

**Ein einfaches Modell zur Beeinflussung der atomaren Spin—Bahn-Kopplung durch einen Ringstrom, 3. Mitt.**

Von

**H.-G. Bartel**

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

Mit 1 Abbildung

*(Eingegangen am 10. November 1976)**A Simple Model Describing the Influence of a Ring Current on the Atomic Orbital Coupling, III*

As an extension of earlier work<sup>2</sup>, two further approaches were made to the calculation of the vector potential due to the electron of the atom. The first made use of the formula for a point charge at a large distance from the point of interaction, while the second was based on the quantum mechanical formula for the current density. In principle the results are in accordance with those obtained previously.

## 1. Problem

Es ist in den beiden vorangegangenen Arbeiten<sup>1, 2</sup> ein Modell vorgestellt worden, das die Beeinflussung der Spin—Bahn-Kopplung eines Einelektronen-Atoms durch den Ringstrom eines Aromaten

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_{\Delta\lambda} + \mathbf{j}_v$$

qualitativ beschreiben sollte. In der ersten Mitt.<sup>1</sup> wurde ein angeregter Aromat untersucht ( $\Delta\lambda \neq 0$ ) und der mit einem  $\mathbf{a}$ -Feld ( $\mathbf{a}$  = Vektorpotential) zusammenhängende Anteil  $\mathbf{j}_v$  unterdrückt, während in der zweiten<sup>2</sup> bei einem nicht angeregten Aromaten ( $\mathbf{j}_{\Delta\lambda} = \mathbf{0}$ ) nur dieser Anteil betrachtet wurde. Der Vektor  $\mathbf{j}_v$  ist allgemein

$$\mathbf{j}_v = -\frac{r_0 v c}{2\pi} \mathbf{a}$$

( $r_0 = e_0^2/m_0 c^2$ ,  $v$  = Anzahl der Aromatenelektronen), wobei unter Verzicht auf ein äußeres Magnetfeld der Vektor  $\mathbf{a}$  mit Hilfe des Ge-

setzes von *Biot* und *Savart* auf die Bewegung des punktförmig gedachten Atomelektrons zurückgeführt wurde

$$\mathfrak{a} = -\frac{e_0}{m_0 c} |\mathfrak{R}|^{-1} \hat{\mathfrak{p}}$$

( $\hat{\mathfrak{p}}$  = Impulsoperator,  $\mathfrak{R} = \mathfrak{r} - \bar{\mathfrak{r}}$ , der Strich bezeichnet den Aromaten). Wegen

$$\hat{\mathfrak{w}} = \frac{1}{m_0} \hat{\mathfrak{p}} + \frac{e_0}{m_0 c} \bar{\mathfrak{a}} \quad (1)$$

mit

$$\bar{\mathfrak{a}} = -\frac{1}{c} \int_0^{2\pi} d\bar{\varphi} |\mathfrak{R}|^{-1} j_{\nu} = -\frac{r_0 \nu}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\bar{\varphi} |\mathfrak{R}|^{-1} \alpha \quad (2)$$

fanden wir im Operator der Spin—Bahn-Kopplung

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

den Zusatzterm

$$\hat{O} = 4\pi B(\nu) r^{-3} [S, \hat{\mathfrak{s}} \hat{\mathfrak{l}}]_+ \quad (4)$$

mit

$$B(\nu) = \frac{Z r_0^3 \hbar}{4 m_0} \nu,$$

$$S = \sum_{\tau=0}^{\infty} \frac{\sqrt{2\tau+2}}{2\tau+1} X_{\tau} Y_{\tau}^0(\bar{\vartheta}, \bar{\varphi}) Y_{\tau}^0(\vartheta, \varphi) \text{ und } X_{\tau} = r_{<}^{\tau} / r_{>}^{\tau+2}, \quad (4a)$$

der die Beeinflussung durch den Ringstrom beschrieb.

