

Ein einfaches Modell zur Beeinflussung der atomaren Spin—Bahn-Kopplung durch einen Ringstrom

1. Mitteilung

Von

Hans-Georg Bartel

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 5. September 1976)

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

A simple model has been made for the interaction of a ring current in excited states with the spin—orbit coupling of a one-electron-atom. It is shown that there exists a condition where the atom cannot be placed in the middle of the ring.

1. Problem

Es sei ein freies atomares Einelektronen-System (im weiteren nur Atom genannt) und ein Aromat gegeben. Den letzteren stellen wir modellartig als einen Kreis dar, auf dem sich seine Elektronen bewegen können, so daß wir das Aromatensystem kurz als Ring bezeichnen werden. Wir wollen untersuchen, welchen Einfluß dieser Ring auf die Spin—Bahn-Kopplung des Atoms hat. Das im weiteren vorgestellte Modell berücksichtigt dabei vom Ring nur den auftretenden Ringstrom. Indem wir die einfachste Anordnung von Atom und Ring (Abb. 1) wählen, können wir auch die Frage diskutieren, ob es über die Beeinflussung der Spin—Bahn-Kopplung möglich ist, Aussagen über den Abstand zwischen Atom und Ringmittelpunkt zu machen.

2. Berechnung des Ringstroms und des Vektorpotentials

Die Berechnung des Vektors der Stromdichte \mathbf{j} lehnen wir an die Arbeit von *Baer et al.*¹ an. Allgemein kann die Stromdichte eines Elek-

trons im Magnetfeld $\mathfrak{S} = \text{rot } \mathfrak{a}$ als

$$\mathbf{j} = -\frac{e_0 \hbar}{2 m_0 i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e_0^2}{m_0 c} \mathfrak{a} \psi \psi^*$$

($e_0 =$ Elementarladung, $m_0 =$ Elektronenmasse, $c =$ Lichtgeschwindigkeit, $\psi =$ Wellenfunktion) aufgeschrieben werden. Für den Fall des Ringes gilt wegen

$$\mathbf{r}_2 = (a \cdot \cos \varphi_2, a \cdot \sin \varphi_2, b)^T$$

für den *Nabla*-Operator

$$\nabla = \frac{1}{a} \left(-\sin \varphi_2 \frac{\partial}{\partial \varphi_2}, \cos \varphi_2 \frac{\partial}{\partial \varphi_2}, 0 \right)^T.$$

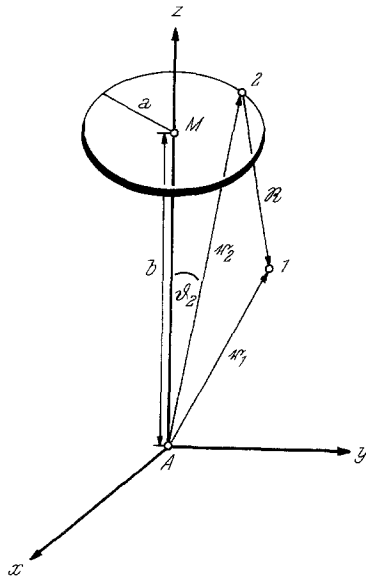


Abb. 1. A Atomkern; M Ringmittelpunkt; a Ringradius, b \overline{AM} ; 1 Atom-elektron; 2 Ringelektron

Aus der *Schrödinger*-Gleichung für das freie Ringelektron bekommt man die Wellenfunktion (normiert)

$$\psi_\lambda = (2\pi)^{-1/2} \cdot \exp(i\lambda\varphi_2) \quad (\lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots).$$

Mit Hilfe dieser Ausdrücke erhalten wir für die Stromdichte eines Ringelektrons

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar e_0 \lambda}{2\pi m_0 a} (\sin \varphi_2, -\cos \varphi_2, 0)^T - \frac{e_0^2}{2\pi m_0 c} \mathfrak{a}.$$

Wir bemerken, daß der erste Summand bei der Bildung des gesamten Ringstroms (Summation über alle besetzten Niveaus) nur im Falle des angeregten Aromaten nicht kompensiert wird (s. 1). Behalten wir auch für die gesamte Stromdichte das Symbol j bei, so ergibt sich

$$j = \frac{\hbar e_0 \Delta \lambda}{2 \pi m_0 a} (\sin \varphi_2, -\cos \varphi_2, 0)^T - \frac{e_0^2 v}{2 \pi m_0 c} a = j_{\Delta \lambda} + j_v, \quad (1)$$

wobei $\Delta \lambda$ im nichtangeregten Aromaten Null, sonst aber eine von Null verschiedene Zahl ist; v ist die Anzahl der Aromatenelektronen.

