhindern, wurde zur Untersuchung der UV-Emissionen im Bereich der HeI und HeII-Linien eine Gasentladungslampe vom Typ (UVS 10/35) der Firma LEYBOLD-HERAEUS installiert und justiert.
Diese Lampe besitzt zwei differentielle Pumpstufen, von denen eine über ein Molekularsieb an die Vorvakuumseite, die zweite an die Hochvakuumseite angeschlossen wurde.

Beide Bypassleitungen, die über Heizbänder auszuheizen sind, konnten über Trennventile abgetrennt werden. Der Gaseinlaß der UV-Quelle ist mit einem hochausheizbaren Ganzmetalldosierventil abgeschlossen, dessen Niedervakuumseite durch ein an einen CF-Flansch angeschweißte Kupferrohrleitung über einen Schweißnippel mit einer großvolumigen Heliumvorratsflasche (10 l/100 atm.) verbunden ist. Das dadurch erreichte hohe Balstvolumen garantiert eine relativ große Druckkonstanz (innerhalb von 0,1 Torr) und damit gleichbleibende Photoströme während der Messung. Der Druck des Heliums mit einer Reinheit von 99.9999 % (MESSER GRIESHEIM) wird mittels eines Druckminderers (MESSER GRIESHEIM) einer Leckrate kleiner 10^{-10} Torr vorreduziert und über das oben bereits erwähnte Kupferrohr, welches vor Betriebsbeginn durch Säureätzung und anschließende Reduktion im Wasserstoffstrom gereinigt wurde, der Brennkappilare zugeführt (siehe Abbildung 57).

Um Belegungsexperimente durchführen zu können, wurde ein Gaseinlaßsystem konzipiert, welches es gestattet, Gase sowohl als Reinsubstanzen, als auch Gasgemische in das Präparationssystem einzubringen.
Das System besteht aus einem V2a-Rohr mit seitlichen Flanschansätzen,

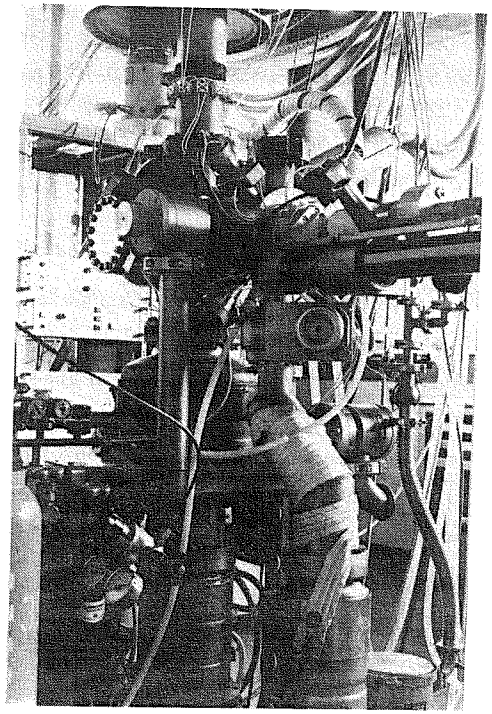


Abbildung 57 a: Spektrometerkonfiguration im Bereich der Präparationskammer

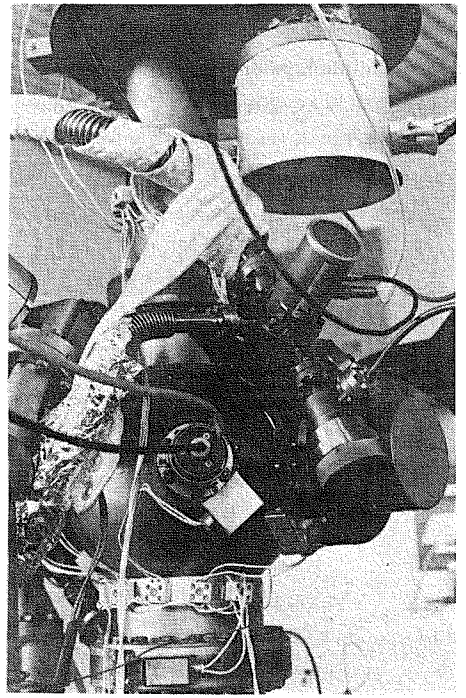


Abbildung 57 b: Sitz der UV-Lampe

an die nach Bedarf Dosierventile mit geeichter Durchlaßrate über Aluminiumdichtringe angeflanscht werden können. Das Gesamtsystem wurde über ein Ganzmetalldosierventil an die Präparationskammer angeschlossen. Der Druck im Gaseinlaßsystem konnte über ein Wärmeleitfähigkeitsvakuummeter THERMOVAC 201 bis 10^{-3} Torr kontrolliert werden.

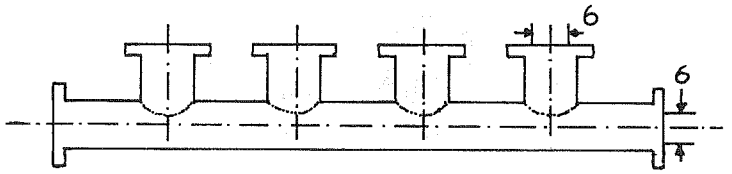


Abbildung 58

III.3.2.1 Bestimmung der eingebrachten Gasmenge

Die beste Methode, bei Basisdrücken von 10^{-10} Torr Partialdruckbestimmungen vorzunehmen, ist eine massenspektroskopische Gasanalyse /259/. Da jedoch kein derartiges Gerät zur Verfügung stand, mußte die Gasmenge über ein BAYART-ALPERT-Manometer bestimmt werden. Dies gelingt natürlich nur innerhalb einer relativ großen Fehlerbreite. Für die hier beschriebenen Experimente wurde dies dadurch bewerkstelligt, daß die Probe aus dem Hauptrezipienten in einen in der Vorkammer eingestellten Druck eingebracht wurde und nach einer mit

der Stopuhr bestimmten Zeit durch Öffnen des Pendelschiebers das Gas innerhalb von maximal 2 Sekunden wieder abgepumpt wurde. Bei dieser Prozedur wird eine Schwäche einer Vakuumsystemkonstruktion mit beweglichem Probenstab deutlich, weil in der Präparationskammer befindliche Teile des Probenstabes ebenfalls dem Adsorpt ausgesetzt sind und so, falls eine Belegung mit dem Probenadsorpt eintritt, in der Nähe der Probe verbleiben. Dies kann dann besonders kritisch werden, wenn man Verunreinigungen von außen in das Vakuumsystem auf diese Weise einbringt. Es wurde daher darauf geachtet, daß die sich im Außenraum befindlichen Teile ständig mit trockenem Stickstoff geflutet wurden, um so wenigstens nur definierte Verunreinigungen einzuschleppen. Da Stickstoff im Vergleich zu den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Adsorpten einen relativ kleinen Haftungskoeffizienten besitzt, konnte man davon ausgehen, daß ein Gasaustausch an der Oberfläche der zu untersuchenden Probe wenn überhaupt nur sehr langsam erfolgt.

Mo/H_2	0,7
Mo/O_2	0,4
Mo/CO	0,35
Mo/N_2	0,1

Tabelle 33: Haftwahrscheinlichkeiten /297,298/

III.3.2.2 Betrieb der UV-Entladung

Die Helium-Entladung brennt bei 600 V in einer fensterlosen Kapillare von ca. 0,5 mm Durchmesser. Der mittlere Gasdruck während des Betriebs in der Kammer liegt bei 10^{-8} Torr Helium. Wegen des außerordentlich kleinen Haftungskoeffizienten von Helium gegenüber Stickstoff, Sauerstoff oder Kohlenmonoxid, beeinflußt diese Druckerhöhung die Präparation der Probe nur unwesentlich (siehe Tabelle 33).

Über den Kapillardruck im Entladungsraum kann der relative Anteil an Helium I und HeII Strahlung variiert werden.
Bei höherem Druck im Entladungsraum findet man ausschließlich eine Emission von HeI-Strahlung, bei entsprechender Druckverminderung, etwa im Bereich von 1 - 1,5 Zehnerpotenzen, erhöht sich der Anteil der HeII-Strahlung, da dann die Heliumionenkonzentration aufgrund verminderter Rekombinationsmöglichkeiten relativ groß ist.
Abbildung 59 zeigt das Valenzband von Gold jeweils mit Helium I und Helium II-Strahlung aufgenommen und in einer zusätzlichen Graphik das Verhältnis von HeI/HeII-Intensität in Abhängigkeit vom gemessenen Kammerdruck. Dieser wurde als proportional zum Kapillardruck angenommen.
Es zeigt sich, daß man bei niedrigsten Drücken ein Verhältnis von HeI/HeII von 2 : 1 erhalten kann, wobei allerdings auch die Gefahr besteht, daß die Entladung bei kleinsten Druckschwankungen abreißt. Man kann also davon ausgehen, daß man in der Regel ein Intensitätsverhältnis von 3 : 1 bei normalen Arbeitsbedingungen zu erwarten hat.

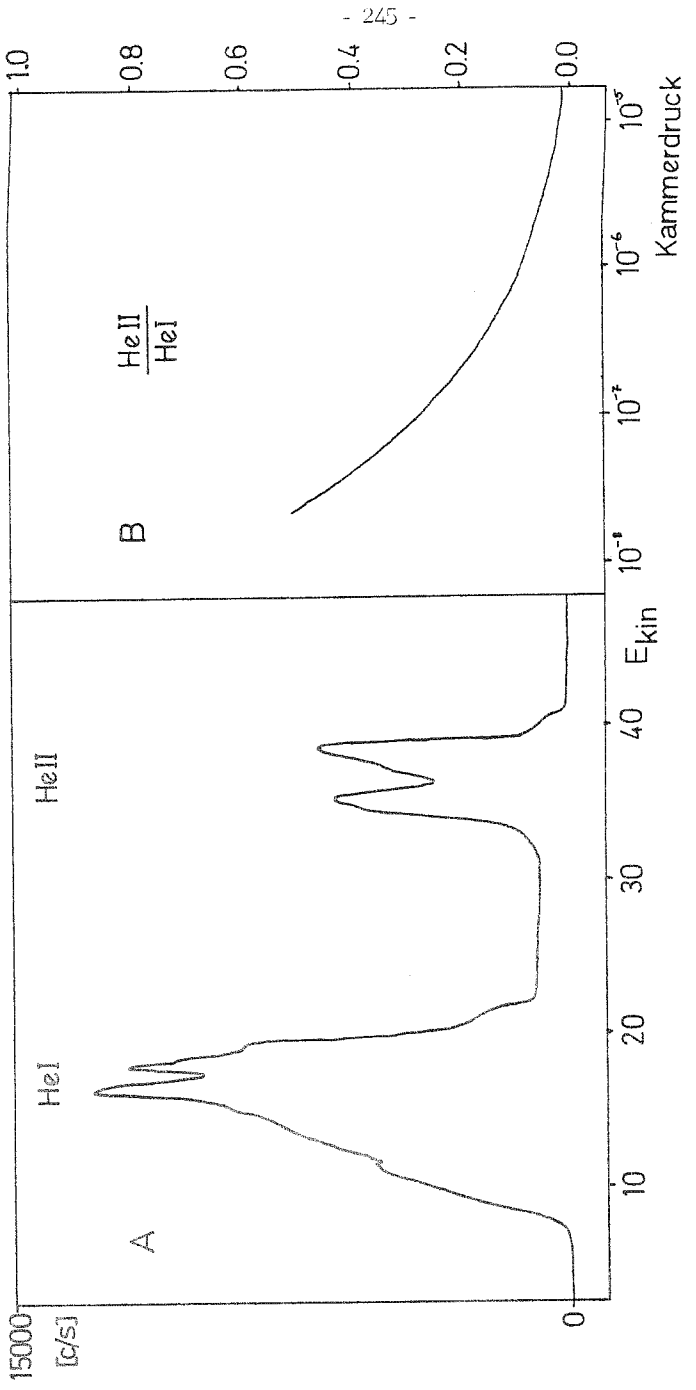


Abbildung 59: A: HeI- und HeII-Spektren einer polykristallinen Goldfolie bei niedrigem Kammerdruck
B: Verhältnis der Intensitäten von HeI und HeII als Funktion des Kammerdrucks

III.4 Probenpräparation

III.4.1 Verbindungssysteme

Bei der Präparation von Pulverproben wurde die Probe in die Vertiefung eines metallischen Probenträgers gepreßt, sodaß die Bodenfläche vollkommen mit der Substanz bedeckt war. Auf diese Weise kann ein "charging" der Probe weitgehend vermieden werden. Trotzdem wurde vor jeder Messung durch Aufnahme der Rotationsabhängigkeit der Linienlage untersucht /257/260,261/, ob die Probe aufgeladen war oder nicht.

III.4.2 Adsorbentien

Die Adsorbatuntersuchungen wurden an polykristallinen Metallfolien oder an Einkristallen durchgeführt.
Die Präparation der Metallfolien ist mit keinerlei Schwierigkeiten verbunden, da sie durch einfache mechanische Reinigung und anschließendes Polieren vorbereitet werden konnten.
Die Endpräparation erfolgte wie auch bei allen anderen Proben im UHV durch cyclisches Ausheizen und Argonionenätzen.
Die speziellen Bedingungen werden jeweils bei dem untersuchten System angegeben.

III.4.2.1 Präparation eines Kobalteinkristalls mit begrenzender (0001)-Ebene

Der Kristall, der mit einer Spezifikation von 99,9999 % metallischen Reinheit geliefert wurde (METALS-RESEARCH Ltd., England), wurde

durch Eintauchen in destilliertes Aceton von der mitgelieferten Messingunterlage befreit und zur weiteren Präparation auf den Tefloneinsatz eines Goniometerkopfes zum drucklosen Säurepolieren nach JAUMANN und ARNOLD /262/264/ geklebt (UHU-hart). Im Anschluß daran wurde mittels LAUE-Streuung der Kristall so orientiert, daß bei Einsetzen des Goniometerkopfes in die Polierapparatur die c-Achse des hexagonalen Kristalls senkrecht zur Schleifunterlage stand.
Der Polierprozeß läuft nun so ab, daß die Kristalloberfläche durch Bewegen in einem Flüssigkeitsfilm, der sich auf einer saugfähigen Unterlage befindet, kontrollierbar abgetragen wird. Man erhält auf diese Weise, bei der Wahl des richtigen Poliermittels spiegelnde Kristalloberflächen. Als Schleifunterlage hat sich ein relativ säurefestes Kunststofftuch (VILEDA) bewährt, das jedoch auch nach ca. 15 - 20 minütigem Betrieb ausgetauscht werden mußte.
Für Kobalt stellte sich die Wahl der Schleifsäure als besonders problematisch heraus. Reine Salz- oder Salpetersäure führte zu Oberflächen, die dadurch gekennzeichnet waren, daß die bei Beginn des Polierprozesses vorhandenen Oberflächenunebenheiten durch den Polierprozeß verstärkt wurden.
Konnten diese Unebenheiten nicht unter dem Lichtmikroskop erkannt werden, so machten sie sich in den LAUE-Aufnahmen durch verwaschene Reflexe deutlich bemerkbar.
Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurden zunächst verschiedene Schleifsäuren an Kupfereinkristallen getestet. Dabei stellte sich heraus: daß die Präparation mit Hilfe von verdünnter HONEYWELLsäure /263/, wie sie aus der Halbleitertechnik bekannt ist, auch bei diesen Übergangsmetallflächen zu spiegelnden Oberflächen führte. Die Zusammensetzung der HONEYWELLsäure /263/ wird in der folgenden Tabelle 34: gegeben:

20 g CrO_3, 16,9 ml konzentrierte Salzsäure, 60 ml destilliertes Wasser

Tabelle 34: HONEYWELLsäure

Interessanterweise findet man an der Oberfläche des präparierten Kristalls keine Spuren von Chromablagerungen, sowohl metallischer oder auch höherer Oxidationsstufen. Bei der Empfindlichkeit des Analysatorsystems bedeutet dies Verunreinigungen höchstens im Bereich von 0,1 ppm.
Ersetzt man die im ursprünglichen Rezept verwendete Salzsäure durch halbkonzentrierte Essigsäure, so erhält man auch bei Kobalt spiegelnde Flächen.
Die LAUE Reflexe dieser Oberflächen zeichneten sich durch große Schärfe und einer Anordnung aus, die der einer hexagonalen Fläche entspricht.
Die verwendete Säuremischung hatte folgende Zusammensetzung:

100 ml	CH_3COOH
10 ml	destilliertes Wasser
25 g	CrO_3

Auch im Falle von Kobalt waren keine Spuren von Chromablagerungen zu finden, es zeigten sich lediglich erhebliche Mengen an Sauerstoff und Kohlenstoff.

Die weitere Präparation zur Entfernung dieser Verunreinigungen erfolgte ausschließlich im Ultrahochvakuum.
Dabei mußte berücksichtigt werden, daß hexagonales Kobalt zwischen 380° (beim Aufheizen) und 431° (beim Abkühlen) eine hexagonal-kubische (bzw.)

Ich möchte an dieser Stelle hervorheben, daß ich Herrn J. KALENBORN vom II. Physikalischen Institut für seine tatkräftige Hilfe bei der Präparation der Einkristalle zu großem Dank verpflichtet bin.

umgekehrt beim Abkühlen) Phasenumwandlung durchläuft /272/, wobei die kubische Phase bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes metastabil ist und dadurch keine Rückumwandlung des Einkristalls in vertretbarer Zeit eintritt.
Dadurch ergibt sich die Frage, inwieweit überhaupt eine Präparation der reinen hexagonalen Phase mit Hilfe von Sputter-Ausheizcyclen möglich ist.
Nach Beginn der hier beschriebenen Untersuchungen wurden jedoch LEED-Untersuchungen an einer hexagonalen /265/ und einer kubischen Fläche /266/ des Kobalts publiziert, bei denen Sputter-Ausheizcyclen, ebenso wie hier, zur Endpräparation der Probe verwendet wurden.
Obwohl der Kristall in diesen Arbeiten mechanisch-druckpoliert worden ist, wurden gut geordnete Oberflächenstrukturen beider Phasen gefunden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeiten wurden daher ähnliche Präparationsbedingungen zur Endpräparation des Kristalls eingehalten, ohne das allerdings die Möglichkeit bestand, anhand von LEED-Untersuchungen den Ordnungszustand der Oberfläche zu kontrollieren:

Nach mehrtägigem Abpumpen der polierten Oberfläche wurde der Kristall mit hochreinem Argon (99,9999 %) bei Spannungen zwischen 250 und 400 V mit Hilfe einer Argonionenquelle (LEYBOLD-HERAEUS, Köln) gesputtert und anschließend bei Temperaturen zwischen 80 und 200°C mehrere Stunden ausgeheizt. Nach jedem Sputter-Ausheizcyclus wurde zur Kontrolle der Oberflächenzusammensetzung ein XPS-Spektrum des Kohlenstoffs und Sauerstoffs aufgenommen. Dabei zeigte sich, daß bereits nach dem ersten Cyclus der Kohlenstoff auf unter 1 % der Anfangskonzentration abgefallen war, während der Sauerstoff nur einen Rückgang der Intensität um ca. 10 - 15 % zeigte. Nach 10 - 12 Cyclen konnte kein Kohlenstoff mehr anhand des C1s-Spektrums und nur noch ca. 1 % der ursprünglichen

Sauerstoffintensität (O1s) nachgewiesen werden. Abbildung
zeigt einige charakteristische Präparationsstufen anhand der XPS-Spektren.
Um nun die Oberfläche vollständig vom Sauerstoff zu befreien, wurde die Probe in der Präparationskammer in einer Wasserstoffatmosphäre (10 - 3 Torr) auf ca. 150° erwärmt und anschließend gesputtert. Nach zweimaligem Durchlaufen dieser Prozedur konnte im Rahmen der Zählraten des Spektrometers kein Sauerstoff mehr beobachtet werden.

In dieser Form wurde der Kristall daher als "sauber" betrachtet.

III.5 Nieder- und hochenergetische Photoelektronenspektren einer reinen Co(0001)-Oberfläche

Die "saubere" Oberfläche wurde sowohl mit HeI als auch mit MgK_a-Strahlung untersucht. Die Energieskalen (siehe Abbildung 62 a) beziehen sich in beiden Fällen auf die Fermienergien, die als E=O definiert wurden.

Die Bestimmung dieser Referenzenergie erfolgt experimentell durch Extrapolation der niederenergetischen Flanke des Spektrums auf den Zählratenuntergrund. Obwohl dies in beiden Fällen, also XPS und UPS, möglich ist, und auch für jeden Fall einer konsistenten Skaleneichung entspricht, kann man die Spektren untereinander nicht direkt vergleichen. Vielmehr muß die verschiedene Auflösung bei unterschiedlicher Anregungsenergie berücksichtigt werden.
Dies wurde für HeI-Anregung aus der Fermikante eines Übergangsmetalls mit bekannt hoher Intensität an der Besetzungsgrenze bestimmt. Dieses Metall sollte dabei möglichst schlechte Adsorptionseigenschaften besitzen, um zu vermeiden, daß durch Adsorption von Gasen, die Form der Fermitkantenemission vermindert wird (siehe Kapitel III.6).