Unter Beibehaltung der Anordnung von Ring und Atom<sup>1</sup> und der Bezeichnungen von <sup>2</sup> wollen wir in der vorliegenden Untersuchung für einen nicht angeregten Aromaten den Ansatz zur Berechnung von  $\alpha$  etwas abwandeln. Dabei soll im Fall *A* ebenfalls ein punktförmiges Elektron betrachtet werden, aber sofort die Annahme  $r \ll \bar{r}$  benutzt werden, so daß  $\alpha$  nach der Gl. (vgl. <sup>3</sup>)

$$\alpha = -\frac{e_0}{2c} r^{-3} (\mathfrak{r} \times \hat{\mathfrak{w}}) \times \bar{\mathfrak{r}} = \frac{e_0}{2m_0 c} r^{-3} (\bar{\mathfrak{r}} \times \hat{\mathfrak{l}}) \quad (5)$$

mit  $\hat{\mathfrak{l}} = \mathfrak{r} \times \hat{\mathfrak{p}}$

berechnet werden kann. Im Fall *B* wird das Vektorpotential über das Gesetz von *Biot* und *Savart*

$$\alpha = \frac{1}{c} \int_0^{\infty} dr r^2 \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \int d\sigma |\mathfrak{R}|^{-1} j_A \quad (6)$$

aus der allgemeinen Gleichung für den Stromdichtevektor

$$\mathbf{j}_A = \frac{e_0 \hbar i}{2 m_0} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (7)$$

mit

$$\psi = R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) \chi_{m_s}(\sigma)$$

bestimmt.

## 2. Der Fall A

Setzen wir den Ausdruck (5) für das Vektorpotential in die Gl. (2) ein, so bekommen wir

$$\bar{\mathbf{a}} = -\frac{e_0 r_0 v}{4 \pi m_0 c} \bar{r}^{-3} \int_0^{2\pi} d\bar{\varphi} |\mathcal{R}|^{-1} (\bar{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{l}})$$

und unter Benutzung der Gl. (1) und (3)

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SB} &= \frac{Z r_0 \hbar}{2 m_0} \bar{r}^{-3} \hat{\mathbf{g}} \hat{\mathbf{l}} - \frac{Z \hbar r_0^3 v}{8 \pi m_0} (\bar{r}\bar{r})^{-3} \hat{\mathbf{g}} \int_0^{2\pi} d\bar{\varphi} |\mathcal{R}|^{-1} (\bar{\mathbf{r}} \times (\bar{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{l}})) \\ &= \hat{H}_{SB}^{(0)} + \hat{P}. \end{aligned}$$

Den zusätzlichen Operator  $\hat{P}$  können wir wegen  $\bar{\mathbf{r}} \times (\bar{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{l}}) = -(\bar{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{l}})$  auch als

$$\hat{P} = \frac{1}{\pi} B(v) (\bar{r}\bar{r})^{-3} \int_0^{2\pi} d\bar{\varphi} |\mathcal{R}|^{-1} (\bar{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{l}})$$

aufschreiben. Das Integral

$$I = (\bar{r}\bar{r})^{-3} \int_0^{2\pi} d\bar{\varphi} |\mathcal{R}|^{-1} (\bar{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{l}})$$

berechnen wir mit der *Laplace*-Entwicklung von  $|\mathcal{R}|^{-1}$  und mit  $\bar{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{l}} = r \bar{r} [\sin \vartheta \sin \bar{\vartheta} (\cos \varphi \cos \bar{\varphi} + \sin \varphi \sin \bar{\varphi}) + \cos \vartheta \cos \bar{\vartheta}]$  zu

$$\begin{aligned} I &= 4 \pi (\bar{r}\bar{r})^{-2} [\sin \vartheta \sin \bar{\vartheta} \sum_{\tau=1}^{\infty} (2\tau+1)^{-1} R_{\tau} P_{\tau}^1(\cos \vartheta) P_{\tau}^1(\cos \bar{\vartheta}) + \\ &\quad + \cos \vartheta \cos \bar{\vartheta} \sum_{\tau=0}^{\infty} (2\tau+1)^{-1} R_{\tau} P_{\tau}^0(\cos \vartheta) P_{\tau}^0(\cos \bar{\vartheta})], \end{aligned}$$

wobei wegen der Voraussetzung  $r < \bar{r}$  das Symbol  $R_{\tau}$

$$R_{\tau} = r^{\tau} \bar{r}^{-\tau-1}$$

bedeutet. Nach einigen Umformungen und unter Heranziehen der Relationen für  $\sin \vartheta P_l^m(\cos \vartheta)$  und  $\cos \vartheta P_l^m(\cos \vartheta)$  (siehe <sup>4</sup>) ergibt sich dann

$$I = 8 \pi^2 (r \bar{r})^{-2} \sum_{\tau=0}^{\infty} \left( \frac{\tau + 1}{2\tau + 3} R_{\tau+1} + \frac{\tau}{2\tau - 1} R_{\tau-1} \right) \frac{1}{2\tau + 1} Y_{\tau}^0(\bar{\vartheta}, \bar{\varphi}) Y_{\tau}^0(\vartheta, \varphi).$$

