

AOM Modellrechnungen für Cr³⁺

Randbedingungen und Eingabefiles für CAMMAG

Zum Verständnis des Einflusses der einzelnen AOM Parameter auf die Energieniveaus von Cr³⁺ wurden verschiedene Serien von Modellrechnungen mit dem Computerprogramm CAMMAG (PC-Version 4.0) durchgeführt. Die Rechnungen setzen sich aus zwei Teilen zusammen. Im ersten Programmteil "SETUP" wird die Elektronenkonfiguration sowie die Koordinationsgeometrie festgelegt. Im zweiten Teil "RUN" erfolgt die Eingabe der AOM Parameter. Je ein Beispiel eines Eingabefiles für "SETUP" und "Run" sind nachfolgend zur groben Orientierung kommentiert. Für weitere Einzelheiten zur Eingabe sei auf die CAMMAG Dokumentation sowie auf die Monographie von M. Gerloch ("Magnetism and ligand-field analysis", Cambridge University Press, 1983) verwiesen.

1) Berechnung für [Cr³⁺O₆] mit O_h-Symmetrie; $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 1/4e_{\sigma}$:

Bei konstantem $e_{\sigma,max}$ (z. B.: 8300 cm⁻¹) und Variation von β von 0,76 bis 0,84 verändert sich die Lage des ⁴T_{2g}-Zustandes nicht (~16600 cm⁻¹), während der ⁴T_{1g}-Zustand um ca. 500 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben wird. Die Vergrößerung von $e_{\sigma,max}$ von 8300 cm⁻¹ auf 8700 cm⁻¹ bewirkt eine Blauverschiebung der beiden Zustände um ca. 1000 cm⁻¹. Unter den genannten Randbedingungen ist die Aufspaltung der beiden T-Zustände nur durch die Spin-Bahn-Kopplung gegeben und beträgt ca. 200 cm⁻¹. Die Parameter wurden in Anlehnung an diejenigen von Cr(PO₃)₃ gewählt (vgl. Abschn. 4.5.). Eine Übersicht der berechneten Energieniveaus gibt Abbildung A.1. Eine Zusammenstellung der variierten Parameter gibt Tabelle A.1.

Beispiel**Eingabefile für SETUP**

```

TITL alpha-CrPO4 [Cr(2)O6], Symm: Oh

CELL 10.0000,10.0000,10.0000,90.0,90.0,90.0

CONF 2 3

BASE 4F 4P 2H 2G 2F 2D2 2D1 2P

Cr 0.0000,0.0000,0.0000
O3A 0.2000,0.0000,0.0000
O3B -.2000,0.0000,0.0000
O4A 0.0000,0.2000,0.0000
O4B 0.0000,-.2000,0.0000
O2A 0.0000,0.0000,0.2000
O2B 0.0000,0.0000,-.2000

XREF 2 1 6

MULT 1

LGND 1 2 1 6
LGND 2 3 1 6
LGND 3 4 1 2
LGND 4 5 1 2
LGND 5 6 1 2
LGND 6 7 1 2

END

```

Eingabefile für RUN

```

TITL alpha-CrPO4 [Cr(2)O6], Symm: Oh

CALC 2

LATT 2

B 773.0
C 2859
ZETA 231

LIST 1 1 1 0 1 1 1 1 1

K 0.84

```

Kommentare:

Titelzeile

Gitterkonstanten

Elektronenkonfiguration $3d^2$ Kompletter Basissatz für $3d^2$

Positionen von Zentralteilchen und Liganden; die Koordinaten sind so gewählt, daß ein regulärer Oktaeder $[\text{CrO}_6]$ mit $d(\text{Cr-O}) = 2,00\text{\AA}$ resultiert.

Festlegung des molekularen Koordinatensystems: Die z-Achse zeigt von Atom 1 (Cr) in Richtung Atom 2 (O3A). Die y-Achse liegt senkrecht zur Ebene durch die Atome 2, 1 und 6. Die x-Achse steht senkrecht auf y und z.

Zähligkeit der Ligandenpositionen; bei zentrosymmetrischen Komplexen kann bei "MULT 2" die Hälfte der Liganden eingespart werden.

Festlegung der Liganden mit ihrem jeweiligen Koordinatensystem. Atom 2 (O3A) wird als Ligand 1 definiert, die z-Achse des Ligandenkoordinatensystems (Richtung der σ -Bindung) zeigt auf das Zentralteilchen (Atom 1, Cr), die y-Achse liegt senkrecht auf der Ebene durch die Atome 2, 1 und 6, während die x-Achse senkrecht auf y und z steht.