Nach dem Gesetz von *Biot* und *Savart* hängt die Stromdichte j mit dem Vektorpotential a_{21} nach

$$a_{21} = \frac{1}{c} \int_0^{2\pi} d\varphi_2 |\mathcal{R}|^{-1} j$$

zusammen. Nehmen wir an, daß kein äußeres Magnetfeld vorhanden ist, so wird das Potential a in Gl. (1) von der Bewegung des Atomelektrons erzeugt, d. h. $a = a_{12}$. Für den Ausdruck $|\mathcal{R}|^{-1}$ benutzen wir die *Laplace-Entwicklung*

$$|\mathcal{R}|^{-1} = \sum_{\tau=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\tau}^{\tau} \frac{4\pi}{2\tau+1} R_{\tau}(1,2) Y_{\tau}^{\mu}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{\tau}^{\mu*}(\vartheta_2, \varphi_2).$$

Es ist hierin

$$R_{\tau}(1,2) = \begin{cases} r_1^{\tau}/r_2^{\tau+1}, & \text{wenn } r_1 < r_2 \\ r_2^{\tau}/r_1^{\tau+1}, & \text{wenn } r_2 < r_1 \end{cases}$$

und

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

wobei wir die zugeordneten (normierten) *Legendreschen* Funktionen $P_{\tau}^{\mu}(\cos \vartheta)$ mit der Eigenschaft

$$P_{\tau}^{-\mu}(\cos \vartheta) = (-1)^{\mu} P_{\tau}^{\mu}(\cos \vartheta)$$

in der Form verwenden, wie sie in ² gegeben sind. Unter Benutzung dieser Relationen errechnet man leicht:

$$a_{21} = \frac{\hbar e_0 \Delta \lambda}{c \cdot m_0 a} \left(\sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{2}{2\tau+1} R_{\tau}(1,2) P_{\tau}^1(\cos \vartheta_1) P_{\tau}^1(\cos \vartheta_2) \right) \times \\ \times (\sin \varphi_1, -\cos \varphi_1, 0)^T - \frac{e_0^2 v}{2\pi m_0 c^2} \int_0^{2\pi} d\varphi_2 |\mathcal{R}|^{-1} a_{12}.$$

Für das Folgende wollen wir der Kürze halber

$$a_{21} = \frac{\hbar e_0 \Delta \lambda}{c \cdot m_0 a} S_1 n_1 - \frac{r_0 v}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi_2 |\mathfrak{R}|^{-1} a_{12} \quad (2)$$

schreiben ($r_0 = e_0^2/m_0 c^2$ ist der „klassische Elektronenradius“, $r_0 \approx 5,3249 \cdot 10^{-5} a_0$, a_0 — *Bohrscher* Radius).

3. Der erweiterte Spin—Bahn-Kopplungsoperator

Der Operator der Spin—Bahn-Kopplung für das atomare Problem läßt sich durch die Gleichung

$$\hat{H}_{SB} = \frac{\hbar e_0}{2 m_0 c^2} \hat{g}_1 (\mathfrak{E} \times \hat{w}_1)$$

ausdrücken. \hat{g}_1 ist der Spin-Operator, und \mathfrak{E} bezeichnet den Vektor des elektrischen Feldes, der im vorliegenden Fall des Kern-Coulomb-Feldes

$$\mathfrak{E} = \frac{Z e_0}{r_1^3} \cdot \mathbf{r}_1$$

(Z = Kernladungszahl) angesetzt werden kann. \hat{w}_1 stellt den Geschwindigkeitsoperator dar, für den nach den Gesetzen der Quantenmechanik

$$\hat{w}_1 = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\mathbf{r}}_1] = \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{\mathbf{p}}_1}$$

gilt. Bei Vorhandensein eines Magnetfeldes $\mathfrak{S} = \text{rot } \mathfrak{a}$ ist der vom Impulsoperator $\hat{\mathbf{p}}_1$ abhängige Summand im Hamiltonoperator \hat{H} genau $(2 m_0)^{-1} \left(\hat{\mathbf{p}}_1 + \frac{e_0}{c} \mathfrak{a} \right)^2$, so daß wir

$$\hat{w}_1 = \frac{1}{m_0} \left(\hat{\mathbf{p}}_1 + \frac{e_0}{c} \mathfrak{a} \right) \quad (3)$$

erhalten. Verzichten wir wiederum auf die Betrachtung eines äußeren Magnetfeldes, so ist $\mathfrak{a} = \mathfrak{a}_{12}$ zu setzen. Bevor wir a_{21} in den Ausdruck für \hat{w}_1 einsetzen, wollen wir \mathfrak{a}_{12} angeben. Erneut verwenden wir das Gesetz von *Biot* und *Savart*, jetzt aber mit einer Punktladung — $e_0 \delta(\mathbf{r}_1' - \mathbf{r}_1)$ als Quelle:

$$a_{12} = -\frac{e_0}{c} \int d^3 \mathbf{r}_1' \delta(\mathbf{r}_1' - \mathbf{r}_1) \hat{w}_1 |\mathfrak{R}|^{-1} = -\frac{e_0}{c} |\mathfrak{R}|^{-1} \hat{w}_1.$$

