

**Ein einfaches Modell zur Beeinflussung
der atomaren Spin—Bahn-Kopplung durch einen Ringstrom,
2. Mitt.¹**

Von

H.-G. Bartel

Sektion Chemie, Arbeitsgruppe Magnetochemie, Humboldt-Universität zu
Berlin, Deutsche Demokratische Republik

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 10. November 1976)

*A Simple Model Describing the Influence of a Ring Current on
the Atomic Spin—Orbit Coupling, II.*

In the simple model introduced in ¹ the interaction of a ring current in the ground state with the spin—orbit coupling of an one-electron atom is discussed now. The electron of the atom is taken like a point charge. In those cases where the atom cannot be placed in the middle of the ring in principle the same results are obtained as described in ¹ if one replaces the quantum number n by $(n + 1)$ for an excited ring. For s functions, $l = 0$, we have no interaction.

1. Problem

Es ist in einer vorhergehenden Arbeit¹ die Beeinflussung der Spin—Bahn-Kopplung eines Einelektronen-Atoms durch den Ringstrom eines Aromaten, wenn dieser sich in einem angeregten Zustand befindet, modellartig untersucht worden. Der Aromat war als ein Kreis mit dem Radius a , den Mittelpunktskoordinaten $M(0, 0, b)$ und paralleler Anordnung zur xy -Ebene dargestellt worden. Auf diesem Kreis sollten sich die Aromatenelektronen bewegen. Der gesuchte Ringstrom ist dann

$$\mathbf{j} = j_{\Delta\lambda} + j_{\nu} = j_{\Delta\lambda} - \frac{r_0 \nu c}{2\pi} \mathbf{a}$$

(ν Anzahl der Aromatenelektronen, c Lichtgeschwindigkeit, $r_0 = e_0^2/m_0c^2$ „klassischer Elektronenradius“, \mathbf{a} Vektorpotential), wobei der Anteil $j_{\Delta\lambda}$ zu Null wurde, wenn der Aromat nicht angeregt ist. In der Arbeit¹ wurde j_{ν} vernachlässigt und der Einfluß eines angeregten Aromaten

auf die Spin—Bahn-Kopplung des Atoms

$$\widehat{H}_{SB} = \frac{\hbar r_0}{2 e_0} \widehat{\mathfrak{s}} (\mathfrak{E} \times \widehat{\mathfrak{w}}) = \frac{Z r_0 \hbar}{2} r^{-3} \widehat{\mathfrak{s}} (\mathfrak{r} \times \widehat{\mathfrak{w}}) \quad (1)$$

($\widehat{\mathfrak{s}}$ Spinoperator, $\widehat{\mathfrak{w}}$ Geschwindigkeitsoperator, \mathfrak{r} Radiusvektor des Atomelektrons, \mathfrak{E} Vektor des elektrischen Feldes, Z Kernladungszahl) mittels $j_{\Delta\lambda}$ untersucht.

Wir wollen jetzt umgekehrt einen nicht angeregten Aromaten ($j_{\Delta\lambda} = 0$) voraussetzen und den entsprechenden Einfluß von j_v betrachten, wobei wir die oben beschriebene Anordnung von Ring und Atom und im folgenden auch die Vereinfachungen und Vernachlässigungen wie in der Arbeit¹ beibehalten wollen.

2. Berechnung von \widehat{H}_{SB} unter dem Einfluß von j_v

Der Operator $\widehat{\mathfrak{w}}$ in Gl. (1) hat bei Vorhandensein eines Magnetfeldes $\vec{h} = \text{rot } \vec{a}$ die Gestalt

$$\widehat{\mathfrak{w}} = \frac{1}{m_0} \widehat{\mathfrak{p}} + \frac{e_0}{m_0 c} \vec{a}, \quad (2)$$

wenn $\widehat{\mathfrak{p}}$ der Impulsoperator ist. Lassen wir keine äußeren Magnetfelder zu, so kann \vec{a} mit dem Ringstrom j_v durch das Gesetz von *Biot* und *Savart* in Verbindung gebracht werden:

$$\vec{a} = \frac{1}{c} \int_0^{2\pi} d\varphi |\mathfrak{R}|^{-1} j_v = -\frac{r_0 v}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi |\mathfrak{R}|^{-1} \alpha$$