Ende des Eingabefiles

Kommentare:

Titelzeile

Berechnet Eigenwerte und magnetische Suszeptibilitäten; "CALC 3" liefert g-Werte

orthogonales Kristallsystem

Racah-Parameter B und C

Spin-Bahn-Kopplungskonstante

Bestimmt den Umfang des Ausgabefiles

Stevens-Orbital-Reduktionsparameter

2) Berechnung für $[\text{Cr}^{3+}\text{O}_6]$ mit D_{4h} -Symmetrie; $e_{\pi,x} = e_{\pi,y} = 1/4e_{\sigma}$:

Die Einführung einer stärkeren Wechselwirkung der Liganden entlang der z-Achse mit dem Zentralteilchen (gleichbedeutend mit einer Stauchung des Oktaeders) führt zu einer Aufspaltung der Zustände ${}^4T_{2g}$ und ${}^4T_{1g}$, bei gleichzeitiger Rotverschiebung der Banden. Die Aufspaltung des ${}^4T_{1g}$ -Zustandes ist deutlich größer als die des ${}^4T_{2g}$ -Zustandes. Bemerkenswert ist, daß die Aufspaltung der beiden T-Zustände in je einen einfach und einen zweifach entarteten Zustand nach unterschiedlichem Muster erfolgt. Für die Folgeterme von ${}^4T_{2g}$ gilt: $E({}^4E_g) > E({}^4B_{2g})$, während für die Folgeterme von ${}^4T_{1g}$ gefunden wird: $E({}^4A_{2g}) > E({}^4E_g)$.

3) Berechnung für $[\text{Cr}^{3+}\text{O}_6]$ mit D_{4h} -Symmetrie bei anisotroper π -Wechselwirkung der 4 äquatorialen Liganden; $e_{\pi,x} < e_{\pi,y}$:

Die Einführung einer reduzierten π -Wechselwirkung ($e_{\pi,x} < e_{\pi,y}$; $e_{\pi,y} = 1/4e_{\sigma}$) für die vier Liganden in der xy-Ebene bei gleichem e_{σ} für alle sechs Liganden führt ebenfalls zu einer Aufspaltung der Zustände ${}^4T_{2g}$ und ${}^4T_{1g}$, im Unterschied zu 2) allerdings bei gleichzeitiger Blauverschiebung der Banden. Die Aufspaltung des ${}^4T_{1g}$ -Zustandes ist in diesem Fall etwas kleiner als die des ${}^4T_{2g}$ -Zustandes. Im Unterschied zur Stauchung des Oktaeders bewirkt die Einführung einer anisotropen π -Wechselwirkung zwischen Zentralteilchen und äquatorialen Liganden eine gleichsinnige Aufspaltung der beiden T-Zustände [${}^4T_{2g}$: $E({}^4E_g) < E({}^4B_{2g})$; ${}^4T_{1g}$: $E({}^4E_g) < E({}^4A_{2g})$].

Tabelle A.1 Übersicht zur Parametrisierung der Energieniveaus von Cr³⁺.

Symmetrie	$e_{\sigma,z}$ [cm ⁻¹] ¹⁾	$e_{\sigma,xy}$ [cm ⁻¹] ¹⁾	$e_{\pi,x}$ [cm ⁻¹] ²⁾	$e_{\pi,y}$ [cm ⁻¹] ²⁾	B [cm ⁻¹] ³⁾	β	Dateiname
reguläres Oktaeder							
O _h	8300	8300	0,25·e _σ	0,25·e _σ	736	0.80	ohrun1.out
O _h	8500	8500	0,25·e _σ	0,25·e _σ	736	0.80	ohrun2.out
O _h	8700	8700	0,25·e _σ	0,25·e _σ	736	0.80	ohrun3.out
O _h	8700	8700	0,25·e _σ	0,25·e _σ	699	0.76	ohrun4.out
O _h	8500	8500	0,25·e _σ	0,25·e _σ	699	0.76	ohrun5.out
O _h	8300	8300	0,25·e _σ	0,25·e _σ	699	0.76	ohrun6.out
O _h	8300	8300	0,25·e _σ	0,25·e _σ	773	0.84	ohrun7.out
O _h	8500	8500	0,25·e _σ	0,25·e _σ	773	0.84	ohrun8.out
Stauchung des Oktaeders							
D _{4h}	8500	7650 (90%)	0,25·e _σ	0,25·e _σ	773	0.84	ohrun9.out
D _{4h}	8700	7830 (90%)	0,25·e _σ	0,25·e _σ	773	0.84	ohrun10.out
D _{4h}	8700	6960 (80%)	0,25·e _σ	0,25·e _σ	773	0.84	ohrun11.out
D _{4h}	9000	7200 (80%)	0,25·e _σ	0,25·e _σ	773	0.84	ohrun12.out
π -Anisotropie							
D _{4h}	8500	8500	0,20·e _{σ,xy}	0,25·e _{σ,xy}	773	0.84	pirun2.out
D _{4h}	8500	8500	0,15·e _{σ,xy}	0,25·e _{σ,xy}	773	0.84	pirun3.out

1) Die Indizes z bzw. xy beziehen sich bei den e_σ auf das "molekulare" Koordinatensystem des Koordinationspolyeders (Komplexes).