Damit liefert Gl. (2)

$$\hat{w}_1 = \frac{1}{m_0} \hat{p}_1 + \frac{\hbar r_0 \Delta \lambda}{m_0 a} S_1 n_1 + \frac{r_0^2 v}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi_2 |\mathcal{R}|^{-1} \hat{w}_1. \quad (4)$$

Offensichtlich können wir wegen der Kleinheit von r_0 vorerst das Glied mit r_0^2 vernachlässigen (was einer Vernachlässigung der Rückwirkung der Bewegung des Elektrons auf seine Geschwindigkeit entspricht), so daß wir für \hat{w}_1

$$\hat{w}_1 = \frac{1}{m_0} \hat{p}_1 + \frac{\hbar r_0 \Delta \lambda}{m_0 a} S_1 n_1$$

schreiben können. Damit und mit dem aufgeschriebenen Ausdruck für \mathcal{E} bekommen wir für den erweiterten Spin—Bahn-Kopplungsoperator

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SB} &= \hat{H}_{SB}^{(0)} + \hat{H}_{SB}^{(1)} = \frac{Z \hbar r_0}{2 m_0} r_1^{-3} \hat{\mathfrak{s}}_1 (\mathbf{r}_1 \times \hat{\mathbf{p}}_1) + \\ &+ \frac{Z \hbar^2 r_0^2 \Delta \lambda}{2 m_0 a} r_1^{-3} S_1 \hat{\mathfrak{s}}_1 (\mathbf{r}_1 \times \mathbf{n}_1). \end{aligned}$$

Wegen $\mathbf{r}_1 = r_1 (\sin \vartheta_1 \cos \varphi_1, \sin \vartheta_1 \sin \varphi_1, \cos \vartheta_1)^T$ berechnen wir

$$\mathbf{m} = \mathbf{r}_1 \times \mathbf{n}_1 = r_1 (\cos \vartheta_1 \cos \varphi_1, \cos \vartheta_1 \sin \varphi_1, -\sin \vartheta_1)^T.$$

Von nun ab wollen wir wegen der einfacheren Schreibweise den Index 1 für das Atom unterdrücken. Da $\hat{\mathfrak{s}} = (\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z)^T$ ist, können wir

$$\begin{aligned} \hat{\mathfrak{s}} \mathbf{m} &= \hat{s}_z m_z + \frac{1}{2} (\hat{s}_x + i \hat{s}_y) (m_x - i m_y) + \frac{1}{2} (\hat{s}_x - i \hat{s}_y) (m_x + i m_y) = \\ &= r \left[-\sin \vartheta \cdot \hat{s}_z + \frac{1}{2} e^{-i\varphi} (\hat{s}_x + i \hat{s}_y) \cos \vartheta + \frac{1}{2} e^{i\varphi} (\hat{s}_x - i \hat{s}_y) \cos \vartheta \right] \end{aligned}$$

für die späteren Betrachtungen heranziehen.

4. Wahl der Funktionen für das atomare Teilchen

Um im folgenden Aussagen über die Matrixelemente des gestörten atomaren Problems machen zu können, benötigen wir die Wellenfunktionen des ungestörten Problems. Da es sich hierbei nach Voraussetzung um ein Eielektronenteilchen handelt, liegt es vorerst nahe, Wasserstofffunktionen bzw. deren Linearkombinationen zu benutzen. Wir schreiben eine solche normierte Funktion in der Form

$$\psi(n, l, m, m_s) = R_{nl}(r) P_l^m(\cos \vartheta) \phi_m(\varphi) \chi_{m_s}(\sigma)$$

auf. $R_{nl}(r)$ ist eine Radialfunktion, die Funktionen $P_l^m(\cos \vartheta)$ und $\phi_m(\varphi)$ wurden schon oben erläutert; $\chi_{m_s}(\sigma)$ ist die Spinfunktion mit der Quantenzahl $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Für $l > 0$ verwenden wir die folgenden Linearkombinationen, die Eigenfunktionen des Operators $\hat{H}_{SB}^{(0)}$ sind (vgl. 3):

$$F(n \ 2L_{l+\frac{1}{2}}^{mj}) = F_+ = W_+(l, m_j) \psi(n, l, m_j - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\ + W_-(l, m_j) \psi(n, l, m_j + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$$

und

$$F(n \ 2L_{l-\frac{1}{2}}^{mj}) = F_- = W_-(l, m_j) \psi(n, l, m_j - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\ - W_+(l, m_j) \psi(n, l, m_j + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$$

mit

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

für $l = 0$ behalten wir natürlich die beiden Funktionen $\psi(n, 0, 0, \frac{1}{2}) = \psi_{\frac{1}{2}}$ und $\psi(n, 0, 0, -\frac{1}{2}) = \psi_{-\frac{1}{2}}$ bei.