(der Strich bezieht sich auf den Ring, $|\mathfrak{R}| = |\vec{r} - \mathfrak{r}|$). Das Vektorpotential α muß dann durch die Bewegung des Atomelektrons hervorgerufen werden. Betrachten wir letzteres als Punktladung, so liefert jetzt das Gesetz von *Biot* und *Savart*

$$\alpha = -\frac{e_0}{m_0 c} |\mathfrak{R}|^{-1} \widehat{\mathfrak{p}}.$$

Wir bemerken, daß durch das Auftreten des Impulsoperators in α der Operator \vec{a} nur dann hermitesch ist, wenn wir ihn in der Form

$$\vec{a} = \frac{r_0^2 v c}{4\pi e_0} [\widehat{\mathfrak{p}}, S']_+ \quad \text{mit} \quad S' = \int_0^{2\pi} d\varphi |\mathfrak{R}|^{-2}$$

schreiben. Der Operator $\widehat{\mathfrak{w}}$ wird somit gemäß Gl. (2) zu

$$\widehat{\mathfrak{w}} = \frac{1}{m_0} \widehat{\mathfrak{p}} + \frac{r_0^2 v}{4\pi m_0} [\widehat{\mathfrak{p}}, S']_+$$

berechnet, womit Gl. (1)

$$\widehat{H}_{SB} = \frac{Zr_0 \hbar}{2 m_0} r^{-3} \widehat{\mathfrak{s}} \widehat{\mathfrak{l}} + \frac{Zr_0^3 \nu \hbar}{8 \pi m_0} r^{-3} \widehat{\mathfrak{s}} (\mathbf{r} \times [\widehat{\mathfrak{p}}, S']_{\pm}) = \widehat{H}_{SB}^{(0)} + \widehat{O}$$

liefert ($\widehat{\mathfrak{l}} = \mathbf{r} \times \widehat{\mathfrak{p}}$ ist der Drehimpulsoperator).

Bevor wir die Matrixelemente des hier interessierenden Operators \widehat{O} ausrechnen, wollen wir diesen noch etwas umformen. Den Koordinatenoperator S' erhalten wir wegen

$$|\mathfrak{R}|^{-2} = \sum_{\tau=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\tau}^{+\tau} \frac{4 \pi \sqrt{2 \tau + 2}}{2 \tau + 1} X_{\tau} Y_{\tau}^{\mu}(\bar{\vartheta}, \bar{\varphi}) Y_{\tau}^{\mu*}(\vartheta, \varphi)$$

zu

$$S' = \sum_{\tau=0}^{\infty} \frac{8 \pi^2 \sqrt{2 \tau + 2}}{2 \tau + 1} X_{\tau} Y_{\tau}^0(\bar{\vartheta}, \bar{\varphi}) Y_{\tau}^0(\vartheta, \varphi) = 8 \pi^2 S.$$

Hierbei ist

$$X_{\tau} = \begin{cases} r^{\tau} \bar{r}^{\tau+2}, & \text{wenn } r < \bar{r} \\ \bar{r}^{\tau} r^{\tau+2}, & \text{wenn } r > \bar{r} \end{cases}$$

und

$$Y_{\tau}^{\mu}(\vartheta, \varphi) = (2 \pi)^{-\frac{1}{2}} P_{\tau}^{\mu}(\cos \vartheta) e^{i \varphi \mu},$$

wobei die normierten zugeordneten *Legendreschen* Polynome in der Gestalt benutzt werden, wie sie in ² gegeben ist. Mit der Abkürzung

$$B(\nu) = \frac{Zr_0^3 \hbar \nu}{4 m_0}$$

und wegen $[\widehat{\mathfrak{s}}, S] = 0$ bekommen wir

$$\widehat{O} = 4 \pi B(\nu) r^{-3} (S \widehat{\mathfrak{s}} \widehat{\mathfrak{l}} + \widehat{\mathfrak{s}} \widehat{\mathfrak{l}} S).$$

3. Die Matrixelemente

Zur Berechnung der Matrixelemente wählen wir dieselben Funktionen wie in ¹, die Eigenfunktionen des Operators $\widehat{\mathfrak{s}} \widehat{\mathfrak{l}}$ sind, d. h. für $l = 0$

$$\psi_{\pm} = R_{nl}(r) Y_0^0(\vartheta, \varphi) \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma) \quad \text{und} \quad \psi_{-} = R_{nl}(r) Y_0^0(\vartheta, \varphi) \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma)$$

und für $l > 0$

$$\begin{aligned} F_{\pm} &= F(n^2 L_{l \pm \frac{1}{2}}^{m_j}) = (W_{\pm}(l, m_j) Y_l^{m_j - \frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \chi_{\frac{1}{2}}(\sigma) \\ &\quad \pm W_{\mp}(l, m_j) Y_l^{m_j + \frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \chi_{-\frac{1}{2}}(\sigma)) R_{nl}(r), \end{aligned}$$

wobei $R_{nl}(r)$ eine normierte Radialfunktion und $\chi_{m_s}(\sigma)$ die normierte

Spinfunktion bedeuten. Es ist ferner

$$W_{\pm}(l, m) = \sqrt{\frac{l \pm m + \frac{1}{2}}{2l + 1}}.$$

Im folgenden lassen wir, wo es möglich ist, die Argumente weg und benutzen die Abkürzungen

$$\begin{aligned} Y_l^{\pm} &= Y_l^{m_j \pm \frac{1}{2}}; & \chi_{\pm} &= \chi_{\pm \frac{1}{2}} \\ F'_{\pm} &= F(n^2 L_{l' \pm \frac{1}{2}}^{m_j'}); & W'_{\pm} &= W_{\pm}(l', m_j') \end{aligned}$$

$$T(\tau) = \sqrt{2\tau + 2}/2\tau + 1; \quad N_{\tau}^n(l, l') = \int_0^{\infty} dr r^{-1} X_{\tau} R_{nl}(r) R_{n'l'}(r).$$