Bedenken wir, daß jetzt für das Symbol  $X_{\tau}$  in Gl. (4a)  $X_{\tau} = r^{\tau} \bar{r}^{-\tau-2}$  zu setzen ist, so gilt

$$R_1 R_{\tau+1} = X_{\tau+2} \text{ und } R_1 R_{\tau-1} = X_{\tau} \text{ (} R_1 = r \bar{r}^{-2} \text{)}.$$

Damit finden wir für den Operator  $\hat{P}$

$$\hat{P} = 4 \pi B(\nu) r^{-3} [S', \hat{\mathfrak{g}} \hat{\mathfrak{I}}]_+$$

mit

$$S' = \sum_{\tau=0}^{\infty} (2\tau + 1)^{-1} \left( \frac{\tau + 1}{2\tau + 3} X_{\tau+2} + \frac{\tau}{2\tau - 1} X_{\tau} \right) Y_{\tau}^0(\bar{\vartheta}, \bar{\varphi}) Y_{\tau}^0(\vartheta, \varphi),$$

wobei wir wie in <sup>2</sup> den Antikommutator eingeführt haben, damit  $\hat{P}$  hermitesch ist.

Vergleichen wir die Operatoren  $\hat{P}$  und  $\hat{O}$  [Gl. (4) und (4a)], so stellen wir fest, daß sie sich nur in den Radialanteilen der Summen  $S$  bzw.  $S'$  unterscheiden, wenn man für  $S$  ebenfalls die Einschränkung  $r < \bar{r}$  benutzt. Damit brauchen wir, falls wir diese Bedingung nicht verlassen wollen, die Matrixelemente der 2. Mitt.<sup>2</sup> nicht erneut zu berechnen, wenn in diesen Ausdrücken die Faktoren  $\sqrt{2\tau + 2} N_{\tau}^n(l, l')$  in den einzelnen Summanden durch  $\frac{\tau + 1}{2\tau + 3} N_{\tau+2}^n(l, l') + \frac{\tau}{2\tau - 1} N_{\tau}^n(l, l')$  ersetzt werden, wobei jetzt

$$N_{\tau}^n(l, l') = \bar{r}^{-\tau-2} \int_0^{\bar{r}} d r r^{\tau-1} R_{nl}(r) R_{nl'}(r)$$

zu setzen ist. Insbesondere bleiben die Aussagen über die zusätzliche Aufspaltung qualitativ erhalten.

Unter Verwendung aller Vereinfachungen und Vernachlässigungen, die wir schon in der 2. Mitt.<sup>2</sup> benutzt haben, können wir nun eine Funktion  $f(b)$  aufschreiben, mit welcher wir diejenigen  $b$ -Werte ermitteln können, bei denen extremale Aufspaltungen (bei  $l > 0$  und  $r < \bar{r}$ ) vorliegen. Sie hat die Form

$$f(b) = \bar{r}^{-4} \int_0^{\bar{r}} d r R_n^2(r)$$

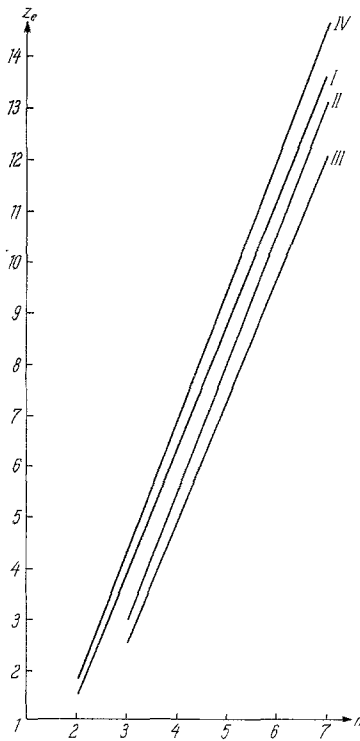


Abb. 1. Die gemittelten Geraden  $z_e = pn + q$ . I: nach Arbeit <sup>1</sup>, II: nach Arbeit <sup>2</sup>, III: diese Arbeit (Fall A), IV: diese Arbeit (Fall B)