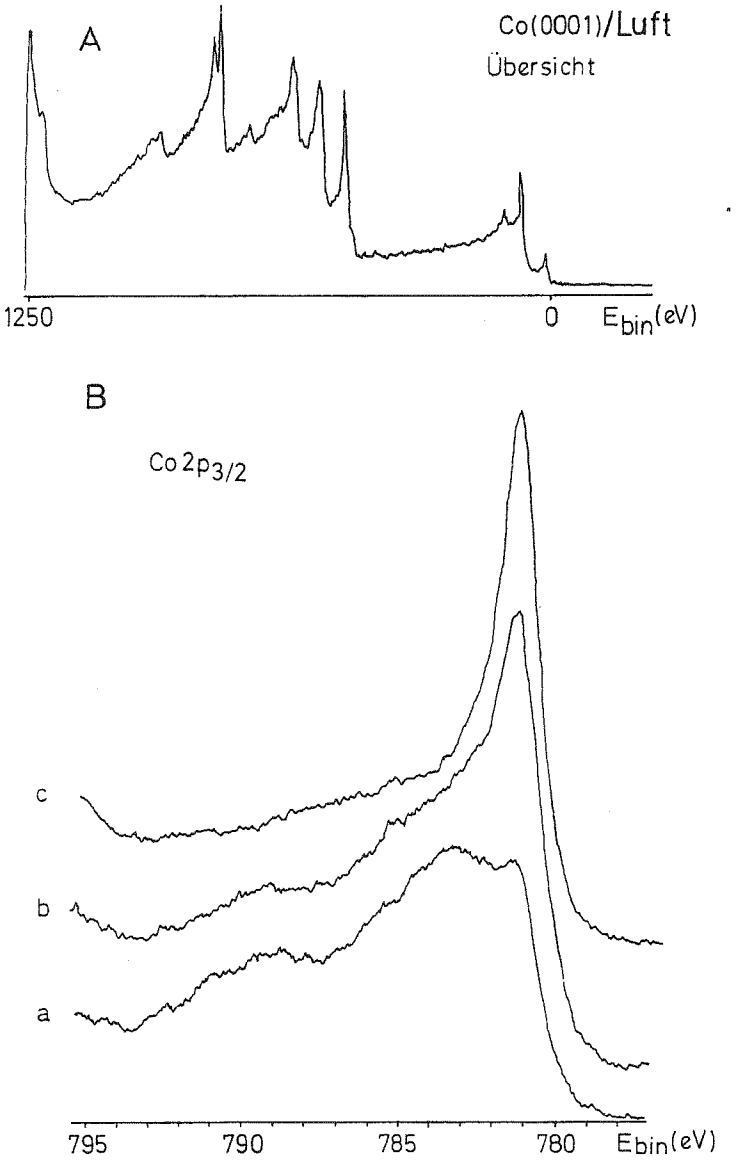


Abbildung 60: A: Übersichtsspektrum eines unpräparierten Co(0001)-Einkristalls
B: Stadien der Präparation am Beispiel der $Co2p_{3/2}$-Linie
a) 1 Sputter-Ausheizzyklus, b) 10 Sputter-Ausheizzyklen,
c) nach Reduktion mit Wasserstoff

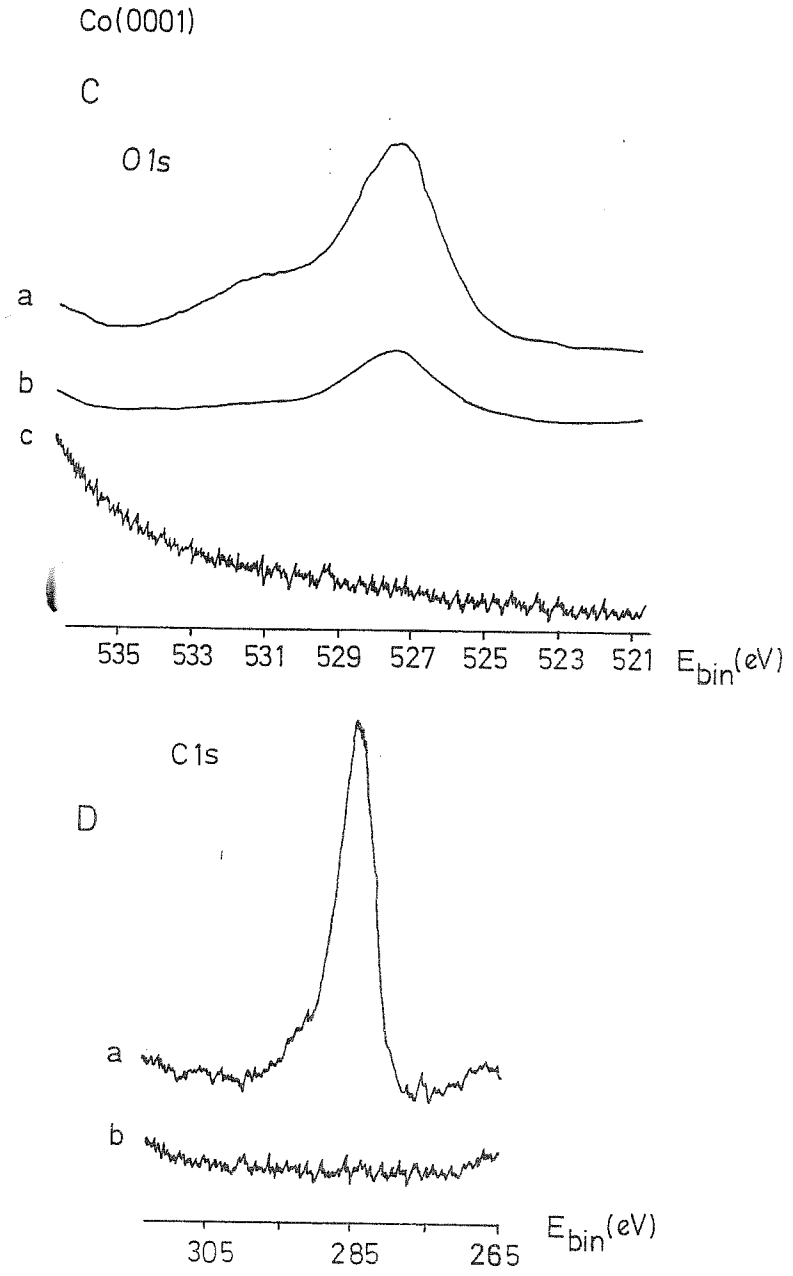


Abbildung 60 : C) Stadien der Präparation am Beispiel der O1s-Linie
a) unpräpariert, b) 2 Zyklen (siehe A)

D) Stadien der Präparation am Beispiel der C1s-Linie

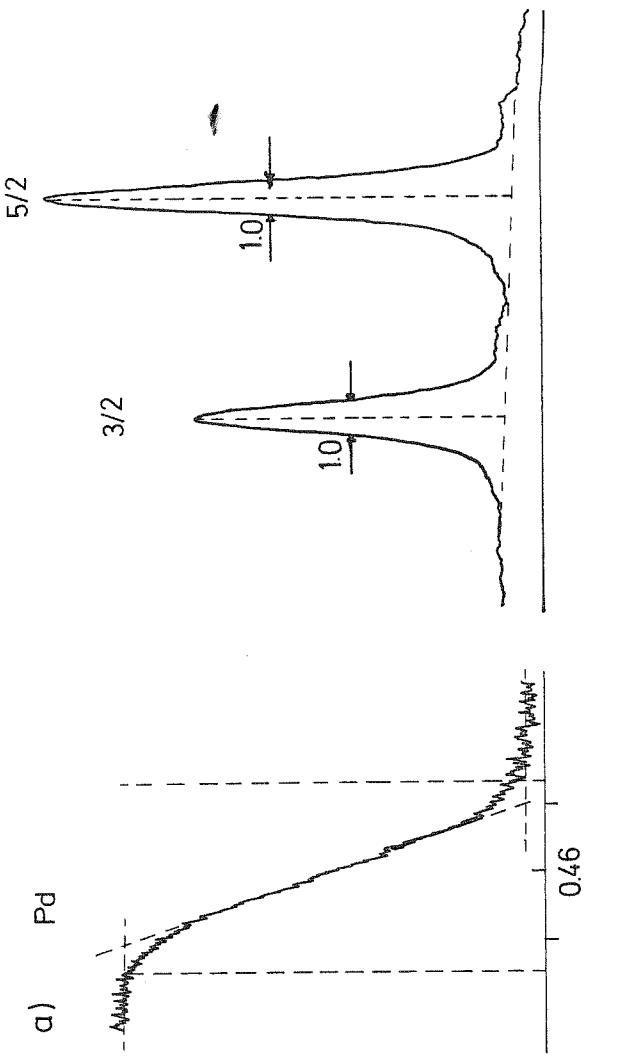


Abbildung 61: a) Hochaufgelöste FERMIflanke von polykristallinem Palladium mit HeI
b) MgK α -Spektrum von polykristallinem Silber $3d_{3/2,5/2}$

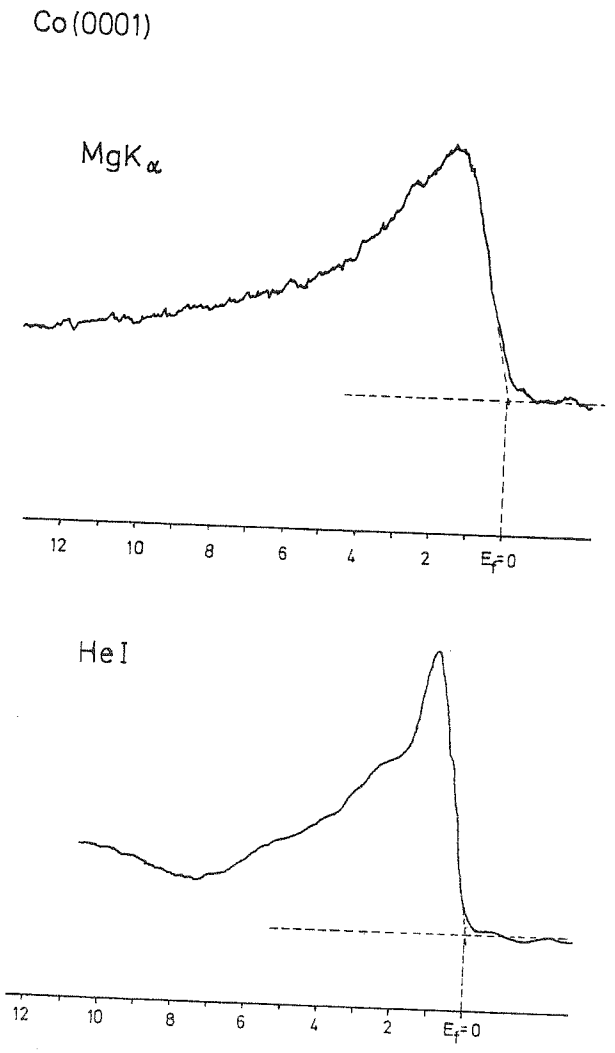


Abbildung 62 a: HeI und MgK$_\alpha$ -Spektren der "sauberen" Co(0001)-Oberfläche

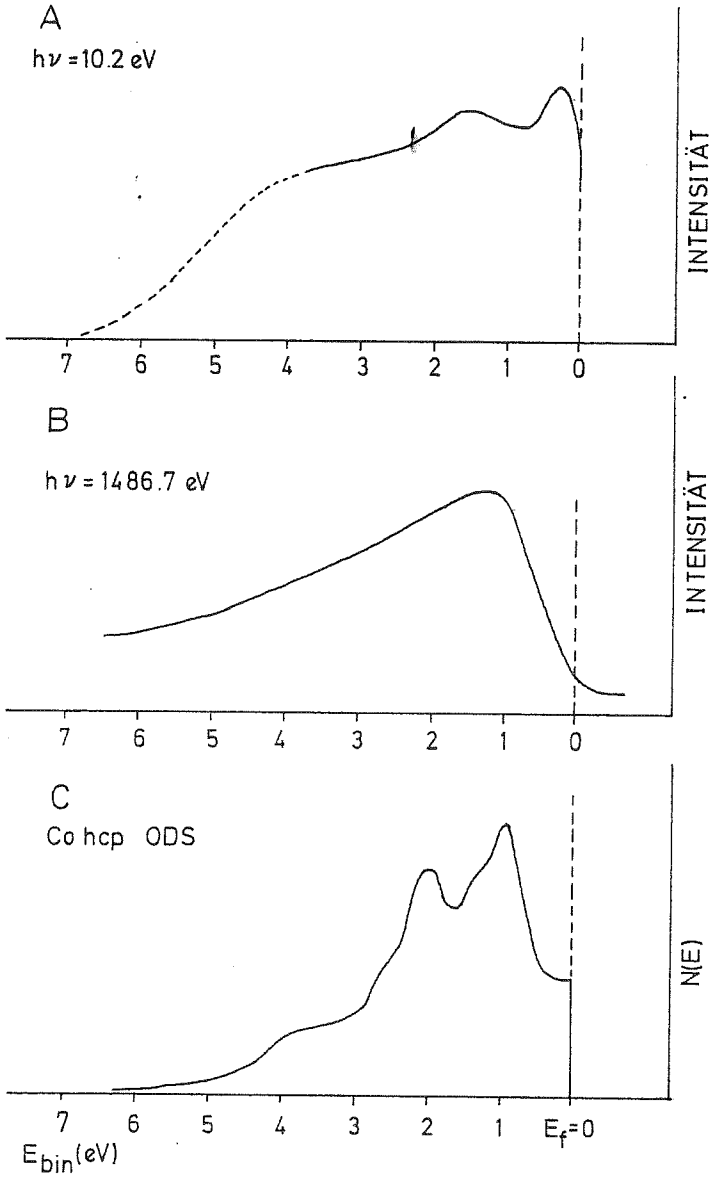


Abbildung 62 b: A: Co(poly) EASTMAN /269/
B: Co(poly) BAER et al. /270/
C: Co(hex) KKR-Rechnung, WOHLFARTH /206/

Abbildung 61 a zeigt den Bereich des Spektrums von polykristallinem Palladium in der Nähe der FERMIkante. Sie weist eine Breite von 220 meV auf, sodaß diese Größe als Auflösung der UPS-Spektren angesetzt werden kann. Die entsprechende Größe für die Spektren mit MgK_α Anregung ergibt sich zu 0,5 eV für einen $3d_{5/2}$-Peak von polykristallinem Silber, der in Abbildung 61 b gezeigt wird.

In Analogie zur Flankensteilheit wurde hier die Hälfte der FWHM gewählt. Diese Silberemissionen sind deshalb besonders gut geeignet, da sie hohe Intensität besitzen und praktisch völlig symmetrisch sind, sieht man von Vielteilchenasymetrien /296/, die aber in der Regel klein sind, ab.

Ausgehend von diesen Überlegungen erwartet man für das HeI-Spektrum einen wesentlich steileren Anstieg als für das MgK_α Spektrum, was auch durch das Experiment bestätigt wird. Dem Helium I-Spektrum der "sauberen" Kobaltoberfläche entnimmt man einen Anstieg, der etwas flacher ansteigt als bei Palladium, was sich dadurch erklärt, daß die Besetzung in der Nähe der FERMIkante nicht so hoch ist, wie im Fall des Edelmetalls. Faltet man das UPS-Spektrum mit einer LORENTSkurve von 0,5 eV FWHM, so erhält man ein Spektrum, welches sich deutlich von dem gefundenen XPS-Spektrum unterscheidet.

Ähnliche Beobachtungen machte man auch für andere Übergangsmetalle, z.B. für Wolfram /4/267/, wo gezeigt wurde, daß Zustände in der Nähe der FERMIkante besonders stark in der Weise energieabhängig sind, daß sie sie im XPS-Spektrum nahezu keinen Beitrag zur optischen Zustandsdichte liefern.
Inwieweit man diese Zustände als Oberflächen- oder Volumenzustände anzusprechen hat, kann experimentell nur über winkelabhängige Messungen entschieden werden, da man über das Verhältnis von parallelem und

senkrechten Komponenten des k-Vektors (bezüglich der Richtung der Oberfläche) eine derartige Zuordnung treffen kann. Man könnte allerdings erwarten, daß die Empfindlichkeit dieser Zustände gegen Gasbelegungen einen Hinweis ergäbe; wenn man jedoch bedenkt, daß durch Zustandsdichteumschichtungen innerhalb der Volumenzustände Intensitätsverluste hervorgerufen werden können, muß man eine Beweisführung dieser Art ausschließen.

Sucht man nach vergleichbaren Untersuchungen an hexagonalem Kobalt in der Literatur, so stellt man fest, daß bisher keine Photoemissionsuntersuchungen an einkristallinem Co(0001) durchgeführt wurden. Es stehen nur hoch- und niederenergetische Photoelektronenspektren von polykristallinen Gemischen aus kubischen und hexagonalem Material zur Verfügung /268 - 271/ +(siehe Seite 329).

III.5.1 Analyse der UPS-Resultate

Die in den hier beschriebenen Experimenten (Abbildung 61) gefundene Emissionscharakteristik läßt sich gut mit dem von EASTMAN /269/ vermessenen Spektrum vergleichen, während die Ergebnisse von SPICER und Mitarbeitern /268/, mit einem absoluten Intensitätsmaximum bei -5 eV unterhalb der FERMIkante im Widerspruch dazu stehen. Eine Interpretation dieser Unterschiede ist möglich, wenn man an eine Verunreinigung durch Sauerstoff denkt, da, wie sich später herausstellen wird, bei einer entsprechenden Belegung tatsächlich ein Intensitätsmaximum bei -5eV erhalten wird.
Wie EASTMAN mit einer Anregungsenergie von 10,6 eV für eine 70 %ige hexagonale Probe fand, so beobachtet man auch bei der einkristallinen Probe eine relativ schmale Emission bei 0,9 eV unterhalb der FERMIkante

und eine breitere Struktur 2,4 eV relativ zur FERMIkante. Zwischen -6 und -7 eV erreicht die Intensität ein Minimum, um dann wieder zur Sekundäremission anzusteigen.
In Abbildung 62 wurden die bis heute publizierten UPS-Spektren an Kobaltproben mit den hier ermittelten Spektren verglichen. Zusätzlich wurde die von WOHLFART /206/ berechnete optische Dichte mit in die Abbildung aufgenommen, um zu demonstrieren, daß die Vorhersage hoher Zustandsdichten im Bereich der FERMIkante für Elemente der Gruppe VIIII auch beim Kobalt realisiert wird.

III.5.2 Analyse der XPS-Resultate

Die bisher in der Literatur vorliegenden XPS-Spektren von Kobalt beziehen sich alle auch auf polykristalline Proben. BAER und Mitarbeiter /270/, sowie FADLEY und Mitarbeiter /271/ berichten über Messungen mit ALK_{α}-Strahlung, die beide in Einklang mit den hier erzielten Ergebnissen stehen. Man findet einen Peak bei 1,7 eV und eine schwach ausgebildete Schulter bei -2,8 eV, die auf unaufgelöste Strukturen hinweist. Wie im UPS-Spektrum fällt die Intensität anschließend ab und erreicht zwischen 6 eV und 7 eV die Grundlinie.
Diese Form des Valenzbandes entspricht, wie schon erwähnt der Bandrechnung von WOHLFART /206/, aber auch im grundsätzlichen Verlauf den Ergebnissen der CNDO-Bandstruktur, die aus einem endlichen Cluster abgeleitet wurde, allerdings mit den im theoretischen Teil diskutierten Einschränkungen. Anhand des Experiments bestätigt sich auch, daß die Clusterbandbreiten im Gegensatz zu den meisten anderen tigth-binding-Bandrechnungsergebnissen zu breit berechnet werden.
In Abbildung 62 sind die Literaturspektren den Ergebnissen der Arbeit gegenübergestellt.

III.6 Untersuchung von Adsorbatsystemen und korrespondierenden Verbindungen

Im folgenden werden die Adsorbatsysteme

Co (0001) / O_2
Co (0001) / CO

experimentell untersucht und die Ergebnisse, gemäß den in der Einleitung skizzierten Überlegungen mit Oxiden und Karbonylen verglichen und zusammen mit den Ergebnissen des theoretischen Teils diskutiert.

III.6.1 Das System Kobalt / Sauerstoff

III.6.1.1 Die Adsorbatemission

Der präparierte Einkristall wurde über das Gaseinlaßsystem mit unterschiedlichen Mengen hochgereinigten Sauerstoffs beladen. Die zugehörigen Hel-Emissionen sind in Abbildung 63 zusammengestellt.

Bei sehr niedrigen Bedeckungsgraden (kleiner 1 L) findet sich bereits ein zum d-Band zusätzlich auftretender Peak zwischen -5 eV und -6 eV unterhalb der FERMIkante, der mit ansteigender Belegung anwächst. Dabei beobachtet man, daß sich eine Schulter in der FERMIkante ausbildet, sobald der Bedeckungsgrad 1 L übersteigt. Die übrige d-Bandemission bleibt weitgehend unbeeinflußt; die FERMIkante wird mit wachsender Belegung immer flacher, erreicht aber bei 20 L einen Sättigungswert. Der Peak bei -6 eV, der, wie man aus dem Vergleich mit den Oxiden ersehen kann, dem Sauerstoff zuzuordnen ist, verändert seine Lage in Abhängig-

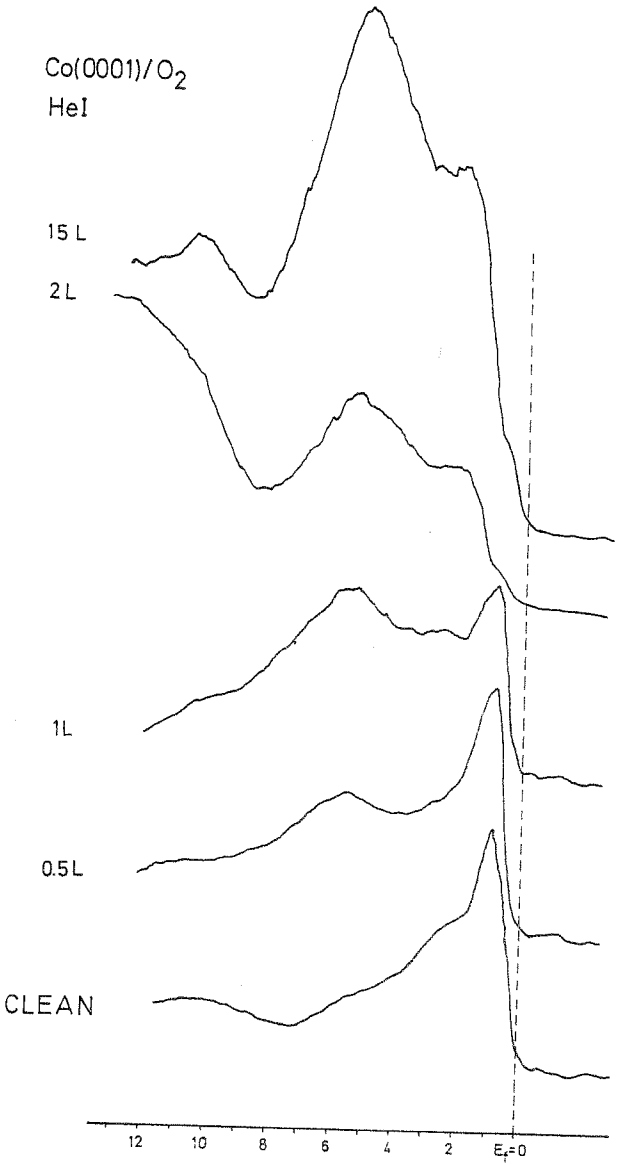


Abbildung 63: HeI-Spektrum einer sauerstoffbelegten Co(0001)-Oberfläche

keit von der Belegung nur unwesentlich. Zusätzlich zu dieser Emission, die wahrscheinlich SPICER's /268/ -5 eV Peak zugeordnet werden muß, findet man eine weitere Bande bei -10,5 eV, die mit der Belegung anwächst und sich zwischen 10 L und 20 L deutlich ausgeprägt vom Untergrund absetzt.