Da wir wieder von Anfang an alle Wechselwirkungen zwischen Zuständen mit verschiedener Hauptquantenzahl n vernachlässigen wollen, brauchen wir nur zehn Integraltypen zu betrachten. Bevor wir diese aufschreiben, wird es nützlich sein, die Wirkung der Operatoren $S \hat{g} \hat{l}$ und $\hat{g} \hat{l} S$ zu untersuchen. Für den ersten erhalten wir nach ³ sofort

$$S \hat{g} \hat{l} \psi_{\pm} = 0, \quad S \hat{g} \hat{l} F_{+} = l/2 S F_{+} \quad \text{und} \quad S \hat{g} \hat{l} F_{-} = -\frac{1}{2}(l+1) S F_{-}.$$

An Stelle von $\hat{g} \hat{l} S$ genügt es uns, $\hat{g} \hat{l} Y_{\tau}^o$ zu betrachten. Benutzen wir die Entwicklung nach *Clebsch* und *Gordan*^{4, 5},

$$Y_{\tau}^o Y_l^m = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \sum_J C_{J\tau l}^{om} Y_J^m$$

und die Formel ³

$$\hat{g} \hat{l} Y_J^m \chi_{\pm} = \pm \frac{1}{2} m Y_J^m \chi_{\pm} + \frac{1}{2} \sqrt{(J \pm m + 1)(J \mp m)} Y_J^{m \pm 1} \chi_{\mp},$$

so bekommen wir

$$Y_{\tau}^o F_{\pm} = R_{nl} \sum_J (W_{\pm} C_{J\tau l}^{o-} Y_{J^{-}} \chi_{\pm} \pm W_{\mp} C_{J\tau l}^{o+} Y_{J^{+}} \chi_{-})$$

und

$$\begin{aligned} \hat{g} \hat{l} Y_{\tau}^o F_{\pm} &= \frac{1}{2} (2\pi)^{-\frac{1}{2}} R_{nl} \sum_J (W_{\pm} ((m_j - \frac{1}{2}) C_{J\tau l}^{o-} \pm (J \mp m_j + \\ &+ \frac{1}{2}) C_{\tau l}^{o+}) Y_{J^{-}} \chi_{\pm} + W_{\mp} ((J \pm m_j + \frac{1}{2}) C_{\tau l}^{o-} \mp \\ &\mp (m_j + \frac{1}{2}) C_{J\tau l}^{o+}) Y_{J^{+}} \chi_{-}) \end{aligned}$$

(mit $C_{J\tau l}^{o\pm} = C_{J\tau l}^{o m_j \pm \frac{1}{2}}$). Benutzen wir schließlich die Integraleigenschaften

$$\int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{l'}^{m'} Y_l^m = \delta_{l'}^l \delta_m^{m'}$$

und

$$\int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{l'}^{m'} Y_{\tau}^o Y_l^m = C_{l'\tau l}^{om} (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \delta_m^{m'},$$