2) Bei den e_π beziehen sich die Indizes dagegen auf das Liganden-kordinatensystem. Es ist zweckmäßig, das Liganden koordinatensystem so zu definieren, daß e_{π,x} die π-Wechselwirkung zwischen Ligand und Zentralteilchen in der Ebene aus Ligand, Zentralteilchen und einem möglicherweise vorhandenen zweiten, am Liganden gebundenen Kation, beschreibt. e_{π,y} beschreibt die π-Wechselwirkung zwischen Ligand und Zentralteilchen senkrecht zu dieser Ebene. Angegeben sind nur die e_π der vier äquatorialen Liganden. Für die axialen Liganden wurde in allen Rechnungen e_{π,x} = e_{π,y} = 1/4·e_σ.

3) Für den Racah-Parameter C wurde immer angenommen: C/B = 3,70, analog zum freien gasförmigen Cr³⁺. Die Spinbahnkopplungskonstante ξ wurde analog zu B variiert (ξ = b·ξ₀; ξ₀ Wert des freien gasförmigen Ions).

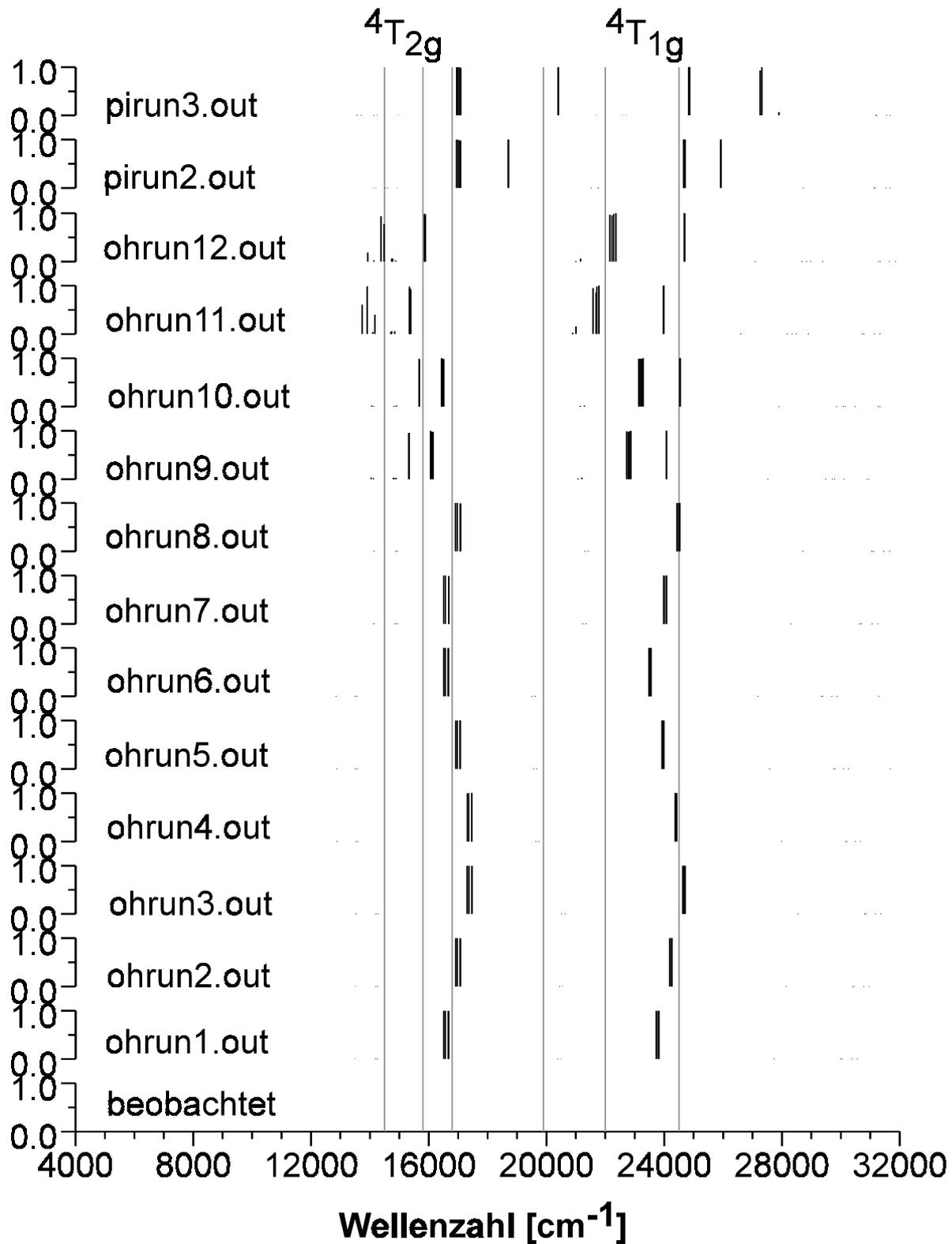


Abbildung A.1 Berechnete Energieniveaus für Cr^{3+} bei Verwendung verschiedener Bindungsparameter (vgl. Tab. A.1). Die grauen, durchgezogenen Linien markieren die für $\alpha\text{-CrPO}_4$ beobachteten Bandenlagen. Die Länge der einzelnen Markierungen veranschaulicht den "Quartett-Charakter" des betreffenden Energieniveaus.