Die Anwendung des Operators \hat{s}_m auf diese vier Funktionstypen ergibt:

$$\hat{s}_m \psi_{\pm \frac{1}{2}} = \frac{1}{2} r R_{n, 0} P_0^0 \cdot (\mp \sin \vartheta \cdot \phi_0 \cdot \chi_{\pm \frac{1}{2}} + \cos \vartheta \cdot \phi_{\pm 1} \chi_{\mp \frac{1}{2}})$$

und

$$\hat{s}_m F_{\pm} = \frac{1}{2} r R_{nl} (W_{\pm}(l, m_j) P_l^{mj-\frac{1}{2}} (\phi_{mj+\frac{1}{2}} \chi_{-\frac{1}{2}} \cos \vartheta \\ - \phi_{mj-\frac{1}{2}} \chi_{\frac{1}{2}} \sin \vartheta) \\ \pm W_{\mp}(l, m_j) P_l^{mj+\frac{1}{2}} (\phi_{mj-\frac{1}{2}} \chi_{\frac{1}{2}} \cos \vartheta + \phi_{mj+\frac{1}{2}} \chi_{-\frac{1}{2}} \sin \vartheta)),$$

wobei wir die Argumente der Funktionen R_{nl} , P_l^m , ϕ_m und $\chi_{\pm \frac{1}{2}}$ nicht angeführt und die Beziehungen

$$\hat{s}_z \chi_{m_s} = m_s \chi_{m_s}$$

und

$$(\hat{s}_x \pm i \hat{s}_y) \chi_{m_s} = \sqrt{\left(\frac{1}{2} \pm m_s + 1\right) \left(\frac{1}{2} \pm m_s\right)} \chi_{m_s \pm 1}$$

angewendet haben.

5. Abschätzung der Matrixelemente

5.1. Allgemeine Formeln für die zusätzlichen Integrale

Da die durch das Vorhandensein des Operators $\hat{H}_{SB}^{(1)}$ zu erwartende zusätzliche Aufspaltung wie im Falle der reinen Spin—Bahn-Kopp-

lung $\widehat{H}_{SB}^{(0)}$ gegenüber den Termabständen mit verschiedenen Hauptquantenzahlen n klein sein wird, genügt es auch hier, nur Zustände mit gleichem n zur Berechnung der Matrixelemente heranzuziehen. Aus diesem Grunde und wegen der Hermitezität von $\widehat{H}_{SB}^{(1)}$ haben wir zehn Integraltypen zu betrachten. Bevor wir das tun, schreiben wir $\widehat{H}_{SB}^{(1)}$ in die bequemere Form

$$\widehat{H}_{SB}^{(1)} = \widehat{O} = \frac{1}{a} C(\Delta\lambda) r^{-2} \left(\sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{2}{2\tau+1} R_{\tau}(1,2) P_{\tau}^{-1}(1) P_{\tau}^{-1}(2) \right) \widehat{s} \bar{m}$$

mit

$$\bar{m} = r^{-1} m \quad \text{und} \quad C(\Delta\lambda) = \frac{Z \cdot \hbar^2 r_0^2 \Delta\lambda}{2 m_0}$$

um und führen die Abkürzungen

$$Q_{\tau}^n(l, l') = \int_0^{\infty} dr R_{\tau}(1,2) R_{nl}(r) R_{n'l'}(r)$$

und

$$\langle f(\vartheta) \rangle = \int_0^{\pi} d\vartheta \sin\vartheta \cdot f(\vartheta)$$