III.6.1.2 Vergleich der Adsorbatemission bei unterschiedlicher Anregungsenergie

Es ist bekannt, daß sich die Emissionscharakteristika bei Variation der Anregungsenergie stark verändern können. Dies ist in der Hauptsache auf zwei Gründe zurückzuführen:

i) Änderung der Ausdringtiefe als Funktion der Energie (a_{HeI} = 10 Å, a_{HeII} = 5 Å, $a_{MgK\alpha}$ = 18 Å)

ii) Energieabhängigkeit des Ionisationsquerschnitts

Dies bedeutet, daß durch die Erhöhung der Ausdringtiefe der Anteil der Oberflächeninformation abnimmt.
Allerdings sollte sich die Änderung etwa im Verhältnis der Ausdringtiefen bewegen, wenn nur Austrittstiefenänderungen für den Effekt verantwortlich sind. Wesentlich größere Intensitätsänderungen können dann auf die Energieabhängigkeit des Ionisationsquerschnittes zurückgeführt werden. Entsprechende Beobachtungen wurden bereits von WACLAWSKI und PLUMMER /10/ für Sauerstoff auf Wolfram gemacht. Beim System Sauerstoff/Kobalt findet man ähnliche Verhältnisse.
Wie man aus dem Vergleich von HeI, HeII und MgK_α-Spektrum (siehe Abbildung 64) von jeweils 1 L Sauerstoff auf Kobalt ersehen kann, findet man bei HeI große Intensitäten im Bereich von -5 eV bis -6 eV

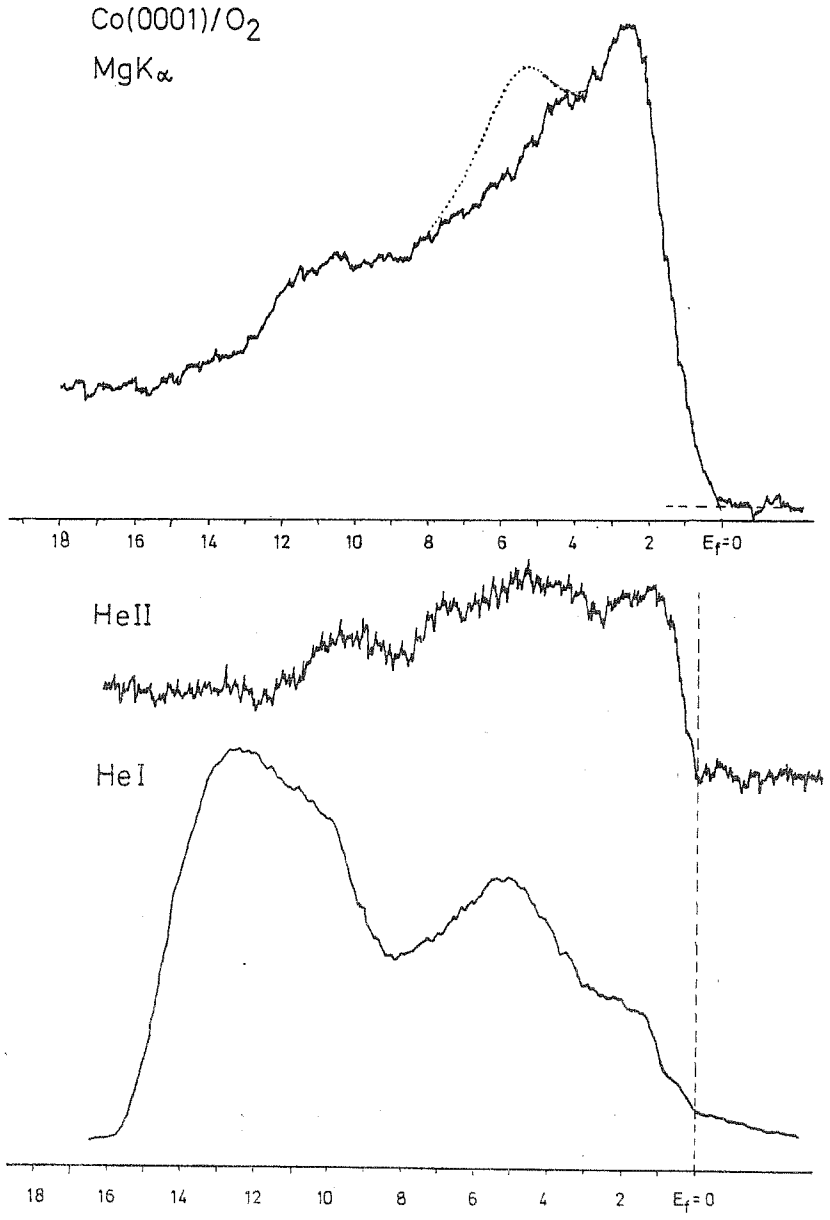


Abbildung 64: HeI, HeII, MgK_α-Spektren einer sauerstoffbelegten Co(0001)-Oberfläche bei 2 L

relativ zur Intensität der Metallzustände an der FERMIkante. Bei HeII sind die entsprechenden Peaks nahezu gleich intensiv, bei MgK_α sind die Sauerstoffpeaks aber nur noch andeutungsweise zu sehen, obwohl sie aufgrund der Ausdringtiefenzunahme noch deutlich zu erkennen sein müßten, wie die gestrichtelte Linie in Abbildung 64 a andeutet. SCOFIELDs/273/ theoretische Photoionisationsquerschnitte lassen ein solches Verhalten erwarten: Während die O1s-Zustände zwischen 300 eV und 1400 eV nahezu keine Energieabhängigkeit aufweisen, (siehe Abbildung 65) zeigen die O2p-Zustände gerade die beobachtete starke Abnahme beim Übergang zu hohen Energien.Man sollte daher bei der Untersuchung von Oberflächenzusammensetzungen mit MgK_α-Strahlung lediglich den O1s-Bereich und mit HeII oder HeI den Valenzbereich untersuchen.

Berücksichtigt man diese Überlegungen, so kann man qualitativ die beobachteten Intensitätsverhältnisänderungen verstehen.

Als interessant erweist sich in diesem Zusammenhang der Peak bei -10,5 eV, der im MgK_α-Spektrum trotz der nahezu fehlenden Sauerstoffemission erscheint und sogar höhere Intensität besitzt als im Falle der HeI-Anregung. Ein entsprechender Peak wurde bei der Adsorption von Sauerstoff auf Nickel gefunden und dort shake-up-Übergängen zugeordnet, wobei Elektronen aus den Sauerstofforbitalen in unbesetzte Zustände am Metall übergehen. Die Untersuchung von BRUNDLE und Mitarbeitern /33/ an Sauerstoff auf polykristallinem Kobalt, die sich nur auf hochenergetische Untersuchungen beschränkte, zeigt eine vollkommen ähnliche Valenzbandstruktur. Diese Autoren ordnen den 10,5 eV-Peak in Analogie zu Nickel/Sauerstoffuntersuchungen /231,232/ und Experimenten an Oxiden /274-277/, auf die noch Bezug genommen wird, auch einem shake-up-Übergang zu. Die hier gefundene Intensitätszunahme bei Erhöhung der Anregungsenergie

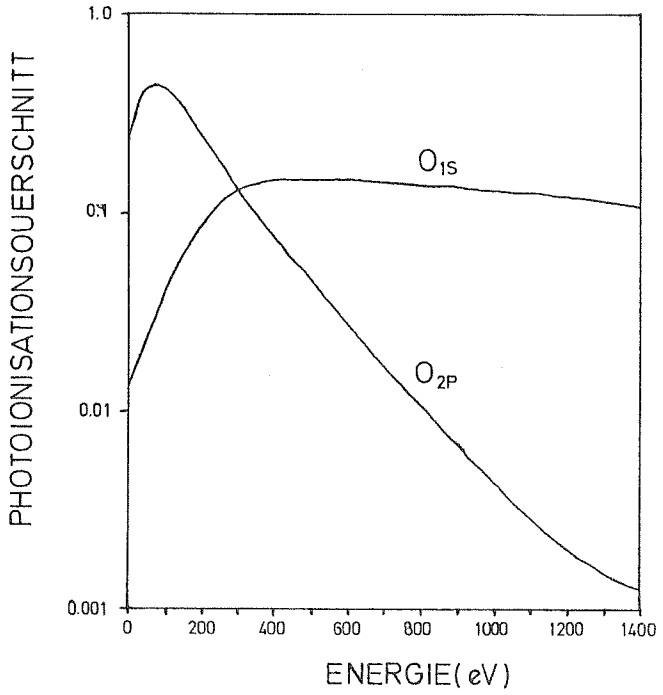


Abbildung 65: Photoionisationsquerschnitte für das freie Sauerstoff-Atom nach SCOFIELD /273/

bestätigt diese Vermutung, da mit zunehmender Entfernung von niederenergetischer, also adiabatischer Emission, die Wahrscheinlichkeit shake-up-Zustände zu populieren, steigen sollte. Einen weiteren Beleg für diese Zuordnung liefert die Betrachtung der Emissionen aus inneren Zuständen, die für Co3p und Co3s bzw. O2s in Abbildung 66 zusammengestellt sind. Bereits bei kleinen Belegungen findet man große shake-up-Peaks, die bei ca. 5 eV höherer Bindungsenergie liegen als die Parentialpeaks. Diese Energiedifferenz steht in guter Übereinstimmung mit dem Abstand des 10,5 eV-Peaks von der Sauerstoffemission bei 5,5 eV.

Die Co3p-Emission der sauerstoffbelegten Oberfläche ist gegenüber dem reinen Metall um etwa 2 eV verschoben. Die Oberfläche zeigt keinerlei Aufladung, was mit Hilfe der Rotationsabhängigkeit der Linienlage /257,260/ überprüft wurde. Diese Methode der Aufladungsbestimmung ist im Zusammenhang mit Oberflächenuntersuchungen deshalb besonders gut geeignet, weil sie nicht an die Referenzsubstanz, wie etwa C1s des Pumpenöls gebunden ist.

Die gemessene Verschiebung muß also auf eine Änderung der Oxidationsstufe zurückzuführen sein. Betrachtet man die Linienbreiten von Adsorbat und Metall, so stellt man fest, daß die Oxid-Linien gegenüber dem reinen Metall stark verbreitert sind. Dies kann auf unterschiedliche chemische Umgebungen aufgrund ungeordneter Strukturen, als auch auf Super-KOSTER-KRONIG-Übergänge zurückzuführen sein /39,40/. Es lag daher nahe, zu untersuchen, welchen Einfluß ein Tempern des Adsorbats auf die Linienbreite hat.

Um den Einkristall nicht in seiner Struktur zu zerstören, wurde eine polykristalline Co-Probe in gleicher Weise präpariert und das XPS-Spektrum aufgenommen. Der beobachtete Co3p-Peak besitzt etwas größere FWHM's als der entsprechende Peak der Einkristallprobe. Nach einstündigem Ausheizen bei 400° wurde die Halbwerts-

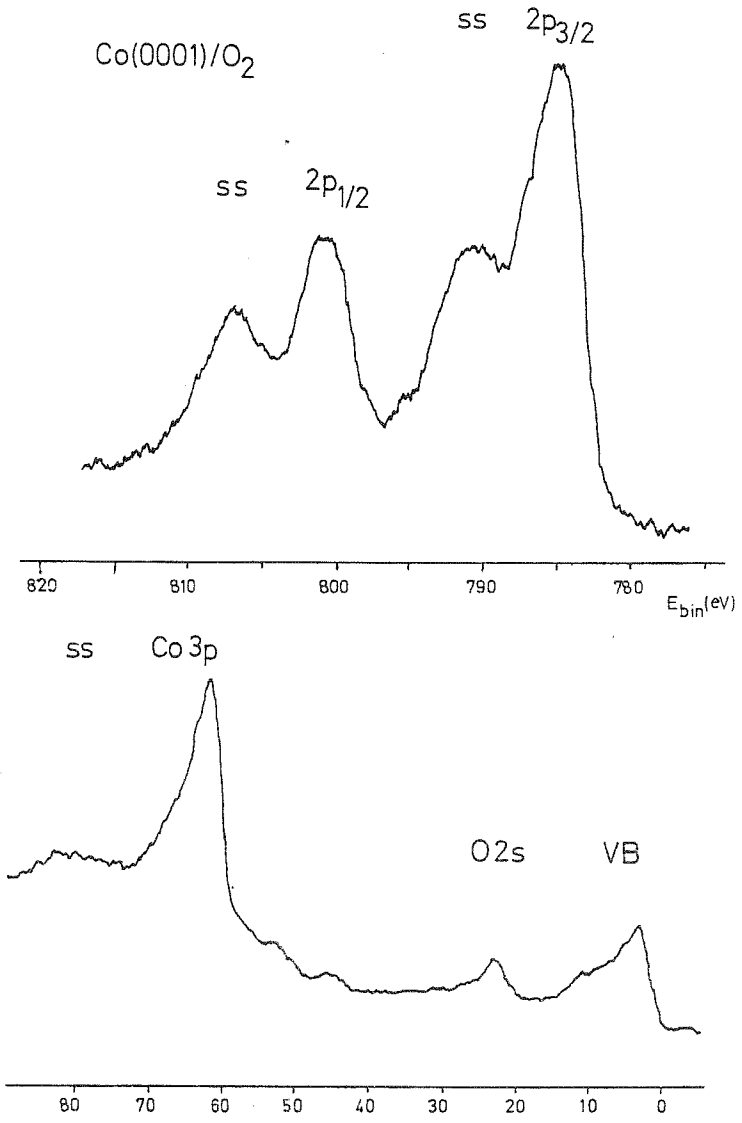


Abbildung 66: MgKα-Spektren innerer Elektronen bei hoher Sauerstoffbelegung eines Co(0001)-Kristalls

breite um den Faktor 1,2 reduziert, blieb aber wesentlich breiter als der Metallpeak, sodaß man vermuten könnte, KOSTER-KRONIG-Übergänge /39,40/ tragen zur zusätzlichen Verbreiterung bei. Gleichzeitig mit der leichten Verschmälerung der Linienbreite findet man eine Verschiebung der Linie um 0,5 eV relativ zum Metallpeak zu höheren Bindungsenergien, was mit der Ausbildung einer echten Oxidhaut im Einklang stehen würde (Abbildung 67).

Der O1s-Bereich zeigt die Belegung mit Sauerstoff natürlich am deutlichsten an. Auch hier bemerkt man nach dem Ausheizen eine Linienverschmälerung.

III.6.1.3 Charakterisierung des Adsorbats durch das Differenzspektrum

Beim Studium von Adsorbaten hat sich das Differenzspektrum im besonderen dann bewährt, wenn es auf Änderungen im Zustandsspektrum des Adsorbens ankommt.
Üblicherweise skaliert man die Intensität des Spektrums der sauberen Oberfläche so, daß der Reduktion der Adsorbensemission durch die Anwesenheit des Adsorpts Rechnung getragen wird, wobei man sich darüber klar sein muß, daß die Festlegung des Skalierungsfaktors völlig willkürlich ist.
PENN /278/ hat in diesem Zusammenhang gezeigt, daß Interferenzen zwischen Adsorbat und Adsorbens zu Peakverschiebungen und Antiresonanzen führen können.
Daher ist es sinnvoll, nur ausgeprägte Strukturen des Differenzspektrums qualitativ zu diskutieren.

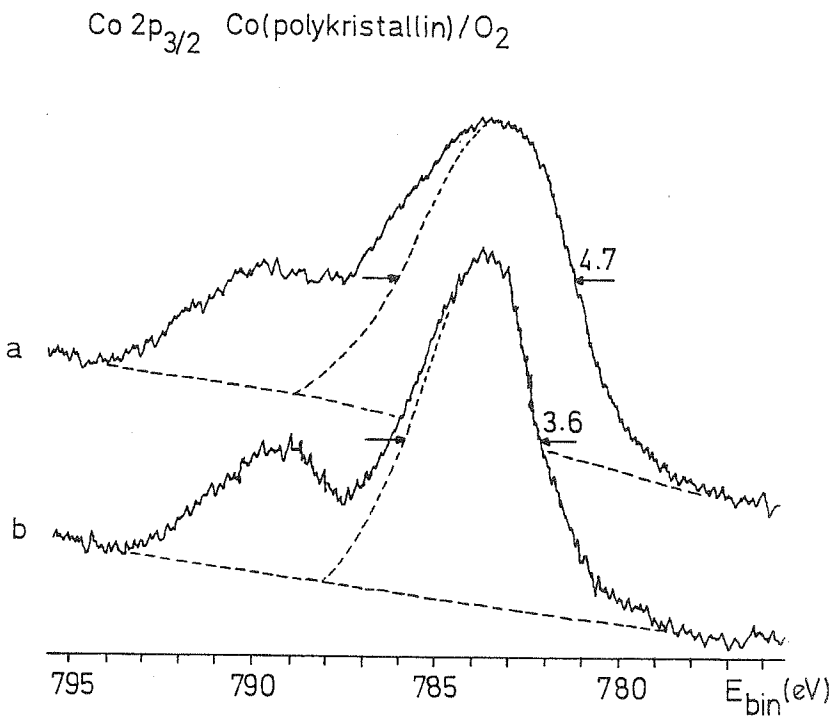


Abbildung 67: MgK_α -Spektren des $Co2p_{3/2}$-Zustands von polykristallinem Kobalt mit hoher Sauerstoffbelegung
a) ungetempert
b) getempert

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Erzeugung der Differenzspektren folgende Prozedur angewendet:

i) Der Streuuntergrund wurde abgezogen, indem vom Intensitätsmaximum bei niedrigster kinetischer Energie über den Abfall auf null extrapoliert wurde.

ii) Der Peak bei -2,4 eV unterhalb der FERMIkante diente als Eichpeak und wurde im Adsorbens als auch im Adsorbat auf die Einheit normiert.

iii) Berechnung der Differenz: Adsorbatspektrum - Adsorbensspektrum

Das Ergebnis dieses Vorgehens ist in Abbildung 68 dargestellt und zeigt zwei wesentliche Strukturen. Eine starke Antiresonanz nahe der FERMIkante und Resonanzen im höherliegenden Bereich, als Resultat der Adsorption des Sauerstoffs. Vergleicht man dieses "quasi"-experimentelle Resultat mit den Ergebnissen der theoretischen Überlegungen, so stellt man fest, daß das qualitative Gesamtbild gut übereinstimmt: Durch die Adsorbens-Adsorpt-Wechselwirkung wird Zustandsdichte verlagert und führt zu einer Verarmung in der Nähe der FERMIkante (Antiresonanz). EINSTEIN /279/ zeigte, daß derartige Antiresonanzen im Differenzspektrum als Konsequenz einer Summenregel, die die Ladungsneutralität gewährleistet, zu erwarten sind.
Die relativ große Ladungsmenge, die, dieser Argumentation folgend, durch die Antiresonanz repräsentiert wird, führt dann zu einer entsprechenden Verschiebung innerhalb der übrigen d-Banddichte.

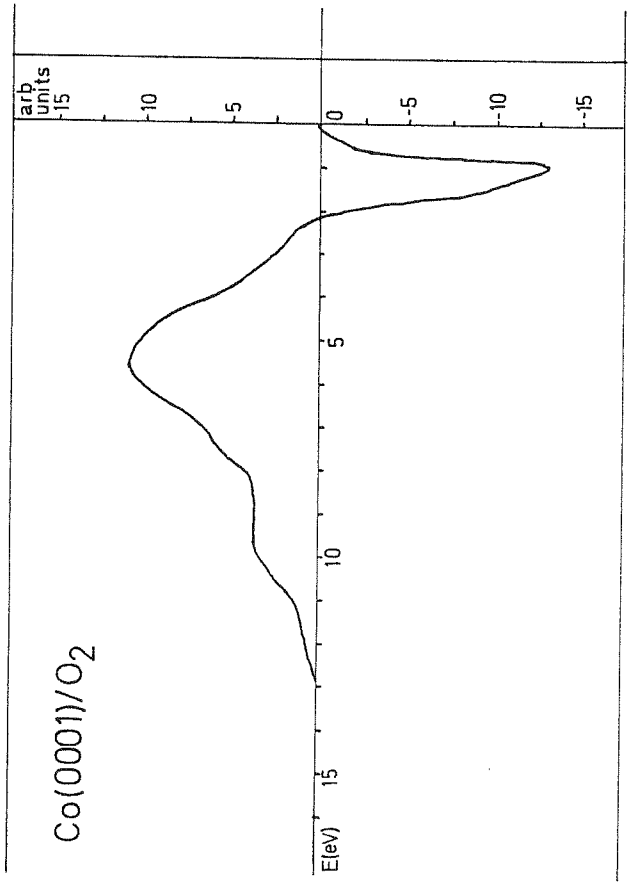


Abbildung 68: Differenzspektrum von sauerstoffbelegter (1L) und unbelegter Co(0001)-Oberfläche

III.6.1.4 Oxidemissionen

Ohne konzeptionell einen Vergleich zwischen Adsorbat und Verbindungssystem anzustreben, haben BRUNDLE und Mitarbeiter /33/ bei ihren ESCA-Untersuchungen am polykristallinen Kobalt/Sauerstoffsystem teilweise Vergleiche mit den Spektren von Oxiden herangezogen. Unabhängige Photoemissionsuntersuchungen anderer Autoren für Oxide des Kobalts liegen ebenfalls vor und werden an entsprechender Stelle mit in die Diskussion einbezogen. In diesem Kapitel werden Oxide mit verschiedenen Anregungsenergien untersucht und eine Zuordnung der Valenzbandemissionen diskutiert, die anschließend mit dem Adsorbat verglichen wird.

In der Literatur sind drei stabile Oxide beschrieben:

$$CoO$$
$$Co_2O_3$$
$$Co_3O_4$$

wobei das CoO kubisch flächenzentrierte Struktur besitzt, bestehend aus Co^{II}-Ionen und O^{2-}-Ionen. Co_3O_4-Strukturen wurden bereits im theoretischen Teil ausführlich behandelt, sodaß an dieser Stelle darauf nicht mehr eingegangen zu werden braucht. Über Co_2O_3 besteht bezüglich einer eindeutigen Herstellungsmethode und Charakterisierung noch keine Klarheit. In einer Arbeit von NATTA und Mitarbeitern /280/ aus dem Jahre 1936 wird eine DEBEYE-SCHERRER-Charakterisierung des Co_2O_3 beschrieben. Genauere Untersuchungen der Struktur scheinen seither nicht mehr unternommen worden zu sein. Es wurden lediglich Entwässerungskurven und andere thermodynamische Untersuchungen publiziert, die aber auch nur von Kristallwasser enthaltenden Spezies ausgehen.

Da CoO das bisher photoelektronenspektroskopisch bestuntersuchte Kobaltoxid ist, kann auf die Literatur zurückgegriffen werden. Hier liegen auch schon Resultate mit verschiedenen Anregungsenergien vor, während für Co_3O_4 nur XPS-Messungen publiziert wurden. Von Co_2O_3 liegen überhaupt noch keine spektroskopischen Befunde vor, obwohl diese Substanz wie die übrigen bei MERCK käuflich zu erwerben ist.
Zur näheren Charakterisierung der käuflichen Oxid-Proben wurden DEBEYE-SCHERRER-Aufnahmen von CoO, Co_2O_3 und Co_3O_4 aufgenommen. CoO und Co_3O_4 zeigten dabei die in der ASTM-Kartei zusammengestellten Reflexe, während die Co_2O_3-Probe nicht das angegebene Beugungsmuster lieferte, sondern ein mit dem des Co_3O_4 vollkommen identisches.

Auch bei der anschließenden photoelektronenspektroskopischen Untersuchung konnte kein Unterschied zwischen Co_3O_4 und Co_2O_3 gefunden werden. Da in der Arbeit von NATTA und Mitarbeitern /280/ behauptet wurde, es gäbe keinen strukturellen Unterschied zwischen dem wasserfreien Co_2O_3 und dem Monohydrat $Co_2O_3 . H_2O$, wurde das Mineral Heterogenit untersucht, da dies gerade die entsprechende Zusammensetzung besitzt. Diese Substanz stellte sich allerdings in der DEBEYE-SCHERRER-Aufnahme als amorph heraus und konnte daher zwar nicht zur Klärung der Strukturfrage herangezogen werden, diente jedoch wegen seiner vergleichbaren Zusammensetzung aber ungeordneten Struktur als Vergleichssubstanz zu geordneten Strukturen (siehe Abbildung 69 b).

In Abbildung 69 a wird das Valenzband von Co_3O_4 bei verschiedenen Anregungsenergien dargestellt. Das XPS-Spektrum hat die gleiche Form wie das von BRUNDLE et al /233/ gefundene, die übrigen Spektren waren bisher nicht bekannt.