Tabelle 1

$n$	3	3,7	4	4,2	5	6	7
$z_e$	2,47	4,16*	4,88	5,32*	7,27	9,62	11,97

\* Ermittelt aus der durch Geradenausgleich erhaltenen Beziehung  $z_e = 2,37 n - 4,63$ .

mit den Slater-Radialfunktionen  $R_n(r) = r^{n-1} e^{-xr}$ ; die notwendige Bedingung lautet nun

$$b \bar{r}^{-4} (R_n^2(\bar{r}) - 4 \bar{r}^{-2} \int_0^{\bar{r}} d r r R_n^2(r)) = 0,$$

die neben  $b = 0$  durch das Verschwinden der Klammer zu erfüllen ist.

Letztere läßt sich mit  $z = 2x\bar{r}$  und  $A_t(z) = \int_1^\infty ds s^t e^{-zs}$  in die Form

$$4(2n-1)! = z^{2n} [zA_0(z) + 4A_{2n-1}(z)]$$

bringen, die sich leicht auswerten läßt. Für einen Wert  $z = z_e$ , der diese Gleichung erfüllt, erhalten wir für die zweite Ableitung  $b^2 \bar{r}^{-2n-8} e^{-z_e} (2n-4-z_e)$ , so daß für  $b \neq 0$  bei  $z_e > 2n-4$  ein Maximum vorliegt. Die ermittelten  $z_e$ -Werte in Abhängigkeit von der Hauptquantenzahl  $n$  zeigt Tab. 1; für  $n = 2$  gilt wieder nur das uninteressante Ergebnis  $z_e = 0$ . Die weitere Diskussion entspricht der in der ersten Mitt.<sup>1</sup> und führt zur Tab. 4 in <sup>2</sup> und deren Aussagen. Abb. 1 zeigt noch einmal die gemittelten Geraden  $z_e = pn + q$  der vorhergehenden und dieser Arbeit. Auf eine Diskussion dieser Verhältnisse kommen wir später zurück.

### 3. Der Fall B

Beachten wir, daß  $Y_l^m(\vartheta, \varphi) = (2\pi)^{-1/2} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}$  gilt, so können wir leicht die Relation

$$\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^* = \frac{im}{\pi} (r \sin \vartheta)^{-1} R_{nl}^2(r) [P_l^m(\cos \vartheta)]^2 \chi_{m_s}^2(\sigma) \mathbf{n}$$

mit  $\mathbf{n} = (-\sin \varphi, \cos \varphi, 0)^T$  ableiten, so daß Gl. (7)

$$j_A = -\frac{e_0 \hbar m}{2\pi m_0} (r \cdot \sin \vartheta)^{-1} R_{nl}^2(r) [P_l^m(\cos \vartheta)]^2 \chi_{m_s}^2(\sigma) \mathbf{n}$$

liefert. Mit dem Gesetz von Biot und Savart (6) bekommen wir dann das Vektorpotential  $\mathbf{a}$ :

$$\mathbf{a} = -\frac{e_0 \hbar m}{m_0 c} S_\tau^m \bar{\mathbf{n}}. \quad (8)$$

Hier bedeutet  $\bar{\mathbf{n}} = (-\sin \bar{\varphi}, \cos \bar{\varphi}, 0)^T$ , und  $S_\tau^m$  steht als Abkürzung für die Summe

$$\begin{aligned} S_\tau^m &= S_\tau^m(\bar{r}, \bar{\vartheta}) = \\ &= \sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{1}{2\tau+1} P_\tau^1(\cos \bar{\vartheta}) M_\tau^{nl}(\bar{r}) \int_0^\pi d\vartheta P_\tau^1(\cos \vartheta) [P_l^m(\cos \vartheta)]^2 \end{aligned}$$