so lassen sich die zehn Integraltypen mit dem Operator \hat{O} leicht ausrechnen:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\pm} | \hat{O} | \psi_{\pm} \rangle &= \langle \psi_{+} | \hat{O} | \psi_{-} \rangle = 0 \\ \langle F_{+} | \hat{O} | \psi_{\pm} \rangle &= B(\nu) \sqrt{\frac{2}{2l+1} \frac{l(l+1)}{2l+1}} P_l(\cos \bar{\vartheta}) N_l^n(l, 0) \delta_{m_j}^{\pm \frac{1}{2}} \\ \langle F_{-} | \hat{O} | \psi_{\pm} \rangle &= \mp B(\nu) \sqrt{\frac{2l(l+1)}{2l+1} \cdot \frac{l+1}{2l+1}} P_l(\cos \bar{\vartheta}) N_l^n(l, 0) \delta_{m_j}^{\pm \frac{1}{2}} \\ \langle F_{+}' | \hat{O} | F_{+} \rangle &= B(\nu) \sum_{\tau=0}^{\infty} T(\tau) N_{\tau}^n(l, l') P_{\tau}(\cos \bar{\vartheta}) \delta_{m_j}^{m_j'} \cdot \\ &\quad \cdot \left(C_{l'\tau l}^{0-} \left((l+m_j-\frac{1}{2}) W_{+} W_{+}' + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (l'+m_j+\frac{1}{2}) W_{-} W_{-}' \right) + \right. \\ &\quad \left. + C_{l'\tau l}^{0+} \left((l'-m_j+\frac{1}{2}) W_{+} W_{+}' + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (l-m_j-\frac{1}{2}) W_{-} W_{-}' \right) \right) \\ \langle F_{-}' | \hat{O} | F_{-} \rangle &= B(\nu) \sum_{\tau=0}^{\infty} T(\tau) N_{\tau}^n(l, l') P_{\tau}(\cos \bar{\vartheta}) \delta_{m_j}^{m_j'} \cdot \\ &\quad \cdot \left(C_{l'\tau l}^{0-} \left((l'-m_j+\frac{1}{2}) W_{+} W_{+}' - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - (l-m_j+\frac{3}{2}) W_{-} W_{-}' \right) + \right. \\ &\quad \left. + C_{l'\tau l}^{0+} \left((l+m_j+\frac{3}{2}) W_{+} W_{+}' - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - (l'+m_j+\frac{1}{2}) W_{-} W_{-}' \right) \right) \\ \langle F_{-}' | \hat{O} | F_{+} \rangle &= B(\nu) \sum_{\tau=0}^{\infty} T(\tau) N_{\tau}^n(l, l') P_{\tau}(\cos \bar{\vartheta}) \delta_{m_j}^{m_j'} \cdot \\ &\quad \cdot \left(C_{l'\tau l}^{0-} \left((l+m_j-\frac{1}{2}) W_{+} W_{-}' - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - (l'+m_j+\frac{1}{2}) W_{-} W_{+}' \right) + \right. \\ &\quad \left. + C_{l'\tau l}^{0+} \left((l'-m_j+\frac{1}{2}) W_{+} W_{-}' - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - (l-m_j-\frac{1}{2}) W_{-} W_{+}' \right) \right). \end{aligned}$$

Wegen der Eigenschaften der Koeffizienten $C_{l'\tau l}^{om}$ sind die letzten drei Summen endlich (vgl. 6).

Wir stellen fest, daß die Integrale für $l \neq l'$ nicht verschwinden. Da die zu erwartende Aufspaltung aber klein sein wird im Vergleich zu derjenigen zwischen Zuständen mit verschiedener Nebenquantenzahl, wollen wir die Integrale nur für die Fälle mit $l = l'$ betrachten. Speziell rechnen wir so die Gleichungen mit $l = l' = 1$ und $l = l' = 2$ aus. Die dazu notwendigen Koeffizienten $C_{l'\tau l}^{om}$ können aus den Ar-

beiten⁷⁻⁹ entnommen bzw. mit deren Hilfe ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in den Tab. 1 und 2 dargestellt, wobei dort

$$\alpha_l = B(\nu) P_0(\cos \bar{\vartheta}) N_0^n(l, l)$$

$$\beta_l = \frac{1}{5} \sqrt{\frac{3}{5}} B(\nu) P_2(\cos \bar{\vartheta}) N_2^n(l, l)$$

und

$$\gamma_l = \frac{4}{63} \sqrt{5} B(\nu) P_4(\cos \bar{\vartheta}) N_4^n(l, l)$$

mit

$$P_0(\cos \bar{\vartheta}) = \sqrt{\frac{1}{2}}, P_2(\cos \bar{\vartheta}) = \sqrt{\frac{5}{8}} \bar{r}^{-2} (2b^2 - a^2)$$

und

$$P_4(\cos \bar{\vartheta}) = \frac{3}{2} \sqrt{2} \bar{r}^{-4} (b^4 - 3a^2 b^2 + \frac{3}{8} a^4)$$

($\bar{r}^2 = a^2 + b^2$) bedeuten.

4. Aufspaltungsschemata

Es fällt sofort auf, daß im Gegensatz zu einem angeregten Atom¹ auch unter der Wirkung von \hat{O} ein ns -Niveau nicht aufspaltet, wenn wie im vorigen Abschnitt eine Wechselwirkung zwischen Niveaus mit verschiedenem l vernachlässigt wird. Behalten wir diese Vernachlässigung bei, so ergibt sich für die Zustände mit einer Nebenquantenzahl $l > 0$ trotzdem ein kompliziertes Energieschema. Wir geben als Beispiel die Energiewerte für den np -Zustand an, wobei ζ_{np} die Ein-Elektronen-Spin—Bahn-Kopplungskonstante ist:

$$\varepsilon_{1;2} = \frac{3}{4} \zeta_{np} + \frac{1}{3} (\alpha_1 + 5 \beta_1) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(-\frac{1}{2} \zeta_{np} + \frac{2}{3} (5 \alpha_1 + \beta_1)\right)^2 + 2 \beta_1^2}$$

$$\varepsilon_{3;4} = \frac{3}{4} \zeta_{np} + \frac{1}{3} (5 \alpha_1 + \beta_1) \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(-\frac{1}{2} \zeta_{np} + \frac{2}{3} (\alpha_1 + 5 \beta_1)\right)^2 + 2 \beta_1^2}$$

$$\varepsilon_{5;6} = \frac{1}{2} \zeta_{np} + 2 (\alpha_1 - \beta_1)$$

Um vergleichende Betrachtungen zur 1. Mitteilung¹ anstellen zu können, wollen wir auch hier ähnliche Vereinfachungen einführen, d. h., wir werden die β - und γ -Summanden in den Integralen der Tab. 1 und 2 unterdrücken. Das dann zu erwartende, grobe Aufspaltungsbild (keine Wechselwirkung bei $l' \neq l$, $\beta = \gamma = 0$) zeigt für $l = 0$, 1 und 2 schematisch die Abb. 1.