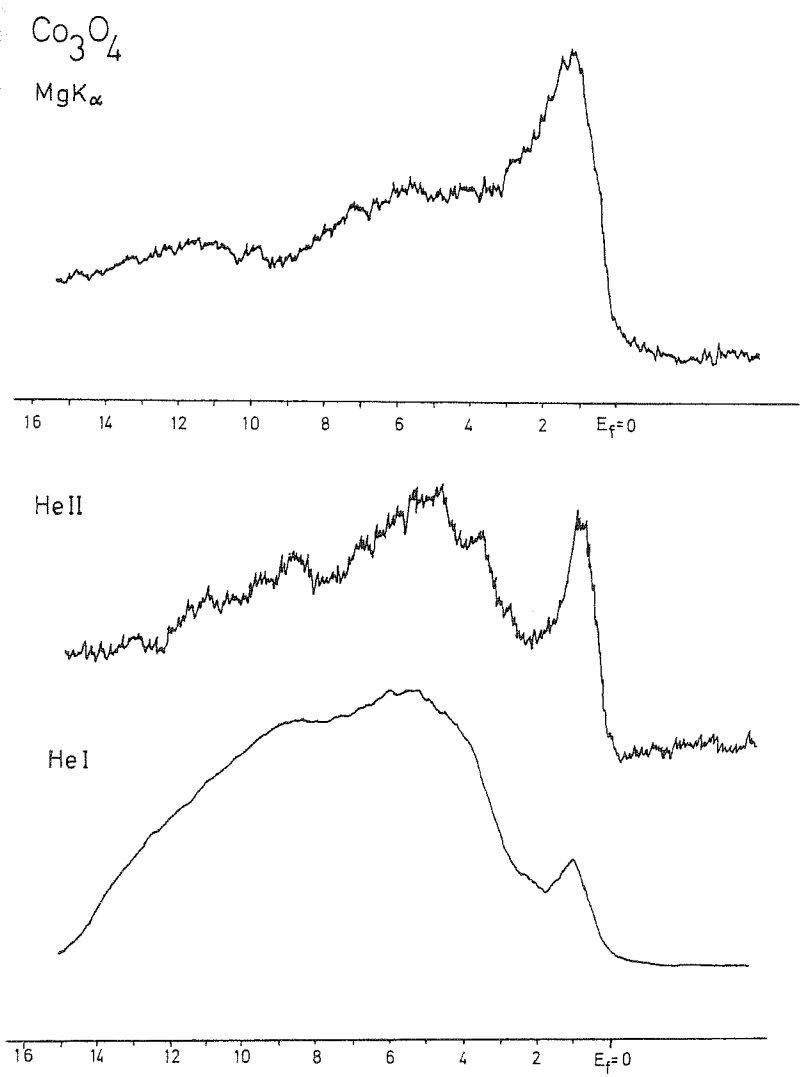


Abbildung 69 a: HeI, HeII, $MgK\alpha$-Spektren einer Co_3O_4-Probe

Heterogenite

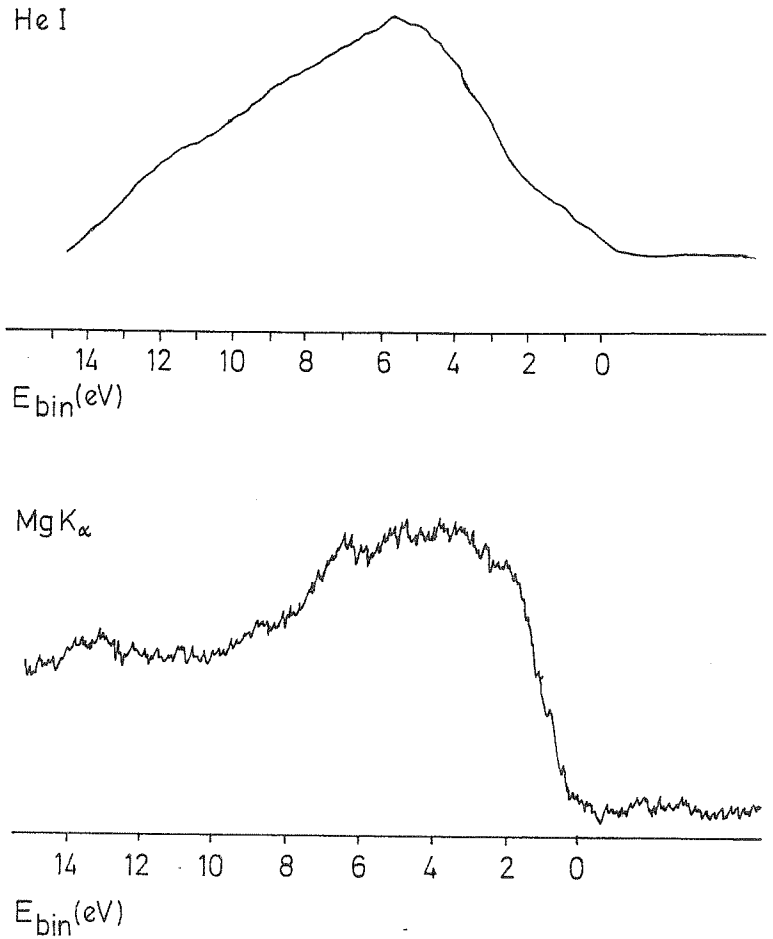


Abbildung 69 b: HeI und MgK$_\alpha$ -Spektrum einer Heterogenit-Probe

In Abbildung 70 sind die entsprechenden Resultate für CoO zusammengestellt. Auch hier werden die Literaturspektren reproduziert.
Bei einem Vergleich der beiden Abbildungen stellt man zunächst fest, daß sich die Emissionen charakterstisch unterscheiden. Bei CoO fällt die Intensität zu höheren Bindungsenergie relativ langsam ab, während bei Co_3O_4 ein singulärer Peak an der FERMIkante existiert, der nur von einer kleineren Intensität gefolgt wird. Diese Unterschiede bleiben auch in den niederenergetischen Spektren erhalten.

Gemeinsam ist beiden XPS-Spektren die nahezu fehlende Sauerstoffemission, die, wie bereits beim Adsorbat bemerkt, erst bei niederenergetischer Anregung deutlich hervortritt.
Bei beiden Oxiden beobachtet man bei größeren Bindungsenergien einen Peak schwächerer Intensität, der in beiden Fällen einem shake-up-Übergang zugeordnet wird. Diese Zuordnung stammt ursprünglich von EASTMAN /274/, der diesen Peak in der Reihe FeO, MnO und NiO fand. KIM hat später zur Begründung für NiO Clusterrechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse man anhand einer einfachen Modellvorstellung verstehen kann, die hier auf den Fall des Kobalts übertragen wird:
Man geht von einem Co^{III}-Ion, als Endzustand der Ionisation eines Co^{II}-Ions, aus und umgibt dieses Ion oktaedrisch mit sechs Sauerstoffionen. Dann bleiben am Zentralatom zwei d-, eine s- und drei p-Funktionen unbesetzt. Diese transformieren gruppentheoretisch in O_h wie t_{2g}, e_g, und a_{1g}. Die obersten besetzten Funktionen sind aber Co3d und O2p-Funktionen, die nach den gleichen irreduziblen Darstellungen transformieren, sodaß shake-up-Übergänge als Monopolübergänge möglich sind. Zusätzliche Belege für diese Zuordnung ergeben sich wiederum, wie beim Adsorbat aus den XPS-Spektren der inneren Elektronen (siehe Abbildung 71) und aus der Energieabhängigkeit im Valenzbandbereich,

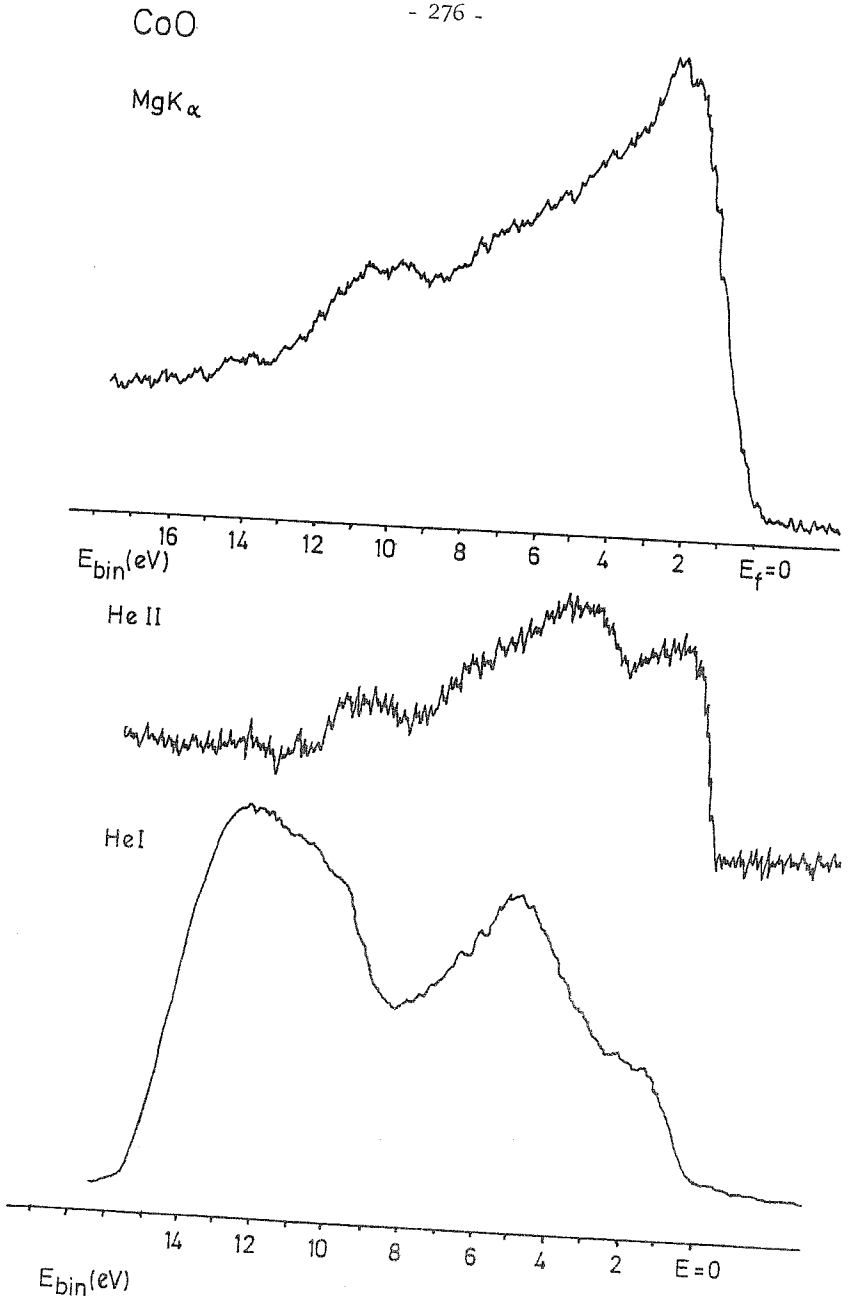


Abbildung 70: HeI, HeII, MgK α - Spektren einer CoO-Probe

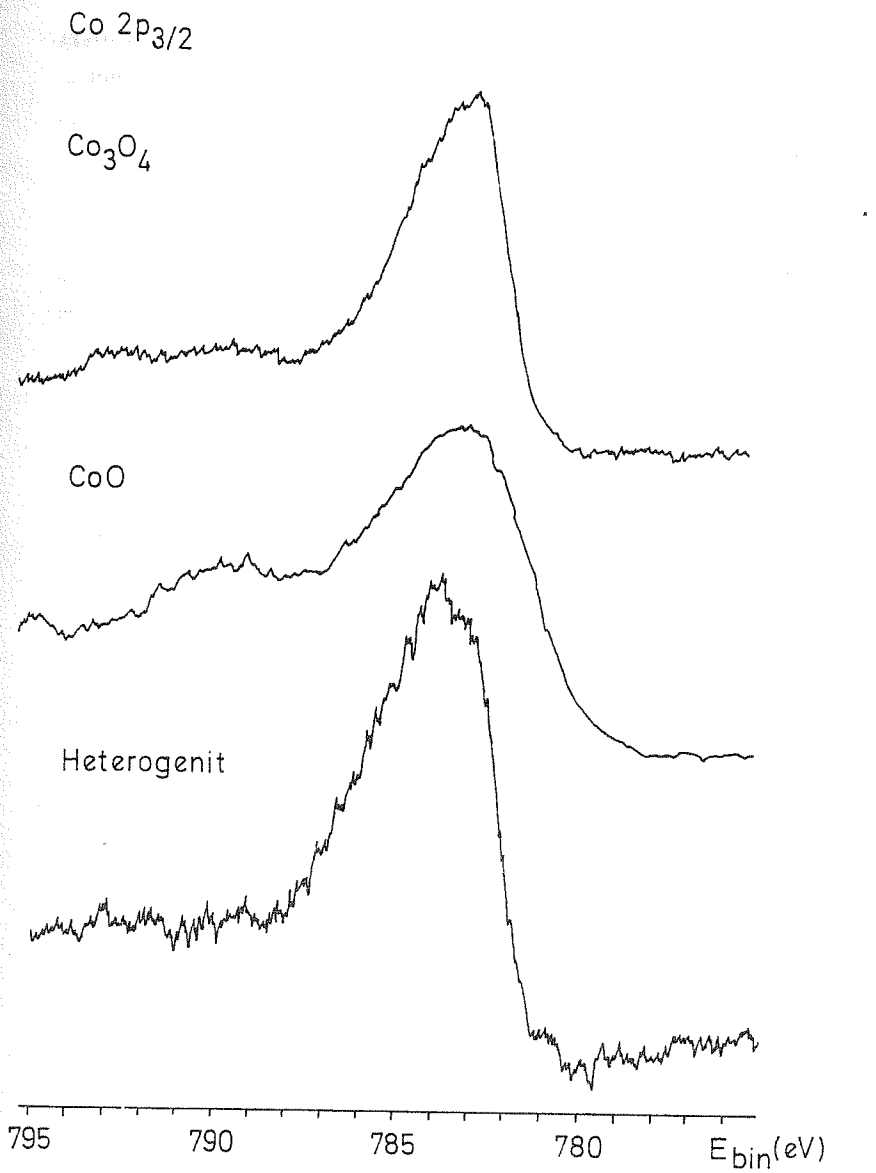


Abbildung 71: $Co2p_{3/2}$-Spektren von Co_3O_4, Coo und Heterogenite (MgK α)

die eine Intensitätsabnahme beim Übergang von XPS zu UPS dokumentiert. Allerdings erscheint mit der Intensitätsabnahme bei -8,4 eV ein neuer Peak in einer Intensitätsmulde des XPS-Valenzbandspektrums, der sich bisher nicht zuordnen läßt.

Der Bereich der d-Elektronen läßt sich sowohl für CoO als auch für Co_3O_4 gemäß dem theoretischen Teil der vorliegenden Arbeit im Sinne von ligandenfeldtheoretischen Überlegungen interpretieren, wobei die genaue Festlegung der chemischen Verschiebungen von Co^{II} und Co^{III} in Co_3O_4 nicht möglich ist.

Kritisch bezüglich einer Zuordnung ist lediglich der Sauerstoffbereich. Die angeprägteste Struktur im Sauerstoffbereich findet man im HeII-Spektrum, wobei im Vergleich der beiden Oxide weitgehende Übereinstimmung herrscht. Zusätzlich findet man nur bei Co_3O_4 eine Struktur an der niederenergetischen Flanke (3,7 eV), die möglicherweise auf die in Tetraederlücken des Spinells vorhandenen Co^{II}-Ionen (neben den Co^{III}-Ionen in Oktaederlücken) zurückzuführen ist. Im übrigen ist die Struktur der Sauerstoffemission wahrscheinlich nicht auf ein Spin-Orbit-Splitting der O^{2-} Ionen, die man mit 0,6 eV /39/ als viel zu klein erwartet, zurückzuführen, sondern vielmehr auf Ligandenfeldaufspaltungen durch die umgebenden Kobaltionen.

Die Spektren der inneren Schalen von CoO und Co_3O_4 unterscheiden sich beträchtlich. Während CoO ausgeprägte shake-up Sateliten im Bereich der Co2p-Emissionen zeigt, sind die entsprechenden Banden bei Co_3O_4 relativ wenig intensiv.

Die O1s Spektren (Abbildung 72) entsprechen denen von BRUNDLE und Mitarbeitern. Es finden sich Ausläufer bei niederen kinetischen Energien relativ zum Hauptpeak. Während jedoch diese Zusatzstrukturen beim CoO durch vorsichtiges Sputtern zu entfernen sind, gelingt dies bei Co_3O_4 nicht. Man sollte also annehmen, daß bei CoO adsorptiv gebundener Sauerstoff für die zusätzliche Struktur verantwortlich ist, während man bei Co_3O_4 zusätzlich auf verschiedene chemische Spezies schließen muß, wahrscheinlich hervorgerufen durch die unterschiedlichen Oxidationszahlen des Kobalts im Spinell.
Es ist aber auch nicht auszuschließen, ob es sich dabei nicht um shake-up-Strukturen handelt, da die Intensitätsverhältnisse nicht mit den aufgrund der Stöchiometrie zu erwartenden übereinstimmen. Andererseits sollte man annehmen, daß ein eventueller shake-up Satelit wie bei den Co2p-Linien etwa 5 eV von der Hauptlinie entfernt ist, was nicht der experimentellen Beobachtung entspricht.

III.6.1.5 Vergleich zwischen Adsorbat und Verbindung

Eine vergleichende Analyse der Photoemission von sauerstoffbelegten Kobaltoberflächen und entsprechenden Oxiden erweist sich als sinnvolle Zuordnungshilfe bei der Spektrendiskussion wie die folgenden Überlegungen zeigen werden:

Man findet, daß bei den gewählten experimentellen Randbedingungen also Raumtemperatur und UHV-Bedingungen, die Emission von CoO praktisch mit der Oberflächenemission identisch ist, daß dagegen Co_3O_4 nicht zu vergleichbaren Emissionen führt (vergleiche Abbildungen 64, 68, 70). Diese Aussage gilt nicht nur für den Bereich der Valenzzustände, sondern erweist sich auch als für den Bereich innerer Elektronen gültig, soweit die Betrachtung von shake-up-Strukturen betroffen ist.

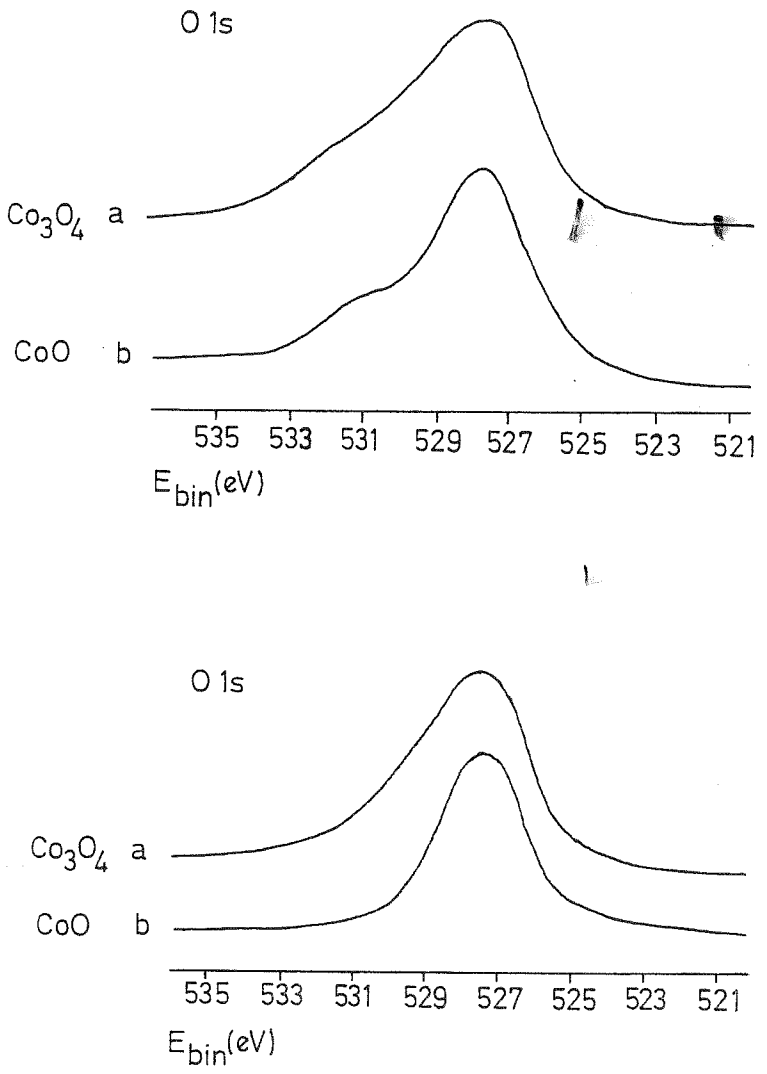


Abbildung 72: O1s-Spektren (MgKα) von CoO und Co_3O_4 in verschiedenen Präparationsstufen
a) unbehandelt, b) gesputtert

Berücksichtigt man das gesamte zur Verfügung stehende experimentelle Material, so kommt man für Adsorbat und Oxid zu folgender Zuordnung im Valenzbereich:

Adsorbat:	0,9 eV	Zustände die gegenüber Adsorption empfindlich sind
	1,5 - 3,8 eV	d-Band-Zustände
	4,5 - 6,7 eV	O2p-Zustände
	10,3 eV	shake-up-Zustände

Verbindungen:

CoO:	1,0 - 3,0 eV	d-Band-Zustände
	5,0 - 6,5 eV	O2p-Zustände
	10,5 eV	shake-up-Zustände
Co_3O_4:	1,1 eV	d-Band-Zustände Co^{III}
	3,7 eV	d-Band-Zustände Co^{II}
	5,2 - 6,6 eV	O2p-Zustände
	8,4 eV	O2p-Zustände
	11,0 eV	shake-up-Zustände

Die Emissionen bei niedrigerer Bindungsenergie müssen d-Bandemissionen zugeordnet werden, wobei die Verminderung der Zustandsdichte an der FERMIkante auch beim Oxid zu beobachten ist. Die Peaks zwischen 5 eV und 7 eV können nur den Sauerstoff 2p-Linien entsprechen, da diese Struktur in allen sauerstoffhaltigen (hier untersuchten und auch in der Literatur) Verbindungen auftaucht. Aus dem Vergleich mit den shake-up-Strukturen in inneren Schalen kann für den hochenergetischen Peak oberhalb von 10 eV auf einen shake-up-Übergang geschlossen werden.