mit dem Radialintegral

$$M_\tau^{nl}(\bar{r}) = \int_0^\infty dr r R_\tau R_{nl}^2(r).$$

Diese Summe kann noch in eine andere Form gebracht werden. Wir benutzen dazu die Gleichungen

$$P_{\tau}^1(\cos \vartheta) = - \sqrt{\frac{2\tau+1}{\tau+1} \frac{(\tau-1)!}{(\tau+1)!}} \sin \vartheta P_{\tau}'(\cos \vartheta)$$

und

$$P_{\tau}'(\cos \vartheta) = \frac{d}{d \cos \vartheta} P_{\tau}^0(\cos \vartheta) = \sum_{\mu=0}^{\tau} (2\tau-1-4\mu) \sqrt{\frac{\tau+1}{\tau-2\mu}} P_{\tau-1-2\mu}^0(\cos \vartheta)$$

mit der Bedeutung

$$p = \begin{cases} (\tau-1)/2, & \text{wenn } \tau \text{ ungerade} \\ \frac{\tau}{2}-1, & \text{wenn } \tau \text{ gerade} \end{cases}$$

(siehe <sup>5</sup>). Damit können die Integrale  $J_{\tau} = \int_0^{\pi} d\vartheta P_{\tau}^1(\cos \vartheta) [P_l^m(\cos \vartheta)]^2$  auf eine Summe von Integralen der Form  $\int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta P_{\tau-1-2\mu}^0 P_l^m P_l^m = C(\tau-1-2\mu, l, m)$  zurückgeführt werden. Da  $\tau-1-2\mu+2l$  gerade sein muß, damit diese letzteren Integrale von Null verschieden sind, braucht die Summe  $S_{\tau}^m$  nur über ungerade  $\tau$  erstreckt zu werden. Es ist daher auch die obere Grenze in der Summe  $P_{\tau}'(\cos \vartheta)$  stets  $p = (\tau-1)/2$ . Da die  $C$ -Integrale ebenfalls verschwinden, wenn nicht  $0 \leq \tau-1-2\mu \leq 2l$  gilt, bekommen wir für  $\tau \geq 2l+1$  die Bedingung  $\mu \geq p-l$ . Somit ergibt sich für die  $J_{\tau}$ -Integrale

$$J_{\tau} = - \sqrt{\frac{2\tau+1}{(\tau+1)!} \frac{(\tau-1)!}{(\tau+1)!}} \sum_{\mu=0,2,\dots,y} \frac{2\mu+1}{\sqrt{\mu+1}} C(\mu, l, m)$$

mit

$$y = \begin{cases} 2l, & \text{wenn } \tau \geq 2l+1 \\ \tau-1, & \text{wenn } \tau \leq 2l-1, l > 0 \end{cases}$$

und für  $S_{\tau}^m$ :

$$S_{\tau}^m = -$$

$$\left[ \sum_{\tau=1,3,\dots,2l-1} U(\tau) P_{\tau}^1(\cos \bar{\vartheta}) M_{\tau}^{nl}(\bar{r}) \sum_{\mu=0,2,\dots,\tau-1} \frac{2\mu+1}{\sqrt{\mu+1}} C(\mu, l, m) \right] -$$

$$- \sum_{\tau=2l+1,2l+3,\dots} U(\tau) P_{\tau}^1(\cos \bar{\vartheta}) M_{\tau}^{nl}(\bar{r}) \left[ \sum_{\mu=0,2,\dots,2l} \frac{2\mu+1}{\sqrt{\mu+1}} C(\mu, l, m) \right]$$

mit

$$U(\tau) = \sqrt{\frac{(\tau-1)!}{(2\tau+1)(\tau+1)!}}$$

Mit Hilfe der Gl. (2) und (8) berechnen wir nun das  $\bar{a}$ -Feld und bekommen

$$\bar{a} = \frac{2e_0 r_0 \hbar m \nu}{m_0 c} S_\tau^m \left[ \sum_{\rho=1}^{\infty} \frac{1}{2\rho+1} R_\rho P_\rho^1(\cos \bar{\vartheta}) P_\rho^1(\cos \vartheta) \right] n.$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit demjenigen, den wir im Falle eines angeregten Aromaten erhielten<sup>1</sup>, so stellen wir fest, daß man sie ineinander überführen kann, wenn man die Vertauschungen  $m \nu \leftrightarrow \Delta \lambda$  und  $-r_0 S_\tau^m \leftrightarrow a^{-1}$  vornimmt.