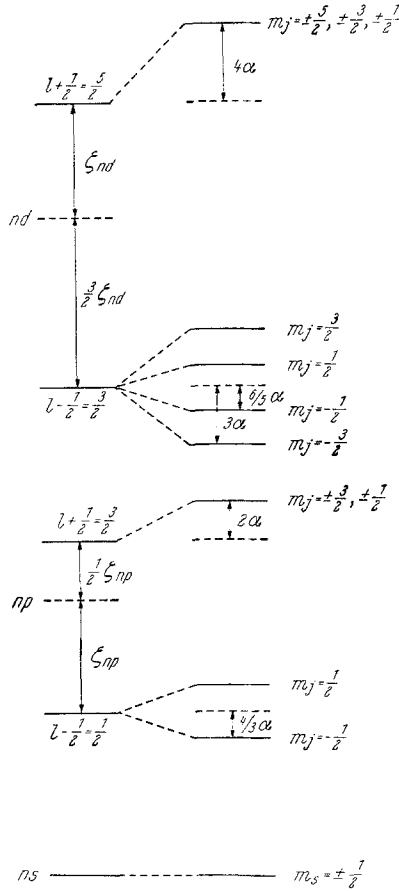


Abb. 1. Schematische Aufspaltung der ns -, np - und nd -Niveaus (bei symmetrischer Aufspaltung ist deren Größe nur einmal angegeben)

Tabelle 1. Matrixelemente $\langle F(n^2F_j^{m_j'}) | \hat{O} | F(n^2F_j^{m_j}) \rangle$ ($l' = l = 1$)

j'	$m_{j'}$	j		$3/2$
		$1/2$	$3/2$	
		$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$\pm 1/2$
1/2	$\pm 1/2$	$\pm \frac{4}{3} (\alpha_1 - \beta_1)$	0	$\mp \sqrt{2} \beta_1$
3/2	$\pm 3/2$	0	$2 (\alpha_1 - \beta_1)$	0
	$\pm 1/2$	$\mp \sqrt{2} \beta_1$	0	$2 (\alpha_1 + \beta_1)$

Tabelle 2. *Matrixelemente* $\langle F(n^2 D_j^{m_j'} | \hat{O} | F(n^2 D_j^{m_j})) \rangle$;

j'	j				
	m_j'	m_j	$\pm 3/2$	$3/2$	$\pm 1/2$
3/2	$\pm 3/2$		$\pm \left(3\alpha_2 - \frac{33}{7}\beta_2 + \gamma_2 \right)$		0
	$\pm 1/2$		0	$\pm \left(\frac{6}{5}\alpha_2 + \frac{6}{7}\beta_2 - \frac{6}{5}\gamma_2 \right)$	
	$\pm 5/2$		0		0
5/2	$\pm 3/2$		$\mp \left(\frac{6}{7}\beta_2 - \frac{1}{2}\gamma_2 \right)$		0
	$\pm 1/2$		0	$\mp \sqrt{6} \left(\frac{1}{7}\beta_2 + \frac{3}{10}\gamma_2 \right)$	

Im Gegensatz zu dem entsprechenden Schema im Falle eines angeregten Aromaten ist jetzt die Entartung der oberen, durch $\hat{H}_{SB}^{(0)}$ hervorgerufenen Aufspaltungsniveaus nicht aufgehoben. Die Aufspaltung der unteren Niveaus ist qualitativ derjenigen bei Vorliegen eines angeregten Aromaten gleich (Aufhebung der Entartung und Reihenfolge der m_j -Zustände). Hätten wir die β - und γ -Werte nur in den Nebendiagonalelementen vernachlässigt, blieben diese Aussagen prinzipiell bestehen, wobei allerdings die Entartung der oberen Niveaus teilweise (aber nicht vollständig) aufgehoben sein würde.