Insgesamt wird man durch die große Ähnlichkeit zwischen Oxid und Adsorbat dazu genötigt, für den Adsorptionsmechanismus einen dissoziativen Prozeß anzunehmen, obwohl es wahrscheinlich ist, daß zu Beginn molekulare Adsorption stattfindet. Der experimentelle Befund, daß das Spektrum auch bei sehr hohen Belegungen nicht wesentlich verändert wird, obwohl dann die auftreffenden Gasmoleküle nicht mehr in direkten Kontakt mit der aktiven Oberfläche kommen, scheint entweder auf einen außerordentlich frühzeitig stattfindenden Dissoziationsprozess oder darauf hinzudeuten, daß sich molekularer und atomarer (ionischer) Sauerstoff hinsichtlich ihrer Valenzelektronenemissionen nicht wesentlich unterscheiden. Das Auftreten einer Schulter im O1s-Spektrum bei ungeätztem Oxid, die vermutlich auf molekular adsorbierten Sauerstoff hinweist, gibt einen Anhaltspunkt für die relative Lage der beiden Spezies. Da man allerdings im Adsorbatsystem eine solche Struktur nicht eindeutig findet, kann im Rahmen dieser Messungen keine eindeutige mechanistische Aussage gemacht werden.
Abschließend erscheint es in diesem Zusammenhang interessant zu sein, daß das oben skizzierte Zuordnungsmuster, daß sich auf die betrachteten geordneten Strukturen zwanglos anwenden läßt, bei ungeordneten Substanzen in dieser Klarheit nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Dies läßt sich aus Abbildung 69 b anhand eines Spektrums von Heterogenit zeigen, wo man keine eindeutig identifizierbare d-Band-Struktur findet und der Sauerstoffbereich so diffus wird, daß auch hier keine genaue Struktur mehr identifiziert werden kann.
Diese Beobachtung spricht für den hohen Ordnungsgrad des Adsorbatsystems.

Ich danke Herrn Professor Dr. P NEY vom Mineralogischen Institut der Universität Köln für das Überlassen einer Heterogenit-Probe.

III.6.2 Das System Kobalt/Kohlenmonoxid

Im Gegensatz zu der dissoziativen Bindung im Sauerstoffadsorbat, wird allgemein für den Endzustand der Adsorption von Kohlenmonoxid auf Übergangsmetallflächen bei Raumtemperatur eine molekulare Adsorption angenommen.
Insofern stellt also ein CO-Übergangsmetallsystem im Sinne des vielfach erwähnten Vergleichs einen besonders interessanten Antipoden zu den Sauerstoffsystemen dar.

III.6.2.1 Die Adsorbatemission

Der Kobalteinkristall wurde nach Präparation in der geschilderten Art mit unterschiedlichen Mengen von hochreinem Kohlenmonoxid belegt. Abbildung 73 zeigt eine Serie von HeI-Spektren, die bei verschiedenen CO-Drücken erhalten wurde. Genau wie im Sauerstoffsystem wird die Zustandsdichte an der FERMIkante durch die Adsorption stark reduziert, wenn die Bedeckung größer als 1 L wird.

Wie bei der Sauerstoffadsorption findet man bei niedrigsten Bindungsenergien eine d-Band-Emission, die allerdings im Gegensatz zu Sauerstoff von einem tiefen Minimum bei 5 eV gefolgt wird. Zwischen 7 eV und 12 eV werden zwei Maxima aufgelöst, deren höchste Intensität bei 8 eV liegt. Diese grobe Struktur wird auch bei größeren Drücken beibehalten.
Die Analyse mittels des Differenzspektrums (siehe Abbildung 74), das genauso erzeugt wurde wie im Falle der Sauerstoffadsorption, unterstreicht die angesprochenen spektralen Charakteristika und zeigt, wie bei Sauerstoffbelegung, eine ausgeprägte Antiresonanz an der FERMIkante. Diese Antiresonanz wurde auch für entsprechende andere Systeme wie Nickel/CO /7/ und Eisen/CO /13/ gefunden.

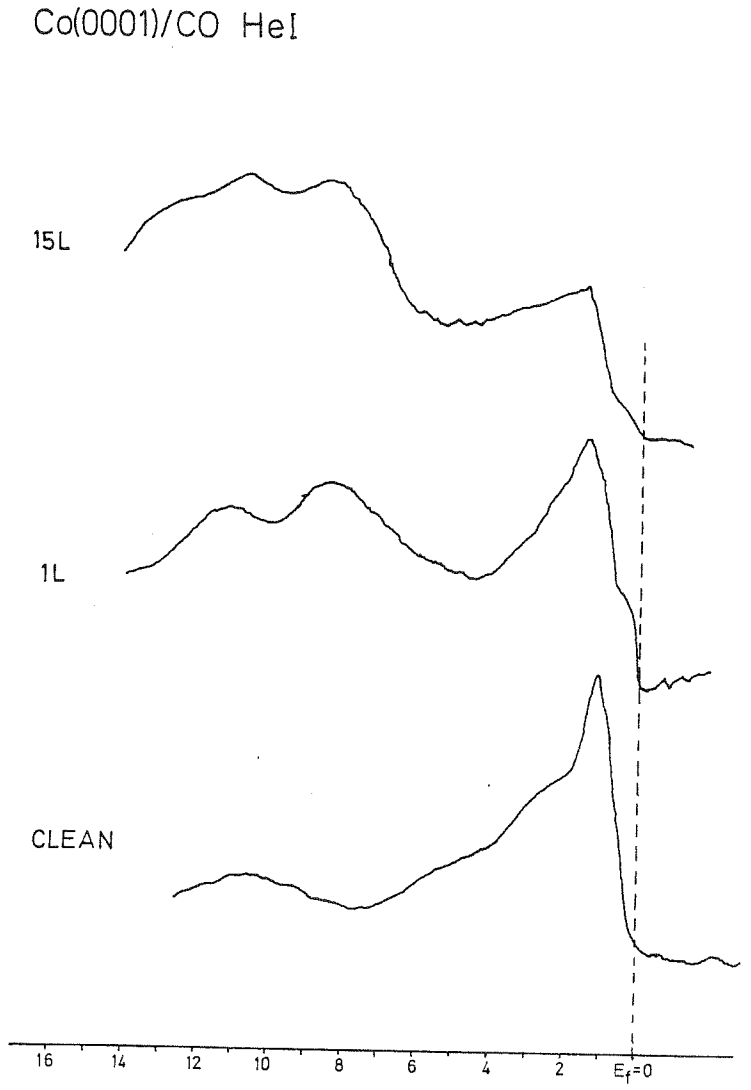


Abbildung 73: HeI-Spektren einer CO-belegten Co(0001)-Oberfläche

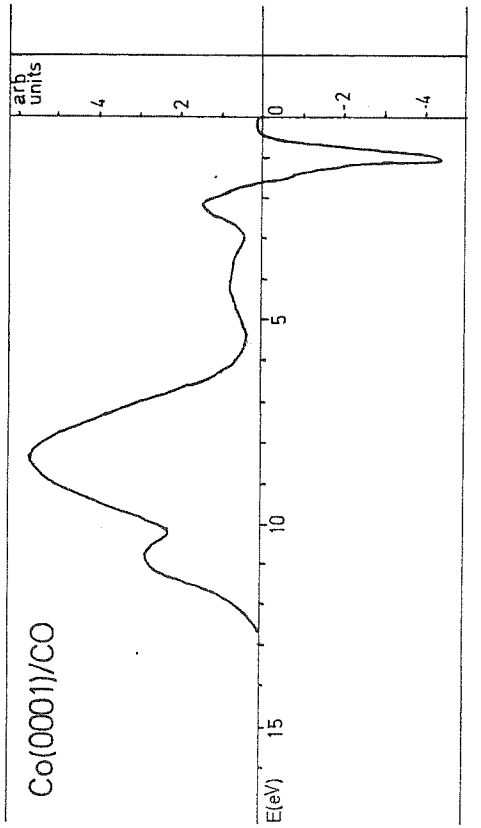


Abbildung 74: Differenzspektrum von CO-belegter (1 L) und "sauberer" Co(0001)-Oberfläche

Als interessant erweist sich eine Betrachtung der Intensitätsverhältnisse. Der Peak bei höchster Bindungsenergie ist schmaler und kleiner als der bei 8 eV.
Beide Maxima müssen Orbitalen der CO-Einheit zugeschrieben werden. In der ersten Adsorptionsstudie dieser Art ordneten EASTMAN und CASHION /26/ bei der Untersuchung von Kohlenmonoxid/Nickel-Systemen einen Peak der 5σ und den anderen der 1π-Ionisation zu, ohne jedoch den 4σ Peak in Betracht zu ziehen. GUSTAFFSON und Mitarbeiter /281/ zeigten etwas später, daß diese Interpretation falsch sein mußte, da keine weitere Emission in einem in Frage kommenden Energiebereich zu finden war, der dem 4σ-Orbital hätte zugeordnet werden können. Seither gilt als sicher, daß unter der niederenergetischen CO-Bande sowohl das 1π als auch das 5σ Orbital liegen, während der zweite Peak dem 4σ Orbital zugeordnet werden muß. PAGE und Mitarbeiter /24/ stellten sorgfältige HeII-Untersuchungen im Bereich der CO-Orbitale für das Nickel-Kohlenmonoxid-System an und stellten fest, daß bei Änderung der Anregungsenergie in der niederenergetischen Bande eine Schulter erscheint, die die Überlagerung zweier Banden als wahrscheinlich erscheinen läßt.

Die Reihenfolge der Peaks ist seither Gegenstand einer Reihe vorwiegend theoretischer, in jüngster Zeit aber auch experimenteller Arbeiten, bei denen man sich insbesondere der Aufnahme der Winkel- und Energieabhängigkeit bedient /281-285/. Diese Messungen haben zusammen mit der DAVENPORT'schen Theorie /286,287/ der winkelabhängigen Photoemission anhand der Winkelabhängigkeit der Intensität des gut identifizierbaren 4σ-Orbitals gezeigt, daß CO auf Nickel mit größter Wahrscheinlichkeit senkrecht zur Oberfläche steht. Die Bindung wird über das Kohlenstoffatom geknüpft, welches der Oberfläche benachbart sein muß.

Vom Standpunkt der Theorie hat man sich im wesentlichen mittels des X_α-SW-Verfahrens oder BLYHOLDER /209/ in einer Arbeit über CO/Nickel mittels CNDO einer Zuordnung der Banden zugewendet. Beide Verfahren liefern unterschiedliche Zuordnungen, wobei diejenige des CNDO-Verfahrens durch eine ab-initio-Rechnung /179/ einer Modellverbindung NiCO gestützt wird, wie bereits im theoretischen Teil gezeigt. Zieht man die in Kapitel II.7 ausgeführten Überlegungen zur Änderung der Intensitätsverhältnisse bei freiem und komplexiertem Kohlenmonoxid in diese Diskussion ein, so erwartet man ein Absinken der 5σ-Intensität und eine entsprechende Erhöhung der 4σ-Intensität beim Übergang von HeI zu HeII auch für das Adsorbat. Bei CO auf Nickel bestätigen die Spektren von PAGE und Mitarbeitern /24/ diese Überlegungen insofern, als die niederenergetische Bande des CO's im Adsorbat durch die Abnahme der 5σ-Intensität eine Schulter aufweist, die bei einem Intensitätsverhältnis von ungefähr 1 : 1,4 nicht zu erkennen war.
In Anbetracht dieser Analyse war es unbedingt notwendig, auch für das System Kobalt/CO energieabhängige Messungen vorzunehmen, um einer Zuordnung näher zu kommen.
Das HeII-Spektrum zeigt die schon bei Nickel gefundene Schulter, die im HeI-Spektrum nicht auszumachen war (siehe Abbildung 75). Um die vollkommene Analogie zum Nickel/CO-System aufzuzeigen, wurden in Tabelle 34 die Intensitätsverhältnisse für Nickel/CO dem Spektrum von PAGE et al. entnommen und mit den Verhältnissen beim hier untersuchten System verglichen.

	PAGE /111/ et al.	diese Arbeit Co(0001)
5σ	1,0	1,0
1π	2,5	2,2
4σ	1,5	1,6

Tabelle 34

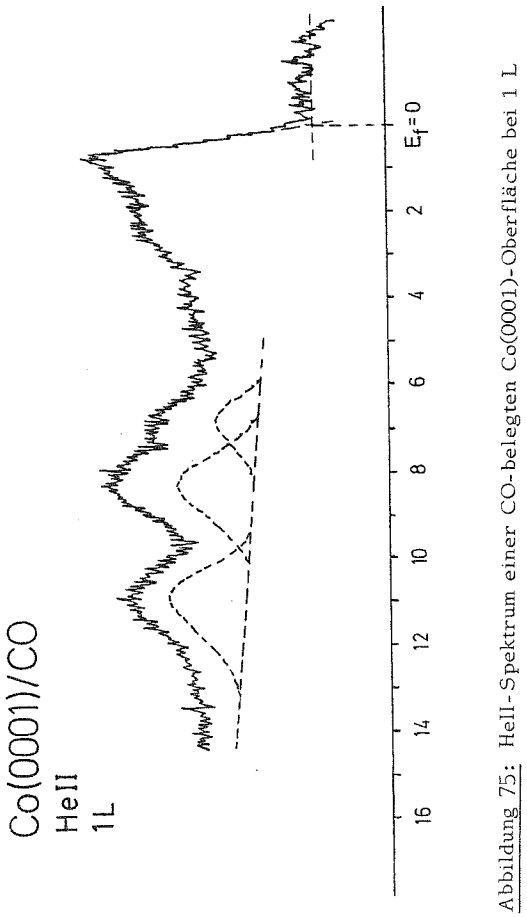


Abbildung 75: HeII-Spektrum einer CO-belegten Co(0001)-Oberfläche bei 1 L

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß der erste Peak dem 5σ -Orbital zugeordnet werden muß, während der zweite Eigenschaften des 1π Orbitals besitzt. Damit ergibt sich die Orbitalreihenfolge:

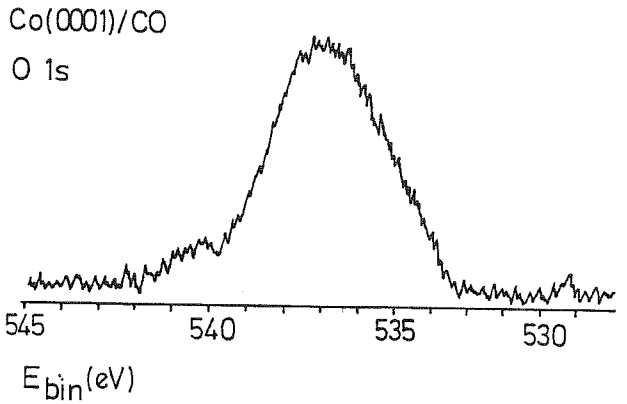
$$5\sigma \geq 1\pi > 4\sigma \gg 3\sigma$$

Die XPS-Valenzbandspektren des Adsorbatsystems zeigen, wie im Fall des Sauerstoffsystems, nur geringe Intensitäten im Bereich der CO-Zustände, die sich kaum zuordnen lassen.

Die Spektren der inneren Zustände (siehe Abbildung 76) zeigen ähnlich wie bei Co_3O_4 nur schwache shake-up-Strukturen im Co2p-Bereich und sind nur geringfügig gegenüber dem freien Metall verschoben. O1s und C1s Peaks lassen keine eindeutigen Aussagen über verschiedene chemische CO-Spezies an der Oberfläche zu. Man stellt allerdings fest, daß sie mit wachsender Belegung breiter werden, was im Trend mit den Beobachtungen von YATES und Mitarbeitern /4,8/ an Nickel und Wolfram übereinstimmt.

Da die Spektren der inneren Zustände selbst keinen genauen Anhaltspunkt für die Anzahl der unter der Bande befindlichen Komponenten gab, wurde auf eine Analyse verzichtet. Es ist aber anzunehmen, daß die Bande aus mindestens zwei Komponenten besteht, da sie breiter ist, als man bei einer einzigen Komponente erwartet.

Da die Bandenflanke bei höherer Bindungsenergie im wesentlichen von höheren Belegungen beeinfluß wird, könnte man vermuten, daß sich der Anteil an locker gebundenem β-CO verstärkt und daß diese Spezies zusätzlich zum fest adsorbierten Sauerstoff den Hauptbeitrag zu einer Verbreiterung der Bande liefert.



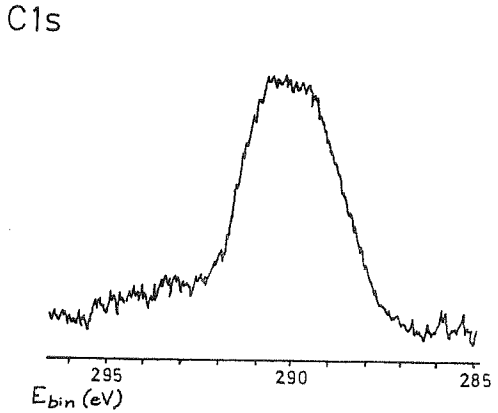


Abbildung 76: a) MgKα -Spektren von Co(0001)/CO des C1s und O1s-Bereichs

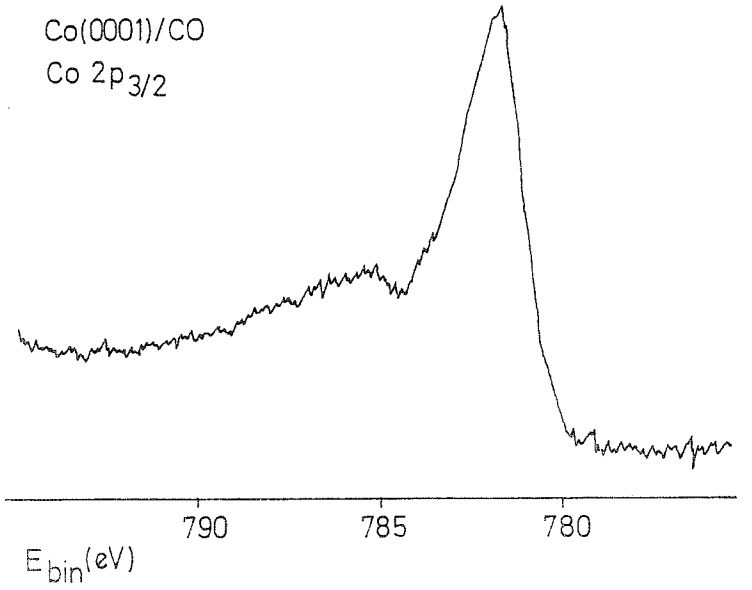


Abbildung 76 b: MgKα -Spektren von Co(0001) CO des $Co2p_{3/2}$-Bereiches

III.6.2.2 Das Verbindungssystem

Die Karbonylverbindungen sind hier besonders gut geeignete Vergleichsverbindungen, weil sie die CO-Einheit in einer Form enthalten, die noch Charakteristika des freien Moleküls trägt. Daher sind diese Verbindungen auch in der Regel gegen einen Zerfall in Metall und Kohlenmonoxid relativ empfindlich. Sofern sie sich allerdings verdampfen lassen, liegen sie als Moleküle im Gas vor und kondensieren auch in Form von Molekülkristallen.

III.6.2.2.1 Präparation der Verbindung

Als einfachster Vertreter der neutralen Kobaltkarbonyle wurde das Di-kobalt-octa-karbonyl untersucht.
Die Verbindung wurde durch Sublimation über P_4O_{10} von den beim käuflichen Produkt (FLUKA) vorhandenen Beimischungen von Wasser (um die Entzündlichkeit der Substanz zu senken) befreit und unter Stickstoff in einem Schlenkrohr aufbewahrt. Zur Präparation wurde eine Menge von ca. 100 mg der Substanz in die Ausfräsung eines Probenträgers gebracht und mit einem Edelstahlstempel leicht angepreßt.
Dazu muß bemerkt werden, daß die Wahl des Probenträgermaterials sehr kritisch ist. Sowohl Gold- als auch Kupferprobenträger katalysieren offenbar die Zersetzung der Substanz, sodaß beide Materialien nicht benutzt werden konnten. Bewährt hat sich dagegen Edelstahl, auf dem die Substanz bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff gut zu halten war. Wegen des relativ hohen Dampfdrucks der Substanz konnte jedoch nur ein Rezipientenvakuum von kaum unter 10^{-8} Torr erreicht werden. Andererseits war es möglich, durch kurzzeitiges Erhöhen der

Temperatur die Probenoberfläche zu reinigen, sofern keine Zersetzung eintrat. Auf diese Weise wurden alle Spektren von Karbonylverbindungen aufgenommen.

III.6.2.2.2 Photoemission von Dikobaltoctakarbonyl

Vom präparationstechnischen Standpunkt ist das Octakarbonyl im Vergleich zu den weiter hinten diskutierten Verbindungen die problematischste Verbindung. Sie zersetzt sich nach Einbringen in das UHV-System innerhalb von 10 Minuten soweit, daß der Anteil an unzersetztem Material innerhalb der Elektronenausdringtiefe sehr klein wird. Die Zersetzungsgeschwindigkeit hängt dabei auch von der eingestrahlten Energie ab und es scheint so zu sein, daß die Substanz unter Röntgenstrahlung besonders instabil ist, sodaß für die Aufnahme eines XPS-Spektrums maximal 5 Minuten zur Verfügung stehen. Um möglichst lange Meßzeiten zu garantieren, wurde bei sehr kleinen Photoströmen, d.h. niedrigen Röntgenröhrenspannungen und -strömen gemessen.
Vor der eigentlichen Messung wurde anhand der Kohlenstoff- und/oder Sauerstofflinien (diese sind die intensivsten des Spektrums) die Aufladung der Probe durch Aufnahme der Rotationsabhängigkeit der Linienlage an drei Punkten /257/260/ bestimmt (1 Min pro Spektrum). Eine unbehandelte Karbonylprobe zeigte einen Peak, der auf Kohlenwasserstoffverunreinigung zurückzuführen ist, bei 285,1 eV, was im Bereich von 0,3 eV mit der für den "Öl-Standard" angenommenen Wert übereinstimmt, sodaß also beide Methoden zur Bestimmung der Probenaufladung zum gleichen Ergebnis führten.