Weiterhin sehen wir, daß im weiteren nur Zustände mit  $l > 0$  interessieren, da sonst wegen  $m = 0$  die Vektorpotentiale  $a$  und auch  $\bar{a}$  verschwinden. Wir wollen für  $l > 0$  somit Zustände wählen, die Eigenfunktionen zum Operator  $\hat{\mathfrak{S}}\hat{1}$  sind, d. h.

$$F_\pm = [W_\pm(l, m_j) Y_l^{m_j-1/2}(\vartheta, \varphi) \chi_{l/2}(\sigma) \pm \\ \pm W_\mp(l, m_j) Y_l^{m_j+1/2}(\vartheta, \varphi) \chi_{-l/2}(\sigma)] R_{nl}(r)$$

mit

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

Die Berechnung von  $\bar{a}$  verläuft dann genau wie soeben geschildert, und wir erhalten

$$\bar{a}_\pm = \frac{2e_0 r_0 \hbar \nu}{m_0 c} \left[ W_\pm(l, m_j) \left( m_j - \frac{1}{2} \right) S_\tau^{m_j-1/2} \pm \right. \\ \left. \pm W_\mp(l, m_j) \left( m_j + \frac{1}{2} \right) S_\tau^{m_j+1/2} \right] S_\rho n,$$

wobei wir die Abkürzung

$$S_\rho = \sum_{\rho=1}^{\infty} \frac{1}{2\rho+1} R_\rho P_\rho^1(\cos \bar{\vartheta}) P_\rho^1(\cos \vartheta)$$

eingeführt haben und die Indizierung bei  $\bar{a}_\pm$  sich darauf bezieht, in welchem der Zustände  $F_\pm$  sich das Elektron befinden soll.

Betrachten wir nur die energetisch tieferliegenden Zustände  $F_-$  bei gegebenem  $n$  und  $l > 0$ , so können wir wiederum die Matrixelemente mit dem zusätzlichen Spin—Bahn-Kopplungsoperator  $\hat{G}$ , die uns interessieren werden, aufschreiben, und zwar für  $l = 1$ :

$$\langle F(n \ 2P_{1/2}^{\pm 1/2}) | \hat{G} | F(n \ 2P_{1/2}^{\pm 1/2}) \rangle = \pm \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2}{3}} S_\tau^1 a^{-1} B(\nu) Q_1^{n1}$$



und  $l = 2$ :

$$\begin{aligned} &< F(n^2 D_{\bar{r}_2}^{\pm 1/2}) | \widehat{G} | F(n^2 D_{\bar{r}_2}^{\pm 1/2}) > = \pm \\ &\pm \frac{2}{5} \sqrt{\frac{3}{5}} S_{\tau}^{-1} a \bar{r}^{-1} B(\nu) \left[ \frac{1}{3} Q_1^{n2} + \frac{9}{28} \bar{r}^{-2} (4b^2 - a^2) Q_3^{n2} \right] \\ &< F(n^2 D_{\bar{r}_3}^{\pm 3/2}) | \widehat{G} | F(n^2 D_{\bar{r}_3}^{\pm 3/2}) > = \pm \\ &\pm \frac{2}{5} \sqrt{\frac{1}{5}} (S_{\tau}^{-1} - 4 S_{\tau}^2) a \bar{r}^{-1} B(\nu) \left[ Q_1^{n2} - \frac{3}{28} \bar{r}^{-2} (4b^2 - a^2) Q_3^{n2} \right]. \end{aligned}$$

Hierzu haben wir  $S_{\tau}^{-m} = S_{\tau}^m$  beachtet und die Abkürzung

$$Q_{\rho}^{nl} = \int_0^{\infty} dr R_{\rho} R_{nl}^2(r)$$

verwendet.