5. Diskussion der Abhängigkeit der Aufspaltung vom Abstand zwischen Ringmittelpunkt und Atomkern

Wir sehen, daß bei Beachtung der Vereinfachungen, die schon bei der Aufstellung der Abb. 1 benutzt wurden, die Größe der Aufspaltung bzw. der Energiestabilisierung der Größe α_l proportional ist; sie wächst linear mit der Anzahl der Aromatenelektronen ν und hängt bei gegebenem Ringradius a und Hauptquantenzahl n vom Abstand b und von der Nebenquantenzahl l ab. Letztere Abhängigkeit wird durch die verschiedenen Faktoren (0 bei $l = 0$, $4/3$ bei $l = 1$ und 3 bei $l = 2$) und durch die Integrale $N_n^o(l, l)$ bestimmt. Wir wollen aber wie in ¹ als Radialfunktionen die von l unabhängigen Slater-Funktionen $R_n(r) = r^{n-1} e^{-xr}$ benutzen, so daß die $N_n^o(l, l)$ -Integrale nur von n abhängen und $\alpha_{l'} = \alpha_l = \alpha$ gilt. Bei vorgegebenem Aromaten (d. h. ν und a) und Elektronenzustand des Atoms (d. h. l und n) genügt es uns dann, um die Abhängigkeit der Aufspaltung von b zu untersuchen, eine Funktion

$$f(b) = \sqrt{2} B^{-1}(\nu) \alpha = N_n^o(l, l) = N_n^o \quad (l > 0)$$

$(l' = l = 2)$

$\pm 5/2$	$\begin{matrix} 5/2 \\ \pm 3/2 \end{matrix}$	$\pm 1/2$
0	$\mp \left(\frac{6}{7} \beta_2 - \frac{1}{2} \gamma_2 \right)$	0
0	0	$\mp \sqrt{6} \left(\frac{1}{7} \beta_2 + \frac{3}{10} \gamma_2 \right)$
$4 \alpha_2 - \frac{40}{7} \beta_2 + \gamma_2$	0	0
0	$4 \alpha_2 + \frac{8}{7} \beta_2 + 3 \gamma_2$	0
0	0	$4 \alpha_2 + \frac{32}{7} \beta_2 + 2 \gamma_2$

heranzuziehen, wobei wir den Fall $n = 1$ nicht zu betrachten brauchen. Um den Wert b zu ermitteln, bei dem die Aufspaltung maximal (und die Energiestabilisierung am größten) ist, suchen wir die Extremwerte der Funktion $f(b)$ auf.

Dazu unterscheiden wir wieder bezüglich der Eigenschaften von r drei Fälle: (a) $0 \leq r < \infty$, (b) $r > \bar{r}$ und (c) $r < \bar{r}$ und berechnen:

$$(a) f(b) = \bar{r}^{-2} \int_0^{\bar{r}} dr r^{-1} R_n^2(r) + \int_{\bar{r}}^{\infty} dr r^{-3} R_n^2(r) = f_1 + f_2 \text{ und}$$

$$\frac{df}{db} = -2 \bar{b} \bar{r}^{-2} f_1,$$

$$(b) f(b) = f_2 \text{ und } \frac{df}{db} = -b \bar{r}^{-4} R_n^2(\bar{r}),$$

$$(c) f(b) = f_1 \text{ und } \frac{df}{db} = b \bar{r}^{-4} (R_n^2(\bar{r}) - 2 \bar{r}^2 f_1).$$

Es zeigt sich, daß in den Fällen (a) und (b) ein Extremum (Maximum) nur bei $b = 0$ vorliegt. Im dritten Fall kann die erste Ableitung auch bei $R_n^2(\bar{r}) = 2 \bar{r}^2 f_1$ (zusätzlich zu $b = 0$) verschwinden. Diese Be-

Tabelle 3

n	3	3,7	4	4,2	5	6	7
z_e	2,84	4,69*	5,50	5,79*	8,08	10,60	13,08

* Ermittelt mit der Geradengleichung $z_e = 2,558n - 4,77$, die die Werte für $n = 3, \dots, 7$ etwa beschreibt.

dingung läßt sich in die Beziehung

$$2(2n-3)! = z^{2n-2} (zA_0(z) + 2A_{2n-3}(z)) \quad (n > 1)$$

mit

$$z = 2x\bar{r} = 2x\sqrt{a^2 + b^2} \quad \text{und} \quad A_t(z) = \int_1^\infty ds s^t e^{-zs}$$

umformen und mit Hilfe der Tabellen¹⁰ auswerten. Für $n = 2$ liefert

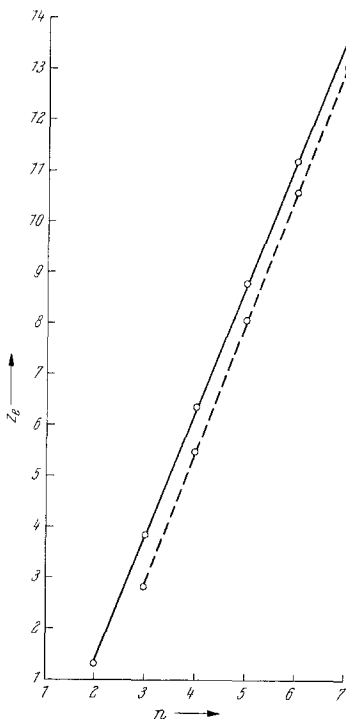


Abb. 2. Die Geraden $z_e = p \cdot n + q$; ○—○—○ vorliegende Arbeit; ○····○ nach Lit.¹