ein. Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\pm 1/2} | \widehat{O} | \psi_{\pm 1/2} \rangle &= \mp \frac{1}{2a} C(\Delta\lambda) \sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{2}{2\tau+1} P_{\tau}^{-1}(2) Q_{\tau}^n(0,0) \\ \langle P_0^0 P_0^0 P_{\tau}^{-1} \sin\vartheta \rangle & \\ \langle \psi_{1/2} | \widehat{O} | \psi_{-1/2} \rangle &= 0 \\ \langle \psi_{1/2} | \widehat{O} | F_{\pm} \rangle &= \frac{1}{2a} C(\Delta\lambda) \sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{2}{2\tau+1} P_{\tau}^{-1}(2) Q_{\tau}^n(0,l) \delta_{m_j}^{1/2} \times \\ &\times [-W_{\pm}(l, 1/2) \langle P_0^0 P_{\tau}^{-1} P_l^0 \sin\vartheta \rangle \pm W_{\mp}(l, 1/2) \langle P_0^0 P_{\tau}^{-1} P_l^1 \cos\vartheta \rangle] \\ \langle \psi_{-1/2} | \widehat{O} | F_{\pm} \rangle &= \frac{1}{2a} C(\Delta\lambda) \sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{2}{2\tau+1} P_{\tau}^{-1}(2) Q_{\tau}^n(0,l) \delta_{m_j}^{-1/2} \times \\ &\times [-W_{\mp}(l, 1/2) \langle P_0^0 P_{\tau}^{-1} P_l^1 \cos\vartheta \rangle \pm W_{\pm}(l, 1/2) \langle P_0^0 P_{\tau}^{-1} P_l^0 \sin\vartheta \rangle] \end{aligned}$$

[Man beachte: $W_{\pm}(l, 1/2) = W_{\mp}(l, -1/2)$!]

$$\begin{aligned} \langle F_{\pm} | \widehat{O} | F'_{\pm} \rangle &= \frac{1}{2a} C(\Delta\lambda) \sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{2}{2\tau+1} P_{\tau}^{-1}(2) Q_{\tau}^n(l, l') \delta_{m_j}^{m_j'} \times \\ &\times [-W_{\pm}(l, m_j) W_{\pm}(l', m_j) \langle P_{\tau}^{-1} P_l^{m_j-1/2} P_l^{m_j-1/2} \sin\vartheta \rangle \\ &\pm W_{\mp}(l, m_j) W_{\pm}(l', m_j) \langle P_{\tau}^{-1} P_l^{m_j+1/2} P_l^{m_j-1/2} \cos\vartheta \rangle] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \pm W_{\pm}(l, m_j) W_{\mp}(l', m_j) < P_{\tau}^{-1} P_l^{m_j - \frac{1}{2}} P_{l'}^{m_j + \frac{1}{2}} \cos \vartheta > \\
& + W_{\mp}(l, m_j) W_{\mp}(l', m_j) < P_{\tau}^{-1} P_l^{m_j + \frac{1}{2}} P_{l'}^{m_j + \frac{1}{2}} \sin \vartheta >] \\
& < F_- | \hat{O} | F'_+ > = \frac{1}{2a} C(\Delta \lambda) \sum_{\tau=1}^{\infty} \frac{1}{2\tau+1} P_{\tau}^{-1}(2) Q_{\tau}^n(l, l') \delta_{mj}^{mj'} \\
& [- W_-(l, m_j) W_+(l', m_j) < P_{\tau}^{-1} P_l^{m_j - \frac{1}{2}} P_{l'}^{m_j - \frac{1}{2}} \sin \vartheta > \\
& + W_-(l, m_j) W_-(l', m_j) < P_{\tau}^{-1} P_l^{m_j - \frac{1}{2}} P_{l'}^{m_j + \frac{1}{2}} \cos \vartheta > \\
& - W_+(l, m_j) W_+(l', m_j) < P_{\tau}^{-1} P_l^{m_j + \frac{1}{2}} P_{l'}^{m_j - \frac{1}{2}} \cos \vartheta > \\
& - W_+(l, m_j) W_-(l', m_j) < P_{\tau}^{-1} P_l^{m_j + \frac{1}{2}} P_{l'}^{m_j + \frac{1}{2}} \sin \vartheta >] \\
& [F'_{\pm} = F(n^2 L_{\nu}^{m'_{\pm \frac{1}{2}}}); \delta_j^i \text{ bedeutet das Kronecker-Symbol].
\end{aligned}$$

Unter Verwendung der Beziehungen (s. 2)

$$P_0^0 = (1/2)^{1/2}, \cos \vartheta = (2/3)^{1/2} P_1^0, \sin \vartheta = - (4/3)^{1/2} P_1^1,$$

$$\cos \vartheta \cdot P_l^m = \sqrt{\frac{(l+1-m)(l+1+m)}{(2l+1)(2l+3)}} P_{l+1}^m + \sqrt{\frac{(l-m)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)}} P_{l-1}^m$$

und

$$\begin{aligned}
\sin \vartheta \cdot P_l^m &= - \sqrt{\frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)}} P_{l+1}^{m+1} + \sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l-1)(2l+1)}} P_{l-1}^{m+1} \\
&= \sqrt{\frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+3)}} P_{l+1}^{m-1} - \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l-1)(2l+1)}} P_{l-1}^{m-1},
\end{aligned}$$

wobei $< P_l^m P_l^m > = \delta_l^{l'}$, können die folgenden Integrale ausgerechnet werden:

$$< P_0^0 P_0^0 P_{\tau}^{-1} \sin \vartheta > = - (3)^{-1/2} \delta_{\tau}^1$$

$$\begin{aligned}
< P_0^0 P_{\tau}^{-1} P_l^0 \sin \vartheta > &= (2)^{-1/2} \left(- W_+(l, 1/2) \sqrt{\frac{l+2}{2l+3}} \cdot \delta_{\tau}^{l+1} \right. \\
&\quad \left. + W_-(l, 1/2) \sqrt{\frac{l-1}{2l-1}} \cdot \delta_{\tau}^{l-1} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
< P_0^0 P_{\tau}^{-1} P_l^1 \cos \vartheta > &= (2)^{-1/2} \left(W_-(l, 1/2) \sqrt{\frac{l+2}{2l+3}} \cdot \delta_{\tau}^{l+1} \right. \\
&\quad \left. + W_+(l, 1/2) \sqrt{\frac{l-1}{2l-1}} \cdot \delta_{\tau}^{l-1} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle P_{\tau}^{-1} P_l^{m_j \pm \frac{1}{2}} P_{l'}^{m_j \pm \frac{1}{2}} \sin \vartheta \rangle &= \pm W_{\mp}(l, m_j) \sqrt{\frac{l \mp m_j + \frac{3}{2}}{2l + 3}} \cdot \langle P_{\tau}^{-1} P_{l+1}^{m_j \mp \frac{1}{2}} P_{l'}^{m_j \pm \frac{1}{2}} \rangle \\
 &\quad \mp W_{\pm}(l, m_j) \sqrt{\frac{l \pm m_j - \frac{1}{2}}{2l - 1}} \cdot \langle P_{\tau}^{-1} P_{l-1}^{m_j \mp \frac{1}{2}} P_{l'}^{m_j \pm \frac{1}{2}} \rangle \\
 \langle P_{\tau}^{-1} P_l^{m_j \pm \frac{1}{2}} P_{l'}^{m_j \mp \frac{1}{2}} \cos \vartheta \rangle &= W_{\mp}(l, m_j) \sqrt{\frac{l \pm m_j + \frac{3}{2}}{2l + 3}} \langle P_{\tau}^{-1} P_{l+1}^{m_j \pm \frac{1}{2}} P_{l'}^{m_j \mp \frac{1}{2}} \rangle \\
 &\quad + W_{\pm}(l, m_j) \sqrt{\frac{l \mp m_j - \frac{1}{2}}{2l - 1}} \langle P_{\tau}^{-1} P_{l-1}^{m_j \pm \frac{1}{2}} P_{l'}^{m_j \mp \frac{1}{2}} \rangle.
 \end{aligned}$$

Eine einfache Rechnung vereinfacht dann die Ausdrücke für die obigen Integrale:

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{\pm \frac{1}{2}} | \hat{O} | \psi_{\pm \frac{1}{2}} \rangle &= \pm \frac{1}{a} C(\Delta \lambda) \frac{\sqrt{3}}{9} P_1^1(2) Q_1^n(0, 0) \\
 \langle \psi_{\pm \frac{1}{2}} | \hat{O} | F_+ \rangle &= \pm \frac{1}{a} C(\Delta \lambda) \delta_{m_j}^{\pm \frac{1}{2}} \sqrt{\frac{l+2}{2(2l+3)^3}} P_{l+1}^1(2) Q_{l+1}^n(0, l) \\
 \langle \psi_{\pm \frac{1}{2}} | \hat{O} | F_- \rangle &= -\frac{1}{a} C(\Delta \lambda) \delta_{m_j}^{\pm \frac{1}{2}} \sqrt{\frac{l-1}{2(2l-1)^3}} P_{l-1}^1(2) Q_{l-1}^n(0, l) \\
 \langle F_{\pm} | \hat{O} | F_{\pm}' \rangle &= \frac{1}{a} C(\Delta \lambda) \delta_{m_j}^{m_j'} \sum_{\tau} \frac{1}{2\tau+1} P_{\tau}^{-1}(2) Q_{\tau}^n(l, l') \times \\
 &\quad \times [(\pm W_{\pm}(l', m_j) \sqrt{\frac{(l \pm 1) + (\frac{1}{2}) \mp m_j}{2(l \pm 1) + 1}} \langle P_{\tau}^{-1} P_{l \pm 1}^{m_j + \frac{1}{2}} P_{l'}^{m_j - \frac{1}{2}} \rangle \\
 &\quad \pm W_{\mp}(l', m_j) \sqrt{\frac{(l \pm 1) + (\frac{1}{2}) \mp m_j}{2(l \pm 1) + 1}} \langle P_{\tau}^{-1} P_{l \pm 1}^{m_j - \frac{1}{2}} P_{l'}^{m_j + \frac{1}{2}} \rangle]. \\
 \langle F_- | \hat{O} | F_+' \rangle &= \frac{1}{a} C(\Delta \lambda) \delta_{m_j}^{m_j'} \sum_{\tau} \frac{1}{2\tau+1} P_{\tau}^{-1}(2) Q_{\tau}^n(l, l') \times \\
 &\quad \times [-W_+(l', m_j) \sqrt{\frac{l - m_j - \frac{1}{2}}{2l - 1}} \langle P_{\tau}^{-1} P_{l-1}^{m_j + \frac{1}{2}} P_{l'}^{m_j - \frac{1}{2}} \rangle \\
 &\quad + W_-(l', m_j) \sqrt{\frac{l + m_j - \frac{1}{2}}{2l - 1}} \langle P_{\tau}^{-1} P_{l-1}^{m_j - \frac{1}{2}} P_{l'}^{m_j + \frac{1}{2}} \rangle].
 \end{aligned}$$