Für die Diskussion der Abhängigkeit der einzelnen Aufspaltungsmaxima vom Abstand  $b$  zwischen Ringmittelpunkt und Atomkern führen wir wieder die gewohnten Vereinfachungen ein: Beschränkung auf Glieder mit  $\rho = 1$  und  $\tau = 1$ , Verwendung von ( $l$ -unabhängigen) Slater-Radialfunktionen und  $r < \bar{r}$ . Die genannte Abhängigkeit kann dann aus den Extremwerten der Funktion

$$f(b) = \bar{r}^{-2} M_1^{nl} Q_1^{nl} = \bar{r}^{-2} M_1^n Q_1^n = \bar{r}^{-4} \int_0^{\bar{r}} dr r^2 R_n^2(r) \int_0^{\bar{r}} dr r R_n^2(r)$$

abgelesen werden. Nach kurzer Rechnung bekommen wir für die erste Ableitung

$$\frac{df}{db} = \bar{r}^{-8} b [(6 + z + 2n) J z^{2n+1} A_0(z) - 12n J^2 - z^{4n+2} A_0^2(z)] (2x)^{-4n-1}$$

mit  $z = 2x\bar{r}$  und  $J = (2n - 1)! - z^{2n} A_{2-n}(z)$  [die Integrale  $A_t(z)$  siehe oben]. Neben  $b = 0$  verschwindet sie, wenn der Klammerausdruck für  $z = z_e$  verschwindet. Die  $z_e$ -Werte, die das bewirken, sind in Abhängigkeit von  $n$  in Tab. 2 aufgeführt, die gemittelte Gerade ist

Tabelle 2

$n$	2	3	3,7	4	4,2	5	6	7
$z_e$	1,97	4,50	6,19*	6,98	7,40*	9,41	11,82	14,20

\* Ermittelt aus der durch Geradenausgleich erhaltenen Beziehung  $z_e = 2,44 n - 2,85$ .

in Abb. 1 gezeichnet. Eine Betrachtung der zweiten Ableitung zeigt, daß es sich bei den Abständen  $b = \sqrt{(z_e/2x)^2 - a^2}$  um Maxima der Aufspaltung und bei  $b = 0$  um Minima handelt, so daß die prinzipiellen Aussagen der Arbeiten <sup>1</sup> und <sup>2</sup> in bezug auf den Zusammenhang von Ringradius  $a$  und Abstand  $b$  erhalten bleiben.

#### 4. Zusammenfassende Bemerkung

Die Abb. 1 lehrt uns, daß, unabhängig von der gewählten Form der Abschätzung des Vektorpotentials  $\alpha$ , das vom Atomelektron erzeugt wird, im Falle eines nicht angeregten Aromaten in bezug auf die Aufspaltungsgröße in Abhängigkeit vom Atomkern—Ringmittelpunkt-Abstand die Aussagen qualitativ erhalten bleiben. Sie bestehen auch, wenn man zu einem angeregten Aromaten übergeht. Interessant ist allerdings, daß im Fall *B* im Gegensatz zu den beiden anderen auch bei  $n = 2$  und  $l > 0$  ein von Null verschiedener Abstand  $b$  erhalten werden kann, bei dem für  $(z_e/2x) > a$  ein Aufspaltungsmaximum vorliegt. Somit ist die Analogie zwischen dem Vorliegen eines angeregten und eines nicht angeregten Aromaten im Fall *B* am größten.

Eine weitergehende quantitative Diskussion der Ergebnisse lohnt sich nicht, da bei den verwendeten groben Vereinfachungen nur qualitative Aussagen möglich sind.

#### Literatur

- <sup>1</sup> 1. Mitt., Mh. Chem. **108**, 853 (1977).
- <sup>2</sup> 2. Mitt., Mh. Chem. **108**, 1131 (1977)
- <sup>3</sup> L. D. Landau und E. M. Lifšic, Teorija polja, S. 140. Moskau: Izd. Nauka. 1967.
- <sup>4</sup> E. U. Condon und G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, S. 53. Cambridge: University Press. 1964.
- <sup>5</sup> I. A. Sneddon, Spezielle Funktionen der mathematischen Physik und Chemie, S. 87. Mannheim: Bibliographisches Institut, Hochschultaschenbücher-Verl. 1963.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. H.-G. Bartel  
 Sektion Chemie  
 Arbeitsgruppe Magnetochemie  
 Humboldt-Universität zu Berlin  
 Bunsenstraße 1  
 DDR-108 Berlin  
 Deutsche Demokratische Republik