sie nur den hier nicht interessierenden Wert $z_e = 0$. Die ermittelten z_e -Werte für $n > 2$ sind in Tab. 3 aufgeführt. In Abb. 2 ist das Ergebnis graphisch dargestellt und mit dem der 1. Mitt.¹ verglichen. Die zweite Ableitung wird beim Einsetzen von

$$b_e = \sqrt{(z_e/2x)^2 - a^2} = \sqrt{N^2 - a^2};$$

$$\frac{d^2 f}{db^2} = \bar{r}^{2n-3} e^{-z_e} (2n - 4 - z_e),$$

so daß bei $z_e < 2n - 4$ ein Minimum, bei $z_e = 2n - 4$ kein Extremum

und bei $z_e > 2n - 4$ ein Maximum vorliegt. Die weitere Diskussion ist analog der in der 1. Mitt.¹ und führt zu den Aussagen der Tab. 4. Dasselbe gilt für die Bemerkungen über den Wert des Abstandes b in Abhängigkeit von a bzw. den Parametern n und Z . Schließlich bleibt der Hinweis auf den qualitativen Charakter dieser Abschätzungen erhalten.

Tabelle 4. Die Funktion $f(b)$ besitzt (für $r < \bar{r}$ und Zustände mit $l > 0$)

	$b = 0$ und $n = 2$	$b = 0$ und $n > 2$	$b = \sqrt{N^2 - a^2}$ und $n > 2$
$a > N$	Maximum	Maximum	—
$a = N$	Maximum	kein Extremum	—
$a < N$	Maximum	Minimum	Maximum

Es bleiben also bei analogem Grad der Vereinfachungen und Vernachlässigungen alle Aussagen der Arbeit¹ auch hier qualitativ erhalten, wenn man hinzusetzt, daß wir in dieser Arbeit gegenüber¹ n durch $n + 1$ ersetzen müssen und die Fälle mit $l = 0$ wegen deren Nichtaufspaltung aus der Diskussion ausklammern.

6. Anhang: Eine Illustration

Wir wollen ein Beispiel betrachten, das allerdings mehr der Illustration dienen als wahre Sachverhalte widerspiegeln soll. Nehmen wir Benzol als Aromaten, so müssen wir zuerst nach der Größe des Ringradius fragen. Einmal können wir dazu den Radius des in das gleichseitige Benzol-Sechseck eingeschriebenen Kreises (a_1) verwenden, zum anderen können wir die Fläche G des Sechsecks ausrechnen (die ja auch sonst im Zusammenhang mit Ringstromüberlegungen eine große Rolle spielt, vgl. ¹¹⁻¹³ u. a.) und sie einer Kreisfläche gleichsetzen, d. h. $G = \pi a_2^2$.

Für das Benzol finden wir mit einem CC-Abstand von 2,646 a_0 (a_0 Bohrscher Radius)

$$a_1 = 2,292 a_0; \quad G = 18,190 a_0^2 \quad \text{und} \quad a_2 = 2,406 a_0.$$

Damit ein Atomkern nicht im Ringmittelpunkt liegt, sollte, falls das zu betrachtende Atomelektron im Zustand mit der Hauptquantenzahl n ist, die folgende Ungleichung richtig sein:

$$a_\rho < N = \frac{z_e(n)}{2x} = \frac{z_e(n) \cdot n}{2Z^*} \quad (\rho = 1 \text{ oder } 2),$$

wobei wir den Slater-Exponenten x als $x = Z^* n^{-1}$ (in atom. Einh.)

Tabelle 5

n^*	$g^m(n, 1)$	$g^o(n, 1)$	$g^m(n, 2)$	$g^o(n, 2)$
2	0,57	—	0,54	—
3	2,53	1,86	2,41	1,77
3,7	4,48	3,79	4,27	3,61
4	5,54	4,80	5,28	4,57
4,2	6,20	5,47	5,91	5,21

Tabelle 6

Atom	Elektron		Z^*		δ/a_0	V_0
	n	l	nach ⁸	nach ¹⁴		
Li	2		1,3	1,3	5,91	12,56
Na	3		2,2	2,2	7,24	22,8
K	4	0	2,2	2,2	9,00	43,4
Rb	5		2,2	2,7	9,49	53,1
Cs	6		2,2	2,7	10,20	65,9
B	2		2,6	2,6	3,59	4,6
Al	3		3,5	3,5	5,33	9,9
Ga	4	1	5,0	5,3	5,10	11,7
In	5		5,0	5,3	5,93	15,3
Tl	6		5,0	5,3	6,46	16,9

δ = Atomdurchmesser (aus ¹⁶); V_0 = Nullpunktsvolumen in cm^3/mol (aus ¹⁷).

angesetzt haben. Z^* ist die effektive Kernladungszahl, und wir bedenken, daß wir auch unter n die effektive Hauptquantenzahl n^* verstehen wollen. Wir können als Kriterium somit auch schreiben

$$Z^* < \frac{z_e(n) \cdot n}{2 a_\rho} = g(n, \rho).$$

Die Kennziffern $g(n, \rho)$ haben wir in Tab. 5 zusammengestellt, wobei wir noch zwischen den Werten $g^m(n, \rho)$, die mit den Zahlen $z_e(n)$ für einen angeregten Aromaten¹ berechnet wurden, und $g^o(n, \rho)$, für welche die $z_e(n)$ der vorliegenden Arbeit herangezogen wurden, unterschieden haben.