Wir merken an, daß in den letzten beiden Gleichungen die Summe ebenfalls endlich ist, da die auftretenden Integrale über drei zugeordnete Legendresche Polynome außerhalb des Intervalls

$$|l' - (l \pm 1)| \leq \tau \leq l' + (l \pm 1)$$

Null ergeben⁴. Sie verschwinden auch, wenn $\tau + l' + (l \pm 1)$ ungerade ist.

5.2. Diskussion dieser Ausdrücke

Die erhaltenen Ausdrücke für die Matrixelemente des Operators $\hat{H}_{SB}^{(1)}$ sind offensichtlich bezüglich der Nebenquantenzahl l nicht diagonal. Ebenso verschwinden die Nebendiagonalelemente, die mit den Funktionen $F(n^2 L_{l-1/2}^{m_j})$ und $F(n^2 L_{l+1/2}^{m_j})$ gebildet werden, nicht. Wenn wir jedoch voraussetzen, daß die durch den Operator $\hat{H}_{SB}^{(1)}$ hervorgerufene zusätzliche Aufspaltung gegenüber derjenigen, die mit $\hat{H}_{SB}^{(0)}$ verbunden ist, klein ist, so können wir im weiteren diese Nebendiagonalelemente vernachlässigen.

Nach einer einfachen Rechnung bekommen wir dann für die Hauptdiagonalelemente der Fälle $l = 0$ und $l = 1$:

a) $l = 0$

$$\langle \psi_{\pm 1/2} | \hat{O} | \psi_{\pm 1/2} \rangle = \mp \frac{C(\Delta\lambda)}{6r_2} Q_1^n(0,0) = \mp \alpha(0)$$

b) $l = 1$

$$\langle F(n^2 P_{1/2}^{\pm 1/2}) | \hat{O} | F(n^2 P_{1/2}^{\pm 1/2}) \rangle = \pm \frac{C(\Delta\lambda)}{6r_2} Q_1^n(1,1) = \pm \alpha(1)$$

$$\langle F(n^2 P_{3/2}^{\pm 1/2}) | \hat{O} | F(n^2 P_{3/2}^{\pm 1/2}) \rangle = \mp \frac{C(\Delta\lambda)}{5r_2}$$

$$\left(\frac{1}{3} Q_1^n(1,1) + \frac{9}{28} r_2^{-2} (4b^2 - a^2) Q_3^n(1,1) \right) = \mp \beta(1)$$

$$\langle F(n^2 P_{3/2}^{\pm 3/2}) | \hat{O} | F(n^2 P_{3/2}^{\pm 3/2}) \rangle = \pm \frac{C(\Delta\lambda)}{5r_2}$$

$$\left(\frac{3}{28} r_2^{-2} (4b^2 - a^2) Q_3^n(1,1) - Q_1^n(1,1) \right) = \pm \gamma(1)$$

Von den Integralen mit $l = 2$ werden uns nur folgende interessieren:

$$\langle F(n^2 D_{3/2}^{\pm 1/2}) | \hat{O} | F(n^2 D_{3/2}^{\pm 1/2}) \rangle = \pm \beta(2)$$

$$\langle F(n^2 D_{3/2}^{\pm 3/2}) | \hat{O} | F(n^2 D_{3/2}^{\pm 3/2}) \rangle = \mp \gamma(2).$$