In Abbildung 77 sind die HeI und XPS-Ergebnisse für das Valenzband zusammengestellt. Man findet die Beobachtung, die schon beim Adsorbat

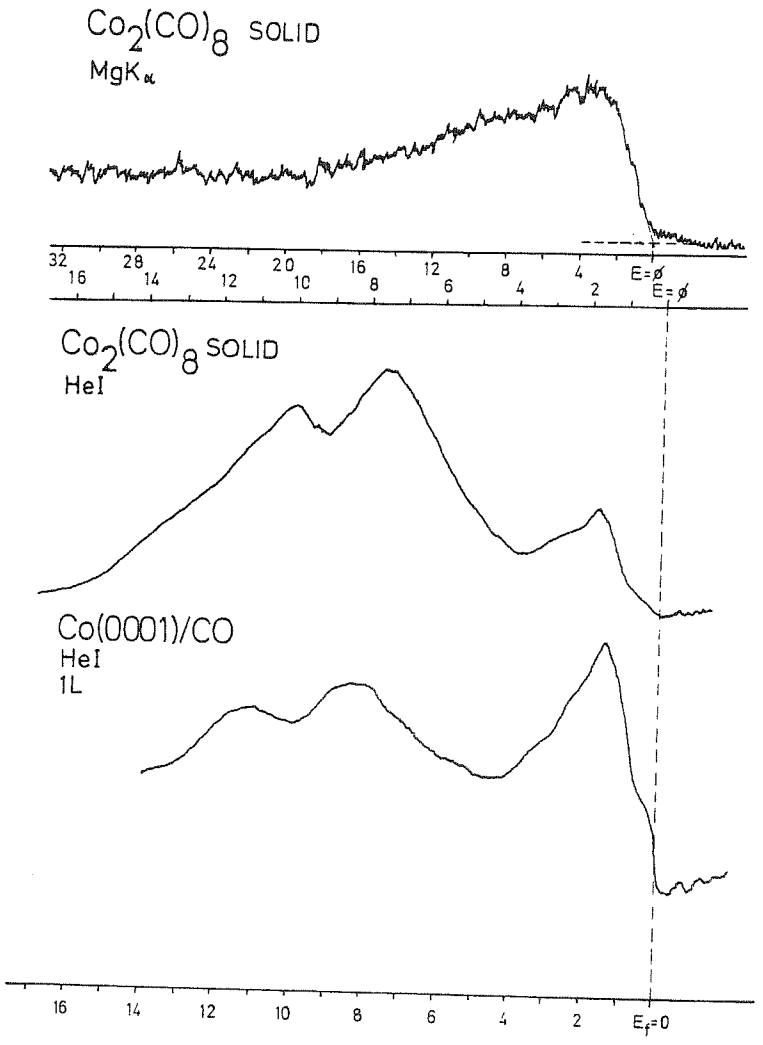


Abbildung 77: HeI und MgKα -Spektren des Valenzelektronenbereiches von $Co_2(CO)_8$ (Vergleichsweise wird das entsprechende Adsorbatspektrum abgebildet)

gemacht wurde bestätigt, daß nämlich im ESCA-Spektrum praktisch keine CO-Emissionen aufgelöst werden, wohingegen man im HeI-Spektrum deutlich ausgeprägte Peaks findet. Das HeII-Spektrum (Abbildung 78) zeigt keine Schulter im Falle der Bande kleineren Ionisierungspotentials, obwohl die beiden im HeI-Spektrum gezeigten Banden deutlich zu erkennen sind. Ein Effekt, wie er beim Adsorbat beobachtet wurde, nämlich, daß sich an der niederenergetischen Bande eine Schulter zeigt, findet sich bei der Karbonylverbindung nicht.
Vergleicht man die Valenzbandspektren mit den durchgeführten Rechnungen, ist bei der Verbindung eine so deutliche Trennung der 5σ , 1π und 4σ Bereiche nicht zu erwarten, da in der niederen Symmetrie des Komplexes eine relativ starke Vermischung gerade der 5σ und 1π Bereiche eintritt. Ganz eindeutig ergibt aber auch die Rechnung, wie das Experiment zwei separierte Bereiche, dessen niederenergetischer Teil den Metallzuständen zuzuordnen ist, während der höherenergetische den Liganden zukommt. Diese experimentelle Beobachtung steht in vollem Einklang mit den Photoelektronenspektren ein- und zweikerniger Komplexe im Gaszustand. Die Kondensation führt also nicht zu drastischen Änderungen des Spektrums, sondern nur zu graduellen Effekten, die in einem der nächsten Abschnitte im Zusammenhang mit den übrigen vermessenen Karbonylverbindungen noch diskutiert werden.

Die Spektren der inneren Zustände (siehe Abbildung 79) weisen einige Charakteristika auf, die im Sinne der im theoretischen Teil erläuterten Rechnungen untersucht werden können.
Von besonderem Interesse sind die C1s-Spektren. Sie bestehen aus relativ breiten Banden, die jeweils durch Akkumulation von drei Spektren erhalten wurden. Sie lassen sich, wie man schon per Augenschein feststellt in drei Komponenten zerlegen, wobei die einzelnen Linien im Intensitätsverhältnis 1:2:1 stehen. Diese Intensitätsver-

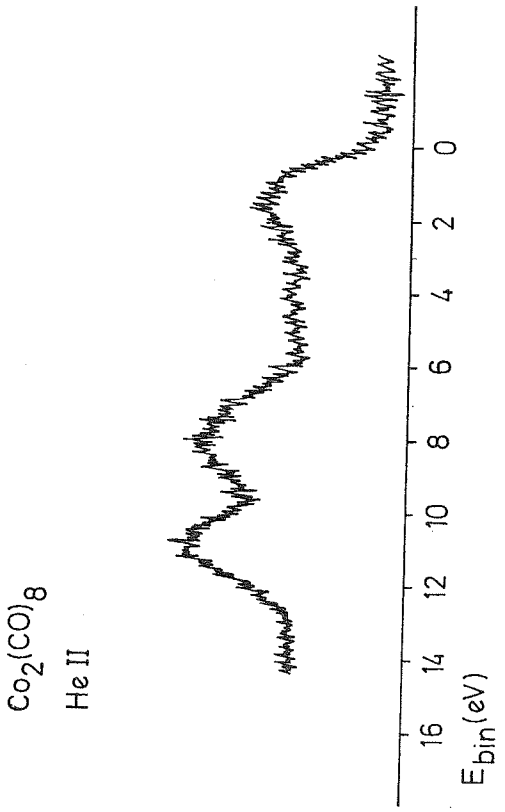


Abbildung 78: HeII-Spektrum von $Co_2(CO)_8$

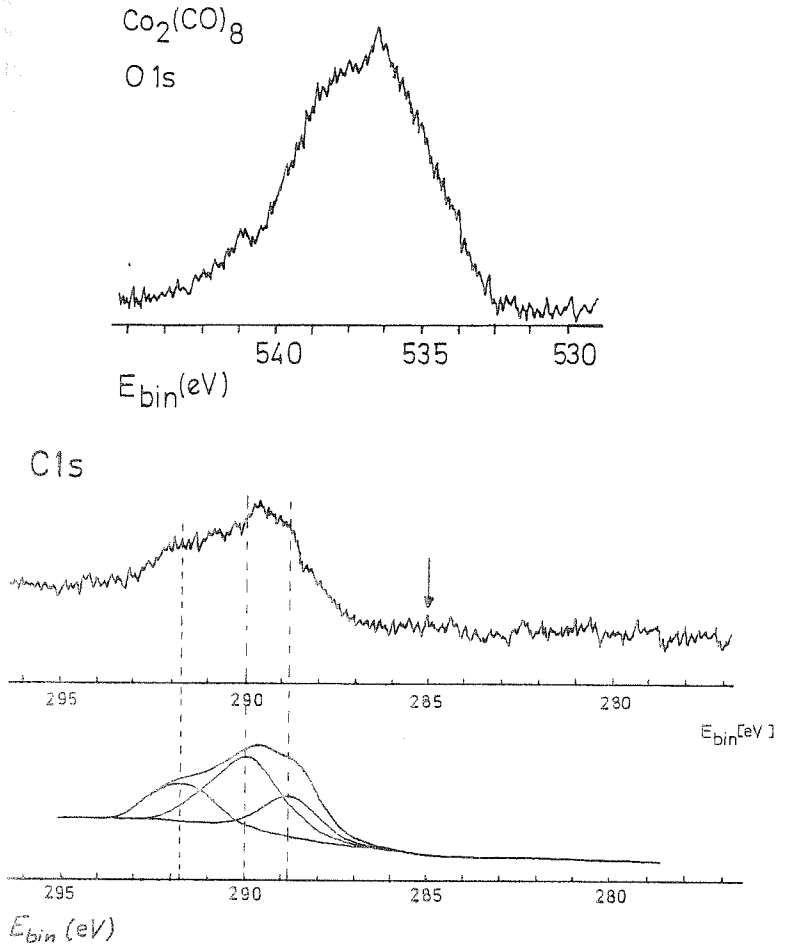


Abbildung 79 a: $MgK\alpha$ -Spektren des C1s und O1s-Bereiches von $Co_2(CO)_8$

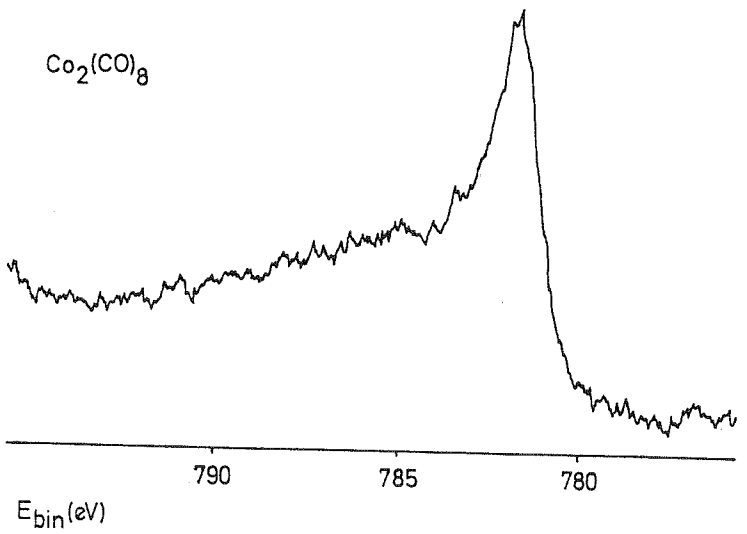


Abbildung 79 b): MgKα -Spektren des $Co2p_{3/2}$-Bereiches von $Co_2(CO)_8$

verhältnisse stehen zwar im Einklang mit den berechneten Ladungsdichten, es ist aber nicht auszuschließen, daß der letzte Peak bei höchster Bindungsenergie und ein Teil der Intensität des mittleren Peaks von shake-up-Übergängen stammt.

Die Sauerstoff 1s-Zustände zeigen die beim Kohlenstoff beobachtete große Halbwertsbreite nicht, sodaß eine Entfaltung hier nicht sinnvoll erscheint.

Die gemittelten Linienlagen des Octa-Karbonyls stimmt im übrigen mit den Linienlagen überein, die man bei einkernigen Karbonylverbindungen findet. Die bei Zersetzung der Komplexe auftretende Bande liegt bei deutlich höheren Bindungsenergien und könnte ebentuell auf okkludiertes CO zurückzuführen sein.

Die Co2p-Spektren liegen gegenüber dem reinen Metall zu etwas höheren Bindungsenergien verschoben, was wohl auf die schwache positive Ladung am Metallatom zurückzuführen sein sollte, obwohl, wie in Kapitel II.5.1 gezeigt, unter Umständen Relaxationseffekte die chemische Verschiebung bestimmen können. Ausgeprägte shake-up-Strukturen finden sich nicht wie beim Adsorbat.

An dieser Stelle sei bemerkt, daß eine experimentelle Untersuchung von $Co_4(CO)_{12}$ und $Co_6(CO)_{12}$ nicht erfolgte, weil die Substanzen nicht zur Verfügung standen. (Sie sind nicht kommerziell erhältlich)

III.6.2.3 Vergleich zwischen Kohlenmonoxid-adsorbat und Karbonylverbindung

Wie im Fall der Oxide, so zeigen sich auch hier auffallende Ähnlichkeiten, die zeigen, daß die Bindungsverhältnisse in Karbonylen und CO-Adsorbaten durchaus auf einer gemeinsamen Basis diskutiert werden können.

Wie bei den Sauerstoffadsorbaten kommt man unter Einbeziehung aller Informationen zu folgender Zuordnung:

Adsorbat:

0,9 eV Gegen Adsorption empfindliche Zustandsdichte
1,5 - 4,0 eV d-Band-Zustände
6,9 - 8,1 eV Kohlenmonoxid-Zustände 5σ , 1π
11,1 eV Kohlenmonoxid-Zustand
13,2 eV Satellit-Struktur

Verbindung:

1,8 eV d-Orbitale
6,5 -10,8 eV Kohlenmonoxid-Zustände, 5σ , 1π , 4σ

Besonderes Interesse beim Vergleich Adsorbat-Verbindung, verdienen die dem CO zuzuordnenden Peaks.
Die theoretischen Rechnungen zeigen für die CO-Zustände ein Absinken der Orbitalenergie um ca. 5 eV von 14 eV auf 19 eV.

Andererseits liegen die gemessenen Ionisationspotentiale von gasförmigen und festen Verbindungen bei ca. 13 eV, wobei dieser Wert nur um 1 eV oder weniger vom Ionisationspotential des freien Moleküls abweicht. Die Differenz von ca. 5 eV sollte daher auf Mehrteilcheneffekte zurückzuführen sein, wobei die Relaxation die wesentliche Rolle spielen dürfte. Die Metallelektronen scheinen dagegen beim Vergleich zwischen Theorie und Experiment eine weniger starke Relaxation zu zeigen, da die berechnete Energie weniger von der experimentellen abweicht, als die der Ligandenzustände. Besonders bemerkenswert ist beim Vergleich der Verbindungsspektren mit den Adsorbatspektren, daß die CO-Zustände in beiden Systemen, berücksichtigt

man die Austrittsarbeit, nahezu gleiche Werte haben. Dies bedeutet im Sinne der Relaxation, daß 80 - 90 % des Effektes bereits durch die Koordination an ein oder zwei Metallatome erfaßt wird.

Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, kommt es bei der Kondensation von gasförmigen Karbonylen zu einer Verkleinerung der Ionisierungspotentiale von Metall und Ligandzuständen. Diese Verschiebungen werden durch unterschiedliche intermolekulare Relaxation hervorgerufen, was dadurch bedingt wird, daß aufgrund der geometrischen Anordnung im Kristall die Moleküle untereinander in direktem Kontakt stehen.

Die Beobachtung größerer Energiedifferenzen zwischen Metall- und Ligandenzuständen im Adsorbat als im Komplex könnte auf unterschiedliche Relaxationsbeteiligung von wenigen Metallatomen bzw. einer gesamten Metalloberfläche zurückzuführen sein.
Dies muß jedoch nicht der Fall sein, da der Abstand zwischen CO und Metallzuständen im Einteilchenbild der CNDO-Rechnung von der Clustergröße abhängig ist.

Die inneren Zustandsspektren zeigen bezüglich der Metallemissionen Co2p keine markanten Unterschiede, die Kohlenstoffspektren sind jedoch in den Karbonylen deutlich stärker strukturiert als in den Adsorbaten, obwohl man davon ausgehen muß, daß auch an der Oberfläche überbrückte und unüberbrückte Strukturen vorliegen. Auch die Rechnungen zeigen Unterschiede für terminale und überbrückende Liganden in allen Systemen, also auch an der Oberfläche. Es zeigt sich aber der Trend, daß mit steigender Clustergröße die entsprechenden Ladungsdichtedifferenzen kleiner werden. Diese Aussage steht bezüglich der zuletzt angesprochenen Beobachtung in vollem Einklang mit den experimentell gefundenen Resultaten.

III.7 Vergleich gasförmiger und fester Carbonylverbindungen /289/

Um die im vorigen Kapitel angesprochenen intermolekularen Relaxationseffekte und die Größe der durch Überführung in den Festlörper hervorgerufene Austrittsarbeit näher zu untersuchen, wurden die HeI-Spektren von kondensierten Karbonylen mit den bereits bekannten Spektren der entsprechenden gasförmigen Verbindung verglichen.

III.7.1 $Cr(CO)_6$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe_3(CO)_{12}$

Die Präparation erfolgte wie im vorigen Abschnitt berichtet. Abbildung 80 zeigt das HeI-Spektrum der kondensierten Verbindungen. Die Energieskala wurde durch RDOLP-Messungen geeicht und man erkennt zum Spektrum der gasförmigen Verbindung eine Verschiebung zu niederen Energien. Diese Energieverschiebung ist darauf zurückzuführen, daß das Molekül in einen Kristallverband eingebracht wird. Dadurch werden bei der Ionisation intermolekulare Relaxationen möglich, die wie schon bei anderen Systemen gezeigt /288/ zur Erniedrigung der Bindungsenergien führt.

Subst.	Gas	Fest
$Cr(CO)_6$	8.0	6,0
$Mn_2(CO)_{10}$	8,4	5,8 - 7,2

Tabelle 35

Im übrigen lassen sich die wesentlichen Merkmale des Gasspektrums erkennen. Im besonderen bei $Cr(CO)_6$ bleibt die Separation des t_{1u} peaks deutlich erhalten. Die internen Abstände zwischen Metall- und Ligandenemissionen werden durch die Kondensation nicht verändert.

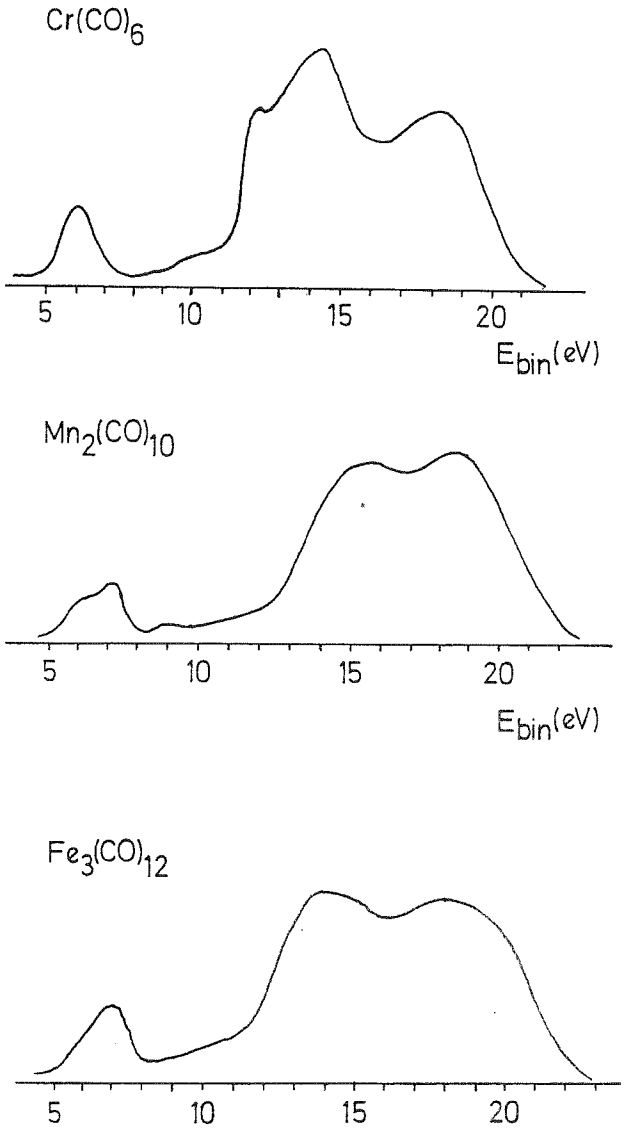


Abbildung 80: HeI-Spektren kondensierter Karbonyle

IV. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit geht konzeptionell davon aus, Bindungsverhältnisse in Molekülen mit denen in Adsorbatphasen, und speziell an Festkörperoberflächen, zu vergleichen. Dabei muß der Vergleich sowohl vom experimentellen, als auch vom theoretischen Standpunkt aus erfolgen, da die heute bekannten Bindungskonzepte in der Regel Größen wie Ladungsdichte oder Bindungsordnung diskutieren, die ihrerseits keine Observablen im strengen Sinne darstellen, sondern nur über - im seltensten Fall - lineare Zusammenhänge mit solchen verknüpft werden können.
Von diesem übergeordneten Standpunkt aus gliedert sich die Arbeit in zwei größere Teilbereiche.
Der erste Teil umfaßt zusammen mit einer detaillierten Untersuchung der heute gebräuchlichen Verfahren eine theoretische Analyse des Problemkreises, wobei anhand zweier exemplarischer Verbindungsklassen - Karbonyle und Oxide - mögliche Zusammenhänge zwischen Verbindungs- und Adsorbatsystemen - O_2 oder CO auf Übergangsmetallen - aufgezeigt werden.
Der zweite Teil beschäftigt sich mit einer photoelektronenspektroskopischen Studie der oben angesprochenen Fragestellung an einigen handhabbaren Beispielen, die im theoretischen Teil behandelt wurden.

Zu Teil A

Im ersten Teil wird ein semiempirisches CNDO-Formalismus eingeführt, der es gestattet, Übergangsmetalle bei der Berechnung von Molekülen zu berücksichtigen. Dies gelingt durch eine gruppentheoretisch plausible Entkopplung der SLATER-Orbitalexponenten, die nicht zur

gleichen Nebenquantenzahl eines Atoms gehören. Durch dieses Vorgehen wird die notwendige Invarianz der Rechnung gegenüber lokaler Koordinatentransformation nicht aufgehoben, sondern bleibt erfüllt.
Es erweist sich bereits bei der Parametrisierung des Verfahrens als sinnvoll, nicht nur, wie bereits in der Literatur diskutiert, den d-Orbitalsatz von einem zusammengefaßtes sp-Satz zu separieren, sondern vielmehr letzteren auch zu entkoppeln. Erst diese Verallgemeinerung des Verfahrens führt zu sinnvollen atomaren Gesamtelektrondendichten am metallischen Zentrum in Karbonylkomplexen. Das Verfahren wird im Anschluß an die Parametrisierung auf eine Reihe ein- und mehrkerniger Komplexe angewendet. Die Untersuchung der Wellenfunktionen ergibt eine eindeutige Bestätigung des CHATT-DEWAR-DUNCANSON-Modells, also einer σ -Donor- π -Akzeptorwirkung des Liganden, wobei sich jedoch herausstellt, daß bisher der Einfluß der unbesetzten p-Orbitale weitgehend unterschätzt wurde.
Anhand der Rechnungen lassen sich die bereits teilweise vermessenen Photoelektronenspektren (gasförmig) der Karbonyle und nitrosylsubstituierten Karbonyle interpretieren und zuordnen. Da die Entkopplung der Exponenten explizit nur für die Metallatome erfolgte, während die übliche Parametrisierung für die Liganden beibehalten wurde, war es sinnvoll, die Rechnungen auf wolche Moleküle zu beschränken, bei denen der isolierte Ligand in der ursprünglichen Parametrisierung qualitativ richtig beschrieben wird.

Neben den Karbonylen findet man relativ gute qualitative Übereinstimmung auch bei der Berechnung von PF_3-Komplexen, obwohl hier der Einfluß unbesetzter tiefliegender d-Funktionen eine große Rolle spielt und erst bei Entkopplung aller Exponenten, d.h. auch der Ligandennebenquantenzahlen, genauer untersucht werden sollte. Die allgemeine Forderung nach einer Entkopplung aller Exponenten, der der Formalismus durchaus Rechnung trägt, wird besonders dadurch ge-

stützt, daß zum Beispiel im Falle des Benzols als Ligand keine Übereinstimmung mit Photoelektronenspektren erzielt werden kann.
Bei den Verbindungsklassen, deren Liganden qualitativ richtig beschrieben werden, erzielt man neben der guten Reproduktion der Photoelektronenspektren auch eine gute Korrelation der WIBERG-Indices mit den experimentell ermittelten Kraftkonstanten. Im besonderen findet man den gleichen Trend der WIBERG-Indices und der Kraftkonstanten bei Substitution der Karbonylliganden durch Nitrosylliganden.
Die Analyse der atomaren Ladungsdichten ergibt in der Regel kleinere positive Ladungen am Metall und negative Ladungen am Liganden relativ zu freiem Metall und freiem Kohlenmonoxid. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von ESCA-Untersuchungen an Karbonylen in der Gasphase, wobei allerdings die Größe der chemischen Verschiebung deutlich unterschätzt wird. Allgemein ergab sich bei den mehrkernigen Komplexverbindungen das interessante Ergebnis, daß die terminalen Liganden gegenüber den überbrückenden Liganden stets eine geringere Elektronendichte aufzuweisen hatten. Dies erwies sich im Laufe der Untersuchungen als geeignetes Unterscheidungskriterium zwischen beiden Strukturelementen.
Die detaillierten Ergebnisse zu den Bindungsbeziehungen in den Komplexverbindungen lassen sich zur anschaulichen Interpretation durch einfache Elektronenabzählregeln zusammenfassen und führen darüberhinaus zu Vorschlägen für Strukturen noch nicht synthetisierter Moleküle, die dann andererseits mittels ausführlicher Rechnung hinsichtlich ihrer Bindungsverhältnisse analysiert werden können.