Als Atome wollen wir solche betrachten, deren Grundzustandskonfiguration ein einzelnes ns - oder np -Elektron enthält [für die ersteren haben nur die Kennzahlen $g^m(n, \rho)$ einen Sinn]. Wir wählen daher die Elemente der ersten und dritten Hauptgruppe des Periodensystems.

Die effektiven Kernladungszahlen schätzen wir nach den Regeln von *Bacanov* et al.¹⁴ und zum Vergleich von *Slater*⁸ ab. Die für Berechnungen mit *Slater*-Orbitalen sonst gut geeigneten Regeln von *Burns*¹⁵ erwiesen sich hier als nicht vorteilhaft. Tab. 6 zeigt die abgeschätzten Werte Z^* für die interessierenden Elektronen.

Aus dem Vergleich der Tab. 5 und 6 ersehen wir, daß die Atome Li, B, Al und Ga im Ringmittelpunkt liegen sollten, während die Atome Na, K, Rb, Cs und Tl aus diesem herausgerückt sind. Das Wasserstoffatom kann nach ¹ nur im Ringmittelpunkt liegen. Beim Indiumatom ist auf Grund der ungenauen Werte und der schwankenden Resultate eine Aussage schwer zu treffen.

Die in Tab. 6 angeführten „geometrischen“ Parameter sind mit diesen Feststellungen insofern im Einklang, als alle Atome mit kleinerem δ bzw. V_0 als beim Indium im Ringmittelpunkt liegen können und die Atome, bei denen diese Werte größer als beim Indium sind, außerhalb des Ringmittelpunktes liegen sollten. Eine weitergehende Korrelation wäre aber sicher nicht sinnvoll.

Literatur

- ¹ 1. Mitt.: *H.-G. Bartel*, Mh. Chem. **108**, 853 (1977).
- ² *E. U. Condon* und *G. H. Shortly*, The Theory of Atomic Spectra, S. 52. Cambridge: University Press. 1964.
- ³ *H. L. Schäfer* und *G. Gliemann*, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, S. 437 ff. Leipzig: Akadem. Verlagsges. 1967.
- ⁴ *A. Messiah*, Quantum Mechanics, App. C. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp. 1962.
- ⁵ *L. Zülicke*, Quantenchemie, Bd. 1, S. 471. Berlin: VEB Deutscher Verl. Wiss. 1973.
- ⁶ *F. E. Harris* und *H. H. Michels*, Adv. Chem. Phys. **8**, 205 (1967).
- ⁷ *H.-J. Spitzer*, Ein Beitrag zur Berechnung quantenchemischer Integrale über *Slater*-Funktionen mit gebrochenen Hauptquantenzahlen, Dissert., Humboldt-Univ., Berlin 1975.
- ⁸ *J. C. Slater*, Phys. Rev. **36**, 57 (1930).
- ⁹ Tables of the *Clebsch—Gordan* Coefficients. Peking: Science Press. 1965.
- ¹⁰ *J. A. Krugljak* und *D. R. Whitman*, Tablicy integralov kvantovoj chimii, tom I. Moskau: Vyčislitel'nyj centr AN SSSR. 1965.
- ¹¹ *L. Pauling*, J. Chem. Phys. **4**, 673 (1936).
- ¹² *F. Baer*, *H. Kuhn* und *W. Regel*, Z. Naturforsch. **22 a**, 103 (1967).
- ¹³ *R. J. Abraham*, Mol. Phys. **4**, 145 (1961).
- ¹⁴ *S. S. Bacanov*, *L. N. Mazalov* und *V. I. Čirkov*, Izv. SO AN SSSR No. 2, 121 (1961).

- ¹⁵ *G. Burns*, J. Chem. Phys. **41**, 1521 (1964).
¹⁶ American Institute of Physics Handbook, Tab. 7b-3. New York-Toronto-London: McGraw-Hill. 1957.
¹⁷ *J. D'Ans* und *E. Laz*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 48. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer. 1949.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. H.-G. Bartel

Sektion Chemie

Arbeitsgruppe Magnetochemie

Humboldt-Universität zu Berlin

Bunsenstraße 1

DDR-108 Berlin

Deutsche Demokratische Republik