Die bei den Rechnungen an Molekülen erhaltenen Parametersätze für die Übergangsmetallatome wurden im weiteren benutzt, um simulierte Adsorbatsysteme zu untersuchen, wobei das System Kobalt/Kohlenmonoxid im Vordergrund stand. Zur Beschreibung des Adsorbens wurden

verschiedene Clustergeometrien, die sich als Teile des kristallographischen Gitters auffassen lassen hinsichtlich ihrer Bandstruktur untersucht.
Hält man die Zahl der Atome im Cluster und den interatomaren Abstand konstant, so erweist sich im Gegensatz zu EHT-Rechnungen die dreidimensionale Struktur als die stabilste mit folgender Abstufung:

$$3\,\text{dim} > 2\,\text{dim} > 1\,\text{dim}$$

Erhöht man in der dreidimensionalen Struktur die Zahl der Atome bei gleichen Abständen, so verkleinert sich das erste Ionisierungspotential (KOOPMANS' Theorem) zunächst schneller, um etwa bei 10 Atomen einen Sättigungswert zu erreichen, der in gewissen Grenzen noch von der speziellen Struktur, d.h. makroskopisch von der Struktur der Oberfläche abhängig ist.
Die erhaltene Bandbreite erweist sich, verglichen mit Bandrechnungen als zu groß, zeigt aber die entsprechenden wesentlichen Merkmale.
Man kann daher davon ausgehen, daß bei systematischer Verbesserung, etwa Einbeziehung cyclischer Randbedingungen eine noch weitere Verbesserung der Ergebnisse eintritt.
Die explizite Miteinbeziehung des Adsorpts, hier Kohlenmonoxid, führt im Rahmen der Rechnungen zu lokalisierten Zuständen unterhalb des Bandes, die sich den Molekülorbitalen des freien Moleküls zuordnen lassen.
Die Frage nach der Reihenfolge kann anhand der Rechnung folgendermaßen entschieden werden:
Da die Variation des Abstandes Adsorpt-Adsorbens bzw. des interatomaren Abstands im Adsorpt innerhalb plausibler Grenzwerte nie zu einer Umkehr der Einteilchenenergien gegenüber den des freien Moleküls führt, muß man für das CO-Molekül auf der Kobaltoberfläche folgende

Reihenfolge annehmen:

$$5\sigma \geq 1\pi > 4\sigma >> 3\sigma$$

Dabei beträgt der Abstand von 1π zu 5σ bei den in Karbonylen zu findenden Abstandsrelationen 0,9 eV, was eine Abstandsverringerung um 2 eV gegenüber dem freien Molekül bedeutet. Die Änderungen der d-Bandzustandsdichte aufgrund der Adsorption wurden anhand des Differenzspektrums untersucht und es zeigte sich in Übereinstimmung mit den in Teil B diskutierten experimentellen Ergebnissen eine deutliche Antiresonanz in der Nähe der FERMIkante, hervorgerufen durch stabilisierende Wechselwirkung der Adsorptzustände mit dem Adsorbens.

Der bei den Karbonylverbindungen gefundene Trend bezüglich einer Unterscheidung von überbrückenden und terminalen Liganden anhand der Kohlenstoff-Gesamtelektronendichte setzt sich in abgeschwächter Form auch an Oberflächensystemen fort, sodaß man auch hier ein theoretisch begründetes Unterscheidungskriterium erhält.

Neben der bisher zusammengefaßten Analyse der Grundzustandseigenschaften wurde die mit Hilfe des CNDO-Verfahrens ermittelte Grundzustandswellenfunktion verwendet, um

a) das Absorptionsspektrum
b) Relaxations- und Korrelationseffekte bei der Valenzelektronenionisation

zu untersuchen.
Zur Durchführung der unter a) genannten Untersuchung wurde eine Konfigurationswechselwirkungsroutine an das CNDO-Programm angekoppelt und das elektronische Anregungsspektrum für ein Beispiel ($Ni(CO)_4$)

berechnet. Man findet eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit dem Experiment, was die energetische Lage der Zustände anbetrifft und kann das Spektrum im Sinne von Charge-transfer- und Zentralatom-Übergängen deuten. die unter b) aufgeführten Effekte wurde mittels eines störungstheoretischen Vielteilchenverfahrens untersucht und führen zu dem Schluß, das Relaxationseffekte bei Übergangsmetallkarbonylen eine wesentliche Rolle beim Verständnis der relativen Lage der Ionisationspotentiale im Photoelektronenspektrum spielen, wobei im besonderen Relaxationseffekte im Ligandenbereich dominieren.

Zu Teil B

Im experimentellen Teil der Arbeit wird über erste Untersuchungen an einkristallinen hexagonalen Kobaltadsorbentien berichtet. Es wird ein Verfahren zur Präparation von Kobalteinkristallen entwickelt, wobei die Bearbeitung der Probe durch druckloses chemisches Polieren erfolgt.
Die gereinigte Oberfläche wurde mittels ESCA und UV-Emissionen untersucht und charakterisiert. Anschließend erfolgte eine Belegung mit hochreinem Sauerstoff und Kohlenmonoxid.
Das Sauerstoffadsorbat wurde mit Kobaltoxiden verglichen und es zeigte sich, daß die Adsorbatemission der des CoO und nicht des Co_3O_4 entsprach. Zusätzlich wurde ein amorphes Kobaltoxidmineral als Vergleichssubstanz benutzt, um einen experimentellen Anhaltspunkt für Systeme mit hohem Unordnungszustand zu erhalten. Es stellte sich heraus, daß die Adsorbatemission nur mit den Emissionen der geordneten Strukturen zu vergleichen war. In diesem Zusammenhang konnte anhand der Form des Valenzbandes die elektronische Struktur von Co_3O_4 dahingehend geklärt werden, daß es sich bei diesem System um einen II, III- und nicht um einen IV, II-Spinell handelt.

Grundlage dazu lieferten TANABE SUGANO-Betrachtungen zu den möglichen Oxidationsstufen in den entsprechenden Ligandenfeldsymmetrien.

Die Analyse der experimentellen Differenzspektren von reiner Oberfläche des Metalls und belegter Oberfläche zeigte, wie es die Theorie vorhersagte eine starke Antiresonanz in der Nähe der FERMIkante, was als ein Indiz für die starke Adsorption oder Chemisorption angesehen werden kann.

Das Kohlenmonoxidadsorbat wurde bis zu einer Belegung von 20 L untersucht und man stellte ähnliche Verhältnisse wie beim Sauerstoffadsorbat fest. Es wird in Übereinstimmung mit der Theorie ebenfalls eine Antiresonanz an der FERMIkante gefunden und es sind lokalisierte Zustände unterhalb des Metallbandes zu finden, die eindeutig dem adsorbierten Molekül zugeordnet werden können.
Über energieabhängige Messungen konnte gezeigt werden, daß die beiden sichtbaren Maxima aus mindestens drei Komponenten bestehen.
Über einen Vergleich der Intensitätsverhältnisse von freiem und komplexiertemCO mit den Intensitätsverhältnissen an der Oberfläche kommt man zu dem Schluß, daß die Reihenfolge der Orbitale in Übereinstimmung mit Ni/CO und den theoretischen Überlegungen

$$5\sigma \geq 1\pi > 4\sigma \gg 3\sigma$$

sein muß.
Auch für das Kohlenmonoxid-Adsorbat erweist sich der Vergleich mit der entsprechenden Karbonylverbindung als nützlich, denn es zeigte sich, daß alle wesentlichen Emissionscharakteristika in Übereinstimmung mit der Adsorbatemission zu erkennen sind. Dies bedeutet gleichzeitig, daß die wesentlichen Bindungsverhältnisse des Adsorbats auch schon bei kleiner Anzahl von Metallatomen reproduziert werden.

Besonders deutlich wird dies anhand eines Vergleichs der gemessenen und berechneten Bindungsenergien der Valenzelektronen: Laut Rechnung stabilisieren sich die CO-Niveaus aufgrund der Koordination um ca. 5 eV ohne ihre Reihenfolge zu verändern. Man erhält aber experimentell Bindungsenergien für die CO-Zustände im Komplex oder an der Oberfläche, die etwa denen des freien Moleküls entsprechen.
Die Verschiebung muß also durch Relaxation erklärt werden. Da man aber für Oberfläche und zum Beispiel einkernigen Komplex etwa gleiche Relaxation annehmen muß, um die experimentellen Ergebnisse in Koinzidenz mit den Rechnungen zu bringen, bedeutet dies, daß ca. 80 - 90 % der im Adsorbatsystem aufzubringenden Relaxationsenergie bereits in der zweikernigen Verbindung erreicht wird.
Weiterhin kann durch Untersuchung verschiedener Karbonyle gezeigt werden, daß die Verkleinerung der energetischen Abstände von Liganden und Metallzuständen beim Verbindungssystem im Vergleich zum Adsorbat wahrscheinlich auf intermolekulare Relaxation zurückzuführen ist.

Die theoretische Vorhersage unterschiedlicher chemischer Verschiebungen für terminale und überbrückende Liganden kann für die Verbindungssysteme anhand der ESCA-Spektren belegt werden. Ebenso zeigt sich im Adsorbat eine wesentlich kleinere Verschiebung der verschiedenen Adsorbatplätze gegeneinander, als von der Theorie verlangt.

Es hat sich also im Lauf der Untersuchungen gezeigt, daß das Konzept eines Vergleichs von Adsorbat- und Verbindungssystemen aufschlußreiche Ergebnisse insofern erbringt, als man über erwartene ähnliche Verhältnisse antrifft, zumindest soweit es photoelektronenspektroskopische Experimente anbetrifft. Da diese experimentellen Ergebnisse im Rahmen einfacher Theorien interpretierbar sind, ergibt sich die Hoffnung, möglicherweise die bei Molekülen bekannten Bindungstheorien auf Adsorbatphasen ganz allgemein zu übertragen und auf diese Weise einem Verständnis den die heterogene Katalyse bestimmenden Elementarreaktionen näher zu kommen.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile der Arbeit bereits zur Publikation eingereicht:

H.J. FREUND, G. HOHLNEICHER Theor.Chim.Acta im Druck

H.J. FREUND, G. HOHLNEICHER Ber.Bunsenges.Physik.Chem. im Druck

V. Literaturverzeichnis

/1/ a) E.G. SCHLOSSER "Heterogene Katalyse" Chemische Taschenbücher 18 Verlag Chemie 1972
b) G.-M. SCHWAB "Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik" Springer Berlin 1931
c) A. MITTASCH "Kurze Geschichte der Katalyse" Springer Berlin 1939

/2/ S.K. ATKINSON, C.R. BRUNDLE, M.W. ROBERTS Chem. Phys. Lett. 24, 175 (1974)

/3/ S.K. ATKINSON, C.R. BRUNDLE, M.W. ROBERTS Farad. Disc. Chem. Soc. 58, 62 (1975)

/4/ J.T. YATES, T.E.MADEY, N.E.ERICKSON Surf. Sci. 43, 257 (1974)

/5/ E.W. PLUMMER, B.J. WACLAWSKI, J. VORBURGER zur Publikation eingereicht

/6/ A.M. BRADSHAW, D. MENZEL Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 78, 1140 (1974)

/7/ A.M. BRADSHAW, D. MENZEL, M. STEINKILBERG Chem. Phys. Lett. 28, 516 (1974)

/8/ T.E. MADEY, J.T. YATES, N.E. ERICKSON Chem. Phys. Lett. 19, 487 (1973)

/9/ B.J. WACLAWSKI, J. VORBURGER, J.R. STERN J. Vac. Sci. Technol. 12, 301 (1975)

/10/ B.J. WACLAWSKI, E.W. PLUMMER, Phys. Rev. Lett. 29, 783 (1972)

/11/ E.W. PLUMMER, B.J. WACLAWSKI, J.V. VORBURGER Chem. Phys. Lett. 28, 510 (1974)

/12/ J.C. FUGGLE, D. MENZEL Proc. 7th Intern. Vac. Congres & 3rd Intern. Conf. Sol. Surf. Vol. 2, 1003 (1977)

/13/ D.E. EASTMAN, J.E. DEMUTH
Jap. J. Appl. Phys. Suppl. 2 PT 2, 827 (1974)

/14/ M. GRUNZE, G. ERTL
Proc. 7th Intern. Vac. Congres. & 3rd Intern. Conf. Sol. Surf. Vol. 2, 1137 (1977)

/15/ G. BRODEN, T.N. RHODIN
Solid State Comm. 18, 105 (1976)

/16/ siehe /42/

/17/ T. RHODIN, J. KANSKI, C. BRUCKER, C. SEABURY, G. BRODEN, Z. HURYCH, R. BENBOW
Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Sol. Surf. Vol. 3, A-2731 (1977)

/18/ C.R. BRUNDLE, K. WANDELT
Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Sol. Surf. Vol. 2, 1171 (1977)

/19/ M. STEINKILBERG, D. MENZEL
Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Sol. Surf. Vol. 2, 1163 (1977)

/20/ R.W. JOYNER, M.W. ROBERTS
7. Chem. Soc. Farad. Trans. I, 70, 1891 (1974)

/21/ J. KÜPPERS, H. CONRAD, G. ERTL. E.E. LATTA
Jap. J. Appl. Phys. Suppl. 2 PT. 2, 225 (1974)

/22/ H. CONRAD, G. ERTL, J. KÜPPERS, E.E. LATTA
Farad. Disc. Chem. Soc. 58, (1975)

/23/ B. BILOEN, A.A. HOLSCHER
Farad. Disc. Chem Soc. 58, (1975)

/24/ P.J. PAGE, R.M. WILLIAMS
Farad. Disc. Chem. Soc. 58, 80 (1975)

/25/ T.E. MADEY, J. FUGGLE, D. MENZEL, M. STEINKILBERG
Surf. Sci. 52, 521 (1975)

/26/ D.E. EASTMAN, J.K. CASHION
Phys. Rev. Lett. 27, 1520 (1972)

/27/ P. PAGE, D.L. TRIMM, P.M. WILLIAMS
J. Chem. Soc. Farad. Trans I, 70, 1769 (1974)

/28/ J. BECKER, H.B.W. HAGSTRUM
J. Vac. Sci., Technology 10, 31 (1973)

/29/ G. PIRUG, G. BRODEN, H.P. BONZEL
Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Sol. Surf. Vol. 2, 907 (1977)

/30/ K.S. KIM, N. WINOGRAD Surf. Sci. 43, 625 (1974)

/31/ S. EVANS, J. PIRCLASZEK, J.M. THOMAS
Surf. Sci. 56, 644 (1976)

/32/ N.G. KRISHNAN, W.N. DELGASS, W.D. ROBERTSON
Surf. Sci. 57, 1 (1976)

/33/ C.R. BRUNDLE, T.J. CHUANG, D.W. RICE
Surf. Sci. 60, 286 (1976)

/34/ E.L. MUETTERTIES Angew. Chem. 90, 577 (1978)

/35/ A. CLARK "The Chemisorptive Bond" Academic Press 1974

/36/ B. Dick, Diplomarbeit 1977

/37/ B. KELLERER, L.S. CEDERBAUM, G. HOHLNEICHER
J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 3, 107 (1974)

/38/ D.W. TURNER "Molecular Photoelectron Spectroscopy"
Wiley Interscience, London 1970

/39/ K. SIEGBAHN, C. NORDLING, A. FAHLMAN, R. NORDBERG, K. HAMRIN, J. HEDMAN, G. JOHANSSON, T. BERGMARK, S.-E. KARLSSON, I. LINDGREN, B. LINDBERG
"ESCA-Atomic, Molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy"
Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, Vol. 20 (1970)

/40/ K. SIEGBAHN, C. NORDLING, G. JOHANSSON, J. HEDMAN, P.F. HEDEN, K. HAMRIN, U. GELIUS, T. BERGMARK, L.O. WERME, R. MANNE, Y.BAER "ESCA-Applied to free molecules" North Holland Publ. Sec. Ed. (1971) Amsterdam

/41/ J.W. RABALAIS "Prinicples of ultraviolet photoelectron spectroscopy" Wiley Intersci, New York 1977

/42/ C.R. BRUNDLE, A.D. BAKER (Eds.) "Electron Spectroscopy" Vol. 1 Academic Press London 1977

/43/ H.IBACH (Ed.) "Electron Spectroscopy for surface analysis" Topics in current physics 4 Springer Berlin 1977

/44/ R. GOMER (Ed.) "Interactions on metal surfaces" Topics in applied physics 4, Springer Berlin 1975

/45/ D.A. SHIRLEY (Ed.) "Electron Spectroscopy" North-Holland Publ. Amsterdam (1971)

/46/ R. CAUDAND, J. VERBIST (Eds.) "Electron Spectroscopy" Elsevier New York (1974)

/47/ E. HEILBRONNER, J.P. MAIER in /42/ und zitierte Literatur

/48/ J.A. POPLE, G.A. SEGAL, J. Chem. Phys. 43, S 136 (1965)

/49/ J.A. POPLE, D.P. SANTRY, G.A. SEGAL J. Chem. Phys. 43, 8129 (1965)

/50/ J.A. POPLE, G.A. SEGAL, J. Chem. Phys. 44, 3289 (1965)

/51/ J.A. POPLE, D.L. BEVERIDGE, P.A. DOBOSH J. Chem. Phys. 47, 2026 (1967)

/52/ J. A. POPLE, D.L. BEVERIDGE "Approximate molecular orbital theory" McGraw Hill Book Comp. New York 1970

/53/ C.C.J. ROOTHAAN Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951)

/54/ R. HOFFMANN J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963)

/55/ R. HOFFMANN, P. HOFFMANN J. Amer. Chem. Soc. 98, 598 (1976)

/56/ D.M.P. MINGOS Adv. Organomet. Chem. Vol. 15, 1 (1977)

/57/ a) D. BRENNAN, D.O. HAYWARD, B.M.W. TRAPNELL Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 256, 81 (1960)
b) G.C. Bond "Catalysis by metals" Academic press, London 1962 S. 472

/58/ W. BRENIG, K. SCHÖNHAMMER Z. Phys. 267, 201 (1074)

/59/ K. SCHÖNHAMMER, Z. Phys. 321, 387 (1975)

/60/ G. DOYEN, G. ERTL Surf. Sci. 43, 197 (1974)

/61/ T.B. GRIMLEY, C. PISANI J. Phys. C 7, 283 (1974)

/62) R. GOMER Acc. Chem. Research. 8, 420 (1975)

/63/ C. KITTEL "Einführung in die Festkörperphysik" R. Oldenbourg Verlag München 1968

/64/ O. MADELUNG "Festkörpertheorie I - III" Heidelberg-Taschenbücher Springer, Berlin (1972)

/65/ D. PINES "Elementary Excitations in Solids" Benjamin New York 1964

/66/ R.W. ANDERSON "Concepts in Souds" Benjamin Menlo Park 1971

/67/ N.F. MOTT, H. JONES "The theory of the properties of metals and alloys" Dover Publ. New York 1936

/68/ H. JONES "The theory of Brillouin zones and electronic states in crystals" North Holland Amsterdam 1975

/69/ G. WEDLER "Adsorption" Chemische Taschenbücher 9, Verlag Chemie 1970

/70/ K. HAUFFE, S. MORRITON "Adsorption" De Gruyter Studienbuch Berlin 1974

/71/ V. HEINE Proc. Roy. Soc. (London) 81, 300 (1963)
/72/ I.E. TAMM Z. Physik 76, 849 (1932)
/73/ W. SHOCKLEY Phys. Rev. 56, 317 (1939)
/74/ R. de L. KRONIG, W.G. PENNEY
Proc. Roy. Soc. A 130, 499 (1931)
/75/ a) I.M. LIFSHITZ, Zh. Eksperim. I.Theor. Fiz. 11, 1017 (1946)
b) I.M. LIFSHITZ, Zh. Eksperim. I. Theor. Fiz. 12, 1076 (1947)
/76/ G.R. BALDOCK, Proc. Cambridge Phil. Soc. 48, 457 (1952)
/77/ a) G.F. KOSTER, J.C. SLATER
Phys. Rev. 95, 1167 (1954)
b) G.F. KOSTER, J.C. SLATER
Phys. Rev. 96, 1208 (1954)
/78/ J. KOUTECKY Phys. Rev. 108, 13 (1957)
/79/ J. KOUTECKY Surf. Sci 1, 280 (1964)
/80/ J. KOUTECKY Angew. Chem. 76, 365 (1964)
/81/ J. KOUTECKY Advan. Chem. Phys. 9, 85 (1965)
/82/ J. KOUTECKY Trans. Farad. Soc. 54, 1038 (1958)
/83/ T.B. GRIMLEY Adv. Catalysis 12, 1 (1960)
/84/ T.B. GRIMLEY, S.M. WALKER Surf. Sci. 14, 395 (1969)
/85/ T.B. GRIMLEY Pontificiae Academiae Sci. Scripta
Varia 31, 443 (1967)
/86/ T.B. GRIMLEY Proc. Phys. Soc. 90, 751 (1967)
/87/ T.B. GRIMLEY Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 1003 (1971)
/88/ R. GOMER J. Chem. Phys. 21, 1869 (1953)
/89/ L.P. SCHMIDT, R. GOMER J. Chem. Phys. 42, 3573 (1965)
/90/ L.D. SCHMIDT, R. GOMER J. Chem. Phys. 45, 1605 (1965)
/91/ T.L. EINSTEIN, J.R. SCHRIEFFER
Phys. Rev. 137, 3629 (1973)
/92/ J.R. SMITH in /44/

/93/ J.A. APPELBAUM, D.R. HAMANN
Phys. Rev. Lett. 31, 106 (1973)
/94/ J.A. APPELBAUM, D.R. HAMANN
Phys. Rev. Lett. 32, 225 (1974)
/95/ D.M. NEWNS Phys. Rev. 178, 1123 (1969)
/96/ P.W. ANDERSON Phys. Rev. 124, 41 (1961)
/97/ S. RAIMES "Many electron theory"
North Holland Amsterdam 1972
/98/ D.R. PENN Surf. Sci. 39, 333 (1973)
/99/ D. KALKSTEIN, P. SOVEN Surf. Sci. 38, 139 (1973
/100/ F. CYROT-LACKMANN, M.C. DESJONQUERES
Curf. Sci. 40, 423 (1973)
/101/ R. HAYDOCK, U.J. KELLY Surf. Sci. 38, 139 (1973)
/102/ T.B. GRIMLEY J. Vac. Sci. Technol. 8, 31 (1971)
/103/ D.R. PENN Phys. Rev. B 9, 839 (1974)
/104/ P.W. ANDERSON, W.L. McMILLAN in
"Scuola internationale di Fisica" Varenna, Italy
(W. MARSHALL (Ed.)) New York, Academic Press 1967)
/105/ J. KANAMORI, K. TERAKURA, K. YAMADA
Prog. Theor. Phys. 41, 1426 (1969)
/106/ S.K. LYO, R. GOMER Phys. Rev. B 10, 4161 (1974)
/107/ B. BELL, A. MADHUKAR Phys. Rev. B 19, 4281 (1976)
/108/ G. BLYHOLDER, C.A. COULSON
Trans. Farad. Soc. 63, 1782 (1967)
/109/ A. SHERMAN, H. EYRING, J. Amer. Chem. Soc. 54, 2661 (1932)
/110/ A. SHERMAN, C.E. SUN, H. EYRING
J. Chem. Phys. 3, 49 (1934)
/111/ D.D. ELEY, Disc. Farad. Soc. 8, 34 (1950)
/112/ D.P. STEVENSON J. Chem. Phys. 23, 303 (1955)

/113/ L. PAULING "The nature of chemical bond" Cornell Univ. Press Ithaca (1939)
/114/ J.C.P. MINGOLET J. Chem. Phys. 21, 1298 (1953)
/115/ F.A. MATSEN, A.C. MAKRIDES, N. HACKERMAN J. Chem. Phys. 22, 1800 (1954)
/116/ R.J. BRODD, J. Chem. Phys. 62, 54 (1958)
/117/ R.S. MULLIKEN J. Amer. Chem. Soc. 74, 811 (1952)
/118/ G. BLYHOLDER J. Chem. Phys. 68, 2772 (1964)
/119/ A. LAFORGUE, J. ROUSSEAU, B. IMELIK Adv. Chem. Phys. 8, 141 (1965)
/120/ H. DUNKEN, H.H. DUNKEN Z. Chemie 6, 234 (1966)
/121/ H.H. DUNKEN, C. OPITZ Z. Chemie 6, 390 (1966)
/122/ K. JACOBI, M. SCHEFFLER, K. KAMBE, F. FORSTMANN Sol. State Comm. 22, 17 (1977)
/123/ R.P. MESSMER in "Electronic structure calculations" "Modern theoretical chemistry" Vol. 8, 215 (Plenum Press New York, 1977)
/124/ G. BLYHOLDER J. Phys. Chem. 68, 2772 (1964)
/125/ G. BLYHOLDER J. Chem. Phys. 62, 3193 (1975)
/126/ G. BLYHOLDER Surf. Sci. 42, 249 (1974)
/127/ R. C. BAETZOLD J. Chem. Phys. 55, 4355 (1971)
/128/ R. C. BAETZOLD J. Chem. Phys. 55, 4363 (1971)
/129/ R. C. BAETZOLD Adv. Catal. 25, 1 (1976)
/130/ N. RÖSCH, Nato Adv. Study Inst. "Electrons in finite and infinite structures" Gent 1976 und darin zitierte Literatur
/131/ J. C. SLATER Adv. Quantum Chem. 6, 1 (1972)
/132/ J. C. SLATER, J.H. WOOD Int. J. Quant. Chem. 54, 3 (1971
/133/ J. KORRINGA Physica 13, 392 (1947)

/134/ W. KOHN, J. ROSTOCKER Phys. Rev. 94, 1111 (1954)
/135/ R. KJELLANDER Chem. Phys. Lett. 29, 270 (1974)
/136/ D. P. SANTRY, G.A. SEGAL J. Chem. Phys. 47, 158 (1967)
/137/ J. M. SICHEL, M. A. WHITEHEAD Theor. Chim. Acta 7, 32 (1967)
/138/ J. M. SICHEL, M. A. WHITEHEAD Theor. Chim. Acta 11, 220 (1968)
/139/ H.L. HASE, A. SCHWEIG Theor. Chim. Acta 31, 215 (1973)
/140/ D.W. CLACK, N.S. HUSH, J.R. YANDLE J. Chem. Phys. 57, 3503 (1972)
/141/ A. SERAFINI, M. PELISSIER, J.M. SAVARIAULT, P. CASSOUX, J.F. LABARRE Theor. Chim. Acta 39, 229 (1975)
/142/ J. M. SAVARIAULT, J.F. LABARRE Theor. Chim. Acta 42, 207 (1976)
/143/ A. SERAFINI, J.M. SAVARIAULT, P. CASSOUX, J.F. LABARRE Theor. Chim. Acta 36, 241 (1975)
/144/ J.M. SAVARIAULT, A. SERAFINI, M. PELISSIER, P. CASSOUX Theor. Chim Acta 42, 155 (1976)
/145/ a) P.M.A. SHERWOOD Farad. Transact. II 76, 1791 (1976)
b) P.M.A. SHERWOOD Farad. Transact. II 76, 1805 (1976)
/146/ H.H. JAFFE, M. ORCHIN "Symmetrie in der Chemie" UTB, Dr. Alfred Hüttig Verlag Heidelberg 1973
/147/ K. MATHIAK, P. STINGL E "Gruppentheorie" VEB Verlag der Wissenschaft Berlin 1969
/148/ E. WIGNER "Gruppentheorie und ihre Anwendung in der Quantenmechanik" Viweg-Verlag Braunschweig 1931
/149/ R. PARR "Quantum theory of molekular electronic structure" W.A. Benjamin Press New York 1964
/150/ M.J.S. DEWAR Science 187, 1037 (1975)

/151/ E. CLEMENTI, D.L. RAIMONDI
J. Chem. Phys. 38, 2686 (1963)
/152/ G. BURNS J. Chem. Phys. 41, 1521 (1964)
/153/ M. ZERNER, M. GOUTERMAN Theor. Chim.Acta 4, 44 (1966)
/154/ J.C. SLATER Phys. Rev. 36, 57 (1930)
/155/ R. PARISER J. Chem. Phys. 21, 528 (1953)
/156/ Y. SHADMI J. Res. NBS A 73, 173
/157/ H. HOTOP, W.C. LINEBERGER J. Chem. Phys. Ref. Data 4, 539 (1975)
/158/ B. J. S. CROSSLEY Adv. Atom. Mol. Phys. 52, 37 (1969)
/159/ E. PITTEL, W.H.E. SCHWARZ J. Phys. B 11, 769 (1978)
/160/ T. ANNO, H. TERUYA J. Chem. Phys. 52, 2840 (1970)
/161/ a) H. BASCH, H.B. GRAY, A. VISTE
Theor. Chim. Acta 3, 147 (1975)
b) H. BASCH, A. VISTE, H.B. GRAY
J. Chem. Phys. 44, 10 (1066)
/162/ H. O. PRITCHARD, H.A. SKINNER Chem. Revs. 55,745 (1955)
/163/ I. COHEN J. Chem. Phys. 57, 5076 (1972)
/164/ F. DRIESSLER, W. KUTZELNIGG Theor. Chim Acta 43,1(1976)
/165/ K.B. WIBERG Tetrahedron 24, 1083 (1968)
/166/ R.S. MULLIKEN J. Chem. Phys. 23, 1833 (1955)
/167/ L. SALEM "Molecular orbital theory for conjugated systems"
W.A. Benjamin Press New York (1966)
/168/ R.S. MULLIKEN, C. A. RIEKE, D. ORLOFF, H. ORLOFF
J. Chem. Phys. 17, 1248 (1949)
/169/ A.LOFTHUS Mol Phys. 5, 105 (1962)
/170/ I.H. HILLIER, V.R. SAUNDERS Mol. Phys. 22, 1025 (1971)
/171/ J. DEMUYNCK, A. VEILLARD Theor. Chim. Acta 28,241 (1973)
/172/ T. KOOPMANS Physica 1, 104 (1933)

/173/ C.J. BALLHAUSEN "Introduction to ligand field theory"
McGraw Hill Book Comp. New York 1962
/174/ G.E. KIMBALL J. Chem. Phys. 8, 188 (1940)
/175/ P. FIGUEIREDO Dissertation München 1973
/176/ E. T. GOODWIN Proc. Cambridge Phil. Soc. 35, 221 (1939)
/177/ K. ARTMANN Z. Physik 131, 244 (1952)
/178/ F.A. COTTON, W WILKINSON
"Advanced inorganic chemistry" Verlag Chemie Weinheim 1976
/179/ L.S. CEDERBAUM, W. DOMCKE, W. von NIESSEN,
W. BRENIG Z Physik B 21, 381 (1975)
/180/ M.J.S. DEWAR Bull. Soc. Chim. Fr. 18, C 71 (1951)
/181/ J. CHATT, C.A. DUNCANSON J. Chem. Soc. 1953, 2939
/182/ W.F. EDGELL, M.T. YONG, N. KOIZUMI,
J. Amer. Chem. Soc. 87, 2563 (1965)
/183/ s. /243/
/184/ E.J. BAERENDS, P. ROS Mol. Phys. 30, 1735 (1975)
/185/ N.V. SIDGEWICK "The chemical elements and their compounds" Oxford University Press 1950
/186/ M. HERBERHOLD, A. RADAVI Angew. Chemie 84, 1150 (1972)
/187/ GMELIN'S Handbuch der Chemie
/188/ ASTM-Kartei
/189/ D.R. LLOYD, E. W. SCHLAG, Inorg. Chem. 8, 2544 (1969)
/190/ J.A. CONNOR, I.H. HILLIER, V.R. SAUNDERS,
M.H. WOOD, M. BARBER Mol. Phys. 24, 497 (1973)
/191/ S. EVANS, J.C. GREEN, M.L.H. GREEN, A.F. ORCHARD,
D.W. TURNER Disc. Farad. Soc. 47, 112 (1969)
/192/ J.C. GREEN, P. POWELL, J. VANTILBORG
J.C.S Dalton 1974 (1976)
/193/ D.V. KOROL'KOV, H. MIESSNER,
Z. Phys. Chem. Leipzig 253, 25 (1973)

/194/ J.M. FOSTER, S.F. BOYS, Rev. Mod. Phys. 32, 300 (1960)

/195/ P.S. BRATERMAN "Metalcarbonyl Spectra" Academic Press London 1975

/196/ M. HERBERHOLD, P. KLEIN Angew. Chemie 90, 477 (1978)

/197/ s. /249/

/198/ A.D. WALSH J. Chem. Soc. 1953 , 2266

/199/ C.H. WEI, L.F. DAHL, Acta Cryst. 16, 419 (1963)

/200/ L.B. HANDY, J.K. RUFF, L.F. DAHL J. Amer. Chem. Soc. 92 , 7312 (1971)

/201/ M.F. BAILEY, L.F. DAHL Inorg. Chem. 4 , 1140 (1965)

/202/ C.H. WEI, L.F. DAHL J. Amer. Chem. Soc. 91 , 1351 (1969)

/203/ C.H. WEI, L. F. DAHL J. Amer. Chem. Soc. 88 , 1821 (1966)

/204/ H.KREBS "Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie" Ferdinand Enke Verlag Stuttgart (1968)

/205/ a) A. van COSTROM, M.J. SPARNAAY "The solid vacuum interface IV" North Holland Amsterdam 1977
b) E. BAUER in /44/

/206/ E.P. WOHLFARTH J. Appl. Phys. 41, 1205 (1970)

/207/ B. FEUERBACHER in "Electron spectroscopy for surface analysis" Topics in Current Physics 4 Springer Berlin 1977

/208/ T.L. EINSTEIN Surf. Sci. 45, 713 (1974)

/209/ G. BLYHOLDER J. Vac. Sci. Technol. 11, 865 (1974)

/210/ A.B. ANDERSSON, R. HOFFMANN J. Chem. Phys. 61, 4565 (1974)

/211/ I.B. BATRA, O.ROBAUX J. Vac. Sci. Technol. 12, 242 (1975)

/212/ I.P. BATRA, P. S. BAGUS Solid State Comm. 16, 1097 (1975)

/213/ R. MANNE, T. ABERG Chem. Phys. Lett. 7 , 282 (1970)

/214/ P. S. BAGUS Phys. Rev. 139 , A 619 (1965)

/215/ M.E. SCHWARTZ Chem. Phys. Lett. 5 , 50 (1970)

/216/ C.M. MOSER, R.K. NESBET, G. VERHAEGEN Chem. Phys. Lett. 12, 230 (1971)

/217/ L. HEDIN, A. JOHANSSON J. Phys. B 2 , 1336 (1969)

/218/ G. HOHLNEICHER, F. ECKER, L.S. CEDERBAUM in /45/

/219/ L.S. CEDERBAUM, W. DOMCKE Adv. Chem. Phys. XXXVI , 205 (1977)

/220/ D.W. DAVIS, D.A. SHIRLEY, T.D. THOMAS J. Chem. Phys. 56, 671 (1972)

/221/ D.W. DAVIS, D.A. SHIRLEY J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 3, 137 (1974)

/222/ J.A. CONNOR, M.P. HALL, I.H. HILLIER, W.M. MEREDITH, M. BARBER, Q. HERD J. C. S. Farad. Transact.II, 1677 (1973)

/223/ E.J. BAERENDS, P. ROS, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 7, 69 (1975)

/224/ L.S. CEDERBAUM Dissertation München 1972

/225/ B. KELLERER Dissertation München 1973

/226/ A.F. SCHREINER, T.L. BROWN J. Amer. Chem. Soc. 90, 3366 (1968)

/227/ Y.TANABE, S. SUGANO J. Phys. Soc. Jap. 9, 753 (1954)

/228/ P. SCHUSTER "Ligandenfeldtheorie" Chemische Taschenbücher 19 Verlag Chemie 1973

/229/ P.A. Cox in "Structure and Bonding" 24 , 59 (1977)

/230/ a) J.C. SLATER "Quantum theory of molecules and solids" McGraw Hill Book Comp. New York 1963
b) E.U. CONDON, G.H. SHORTLEY "Theory of atomic spectra" Cambridge University Press 1935

/231/ K.S. KIM Chem. Phys. Lett. 26 , 234 (1974)

/232/ K.S. KIM Phys. Rev. B 11 , 2177 (1975)

/233/ T.J. CHUANG, C.R. BRUNDLE, D.W. RICE
Surf. Sci. 59, 413 (1976)

/234/ E.J.W. VERWEY, J.H. DE BOER
Rec. Trav. Chim. 55, 531 (1936)

/235/ C. WAGNER, E.KOCH Z. Phys. Chem. (B), 31, 439 (1937)

/236/ P. COSSEE Rec. Trav. Chim. 75, 1089 (1056)

/237/ H.F. HOLLEMANN, E. WIBERG "Lehrbuch der Anorganischen Chemie" Walter de Gruyter Berlin 1971

/238/ H. REMY "Lehrbuch der Anorganischen Chemie"
Vol. 2 Akademische Verlagsgesellschaft 1965

/239/ ASTM-Kartei

/240/ J.-T.J. HUANG, T.O. ELLISON, J.W. RABALAIS
J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 3, 339 (1974)

/241/ S. EVANS, J.C. GREEN, M.L.H. GREEN, A.F. ORCHARD, D.W. TURNER Disc. Farad.Soc. 47, 112 (1969)

/242/ G. BOUQUET, M. BIGORGNE Spectrochim. Acta 27 A, 139(1971)

/243/ H. STAMMREICH, K. KAWAI, Y. TAVARES, P. KRUMHOLZ, J. BEHMOIRAS, S. BRIL
J. Chem. Phys. 32, 1482 (1960)

/244/ M. BRIGORGNE J. Organomet. Chem. 24, 211 (1970)

/245/ D.R. LLOYD, E.W. SCHLAG Inorg. Chem. 8, 2544 (1969)

/246/ E.W. ABEL, R.A.N. McLEAN, S.P. TYFIELD, P.S. BRATERMAN, A.P. WALKER
J. Mol. Spectr. 30, 29 (1969)

/247/ G. BOR Chem. Comm., 641 (1969)

/248/ E. LINDNER, H. BEHRENS, S. BIRKLE
J. Organomet. Chem. 15, 165 (1968)

/249/ K. NOACK Spectrochim Acta 19, 1925 (1963)

/250/ E.R. LOREY, L.F. DAHL, W. BECK
J. Amer. Chem. Soc. 85, 1202 (1963)

/251/ J. KNIGHT, M.J. MAYS Chem. Comm. 1006 (1970)

/252/ K. NOACK Hel. Chim. Acta 45, 1847 (1962)

/253/ N.N. KAWTARADZE, N.P. SOKOLOWA,
J. Physik. Chem. Akad. Wiss. SSSR 37, 1004 (1964)

/254/ H.G. NÖLLER, H.D. POLLASCHEGG, H. SCHILLALIES
in /46/

/255/ H.D. POLLASCHEGG Appl. Phys. 4, 63 (1974)

/256/ H. SCHILLALIES Vortrag Tag. Techn. Akad. Wuppertal (1974)

/257/ H.J. FREUND Diplom-Arbeit, Köln 1975

/258/ H. GONSKA, H.G. BAUM unpubliziert

/259/ G. ERTL, J. KÜPPERS "Low energy electrons and surface chemistry" Monographs in modern chemistry Vol. 4
Verlag Chemie 1974

/260/ H.J. FREUND, H. GONSKA, H. LOHNEISS, G. HOHLNEICHER
J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 12, 425 (1977)

/261/ H. GONSKA, H.J. FREUND, G. HOHLNEICHER
J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 12, 435 (1977)

/262/ J.U. ARNOLD, J. JAUMANN Phys. Stat. Sol. (a) 3, 37(1970)

/263/ J.S. BLAKEMORE, J.W. SCHULTZ, K.C. NOMURA
J. Appl. Phys. 31, 2226 (1960)

/264/ J.U. ARNOLD Dissertation Köln 1974

/265/ G L.P. BERNING Surf. Sci. 61, 173 (1976)

/266/ G. ROVIDA, M. MAGLIETTA
Proc. 7th Intern. Vac. Congr. and 3rd Intern. Conf. Sol. Surf. Vienna 1977

/267/ E.W. PLUMMER in /44/

/268/ A.Y.-C. YU, W.E. SPICER Phys. Rev. 167, 674 (1968)

/269/ D.E. EASTMAN J. Appl. Phys. 40, 1387 (1969)

/270/ Y.BAER, P.F. HEDMANN, M. KLASSON, C. NORDLING, K. SIEGBAHN Phys. Scripta 1, 55 (1970)

/271/ C.S. FADLEY, D.A. SHIRLEY
Phys. Rev. Lett. 21, 980 (1968)

/272/ A.R. TROIANO, J.L. TOCKICH, Trans. Amer. Inst. Met. Eng. 175, 728 (1948)

/273/ J.H. SCOFIELD Theoretical Photoionisation cross sections from 1 eV to 1500 keV
Lawrence Livermore Laboratory TID-4500-UC-34 1973

/274/ D.E. EASTMAN, J.L. FREEOUF
Phys. Rev. Lett. 34, 395 (1975)

/275/ G.K. WERTHEIM, H.J. GUGGENHEIM, S. HÜFNER
Phys. Rev. Lett. 30, 1050 (1973)

/276/ G.K. WERTHEIM, S. HÜFNER
Phys. Rev. Lett. 28, 1028 (1972)

/277/ S. HÜFNER, G.K. WERTHEIM
Phys. Rev. B 8, 4857 (1973)

/278/ D.R. PENN Phys. Rev. Lett. 28, 1041 (1972)

/279/ T.E. EINSTEIN Phys. Rev. B 12, 1262 (1975)

/280/ G. NATTA, H. STRADA Gazz. Chim. Ital. 58, 29 (1928)

/281/ T. GUSTAFSSON, E.W. PLUMMER, D.E. EASTMAN, J.L. FREEOUF Bull. Am. Phys. Soc. 20, 304 (1975)

/282/ C.L. ALLYN, T. GUSTAFSSON, E.W. PLUMMER
Rev. Sci. Instrum. 49, 1197 (1978)

/283/ S.P. WEEKS, E.W. PLUMMER Sol. State Comm. 21, 695 (1977)

/284/ C.L. ALLYN, T. GUSTAFSSON, E.W. PLUMMER
Sol. State Comm. 24, 531 (1977)

/285/ T. RHODIN, CH. BRUCKER
Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd intern. Conf. Sol. Surf. Vienna 1977 Vol. 1, 731

/286/ J.W. DAVENPORT, W.HO, J.R. SCHRIEFFER
Phys. Rev. B 127, 3115 (1978)

/287/ J.W. DAVENPORT Phys. Rev. Lett. 36, 945 (1976)

/288/ K. SIEGBAHN Technical Report University of Uppsala UUIP-940 (1976)

/289/ D.T. CLARK, D.B. ADAMS Chem. Comm. 740 (1971)

/290/ M. BARBER, J.A. CONNOR, I.H. HILLIER, V.R. SAUNDERS
Chem. Comm. 682 (1971)

/291/ M. BARBER, J.A. CONNOR, I.H. HILLIER
Chem. Phys. Lett. 9, 570 (1971)

/292/ I.H. HILLIER, V.R. SAUNDERS, M.H. WOOD
Chem. Phys. Lett. 7, 323 (1970)

/293/ S.C. AVANZINO, V.J. JOLLY J. Amer. Chem Soc. 98, 6505 (1976)

/294/ S.C. AVANZINO, V.J. JOLLY, P.-A. MALMQUIST, K. SIEGBAHN J. Inorg. Chem. 17, 489 (1978)

/295/ R.K. NESBET J. Chem. Phys. 40, 3619 (1964)

/296/ a) G.D. MAHAN Phys. Rev. 163, 612 (1967)
b) S. DONIACH, M. SUNJIC J. Phys. C 3, 285 (1970)

/297/ D.O. HAYWARD, D.A. KING, F.C. TOMPKINS
Proc. Roy. Soc. (London) A 297, 305 (1967)

/298/ N. HANSEN, W. LITTMANN
Trans. 3rd Intern. Vac. Congr. Vol. 2 Pergamon Press, Oxford (1966)

+ Nachdem eine Fassung dieser Arbeit vorlag, wurde uns bekannt, daß bereits eine UPS-Messung an unbelegtem hexagonal einkristallinem Kobalt vorliegt:
P. HEIMANN, E. MARSCHALL, N. NEDDERMEYER, M. PESSA, H.F. ROLOFF Phys. Rev. B16, 2575 (1977)
Die Ergebnisse dieser Arbeit stimmen in den wesentlichen Teilen mit den vorliegenden experimentellen Ergebnissen an unbelegtem Kobalt überein.

Berichterstatter: Prof. Dr. G. Hohlneicher

Prof. Dr. M. Campagna

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1978

LEBENSLAUF

Name:	Freund
Vorname:	Hans-Joachim
Geburtsdatum:	4.3.1951
Geburtsort:	Solingen
Ehefrau:	Renate Susanne Freund, geb. Herfurth
Wohnort:	Bergisch-Gladbacher Str. 792 a 5000 Köln 80
Eltern:	Vater: Fritz Freund Beruf: Kaufmann
	Mutter: Lieselotte Freund, geb. Willms Beruf: Hausfrau
	Wohnort: Bergerstr. 34 5650 Solingen 1
1957 - 1961	Volksschule in Solingen-Höhscheid
1961 - 1969	Gymnasium Schwertstraße Solingen
10.6.1969	Abitur am mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig
Wintersemester 1969 - 1970	Beginn des Chemiestudiums an der Universität zu Köln
April 1970 - Oktober 1971	Ableistung des Grundwehrdienstes
Wintersemester 1971 - 1972	Wiederaufnahme des Studiums
Dezember 1972	Vordiplom
1973	Aufnahme in die Studienstiftung des Deutschen Volkes
1975	Abschluß der Diplomarbeit am Lehrstuhl für Theoretische Chemie unter Leitung von Prof. Dr. G. Hohlneicher
Seit Januar 1976	Dissertation am Lehrstuhl für Theoretische Chemie unter Leitung von Prof. Dr. G. Hohlneicher