Wenn wir für die Radialfunktionen $R_{nl}(r)$ Ausdrücke wählen, die l nicht enthalten (wir werden unten solche in Form von *Slaterradial*-funktionen benutzen), so ist wegen $Q_{\tau}^n(l, l) = Q_{\tau}^n(l', l')$ auch $\alpha(0) = \alpha(1) = \alpha, \beta(1) = \beta(2) = \beta$ und $\gamma(1) = \gamma(2) = \gamma$. Berücksichtigen

wir weiter nicht die Beiträge, die das Integral $Q_3^n(l,l)$ enthalten [was einer Vernachlässigung der Glieder mit $\tau > 1$ in der Summe S_1 der Gl. (2) entspricht], so ist

$$\beta = \frac{2}{5} \alpha \quad \text{und} \quad \gamma = -\frac{6}{5} \alpha.$$

6. Diskussion eines einfachen Modells

Da es uns im Zusammenhang mit dem Folgenden nur auf ein qualitatives Bild ankommt, wir also auf jegliche quantitative Aussage verzichten, wollen wir die soeben aufgezählten Vereinfachungen und Vernachlässigungen als somit gerechtfertigt beibehalten. Damit können wir (vorausgesetzt $\Delta \lambda \neq 0$ und damit $\alpha > 0$) das folgende Aufspaltungsbild, soweit es uns für das Weitere interessieren wird, skizzieren (Abb. 2).

Obwohl wir bei diesem Schema bleiben wollen, führen wir der Übersicht halber die Ausdrücke für die Niveaus an, die man für $l = 1$ erhält, wenn man nur die Vernachlässigung der Matrixelemente mit $l \neq l'$ einführt:

$$\epsilon_{1,2} = \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2} \zeta_{np} - \beta(1) + \alpha(1) \pm \sqrt{\left(\frac{3}{2} \zeta_{np} - \beta(1) - \alpha(1) \right)^2 + \mu^2} \right)$$

$$\epsilon_{3,4} = \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2} \zeta_{np} + \beta(1) - \alpha(1) \pm \sqrt{\left(\frac{3}{2} \zeta_{np} + \beta(1) + \alpha(1) \right)^2 + \mu^2} \right)$$

$$\epsilon_{5,6} = \frac{1}{2} \zeta_{np} \pm \gamma(1),$$

wobei

$$\mu = -\frac{\sqrt{2} C(\Delta \lambda)}{4 r_2} Q_1^n(1,1) = \langle F(n^2 P_{7/2}^{\pm 1/2}) | \hat{O} | F(n^2 P_{7/2}^{\pm 1/2}) \rangle$$

bedeutet. [Diese Gleichungen machen auch die Näherung $\mu = 0$ plausibel, wenn $\zeta_{np} \gg \alpha(1)$ ist.]

Wir fragen nun nach dem Maximum der Aufspaltung, d. h. der größten energetischen Stabilität, wenn der Ringradius a , die Hauptquantenzahl n , die Nebenquantenzahl l und die Zahl $\Delta \lambda$ ($\neq 0$) vorgegeben sind. Bleiben wir in dem skizzierten Schema der Abb. 2, so genügt es, die Extremwerte der Größe α zu untersuchen, die unter diesen Gegebenheiten eine Funktion des Abstandes b (s. Abb. 1) ist und bei festem $\Delta \lambda$ die Werte a und n enthält (von l ist sie jetzt unabhängig).

Für diese Untersuchungen benutzen wir der Einfachheit halber die Funktion

$$f(b) = \frac{6\alpha}{C(\Delta\lambda)} = r_2^{-1} \cdot Q_1^n,$$

wobei wir die Integrale Q_1^n mit Hilfe der *Slaterradialfunktionen* $R_n(r) = r^{n-1} e^{-xr}$ (auf eine Normierung können wir verzichten) berechnen wollen.

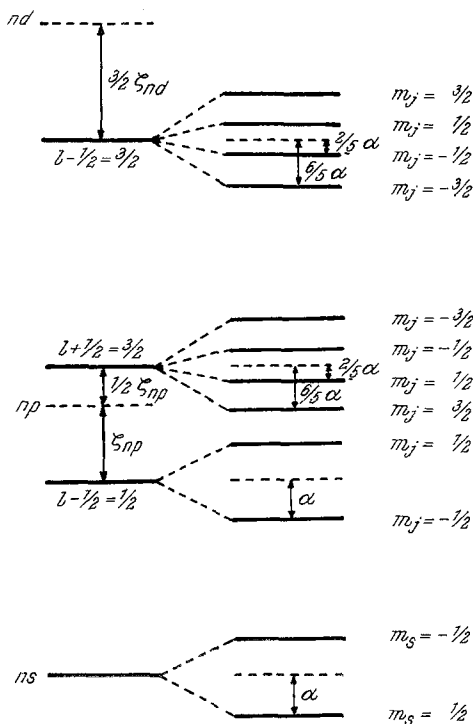


Abb. 2. ζ_{nl} = Eielektronen-Spin—Bahn-Kopplungskonstante (zur Aufspaltung durch $\hat{H}_{SB}^{(0)}$ s. z. B. ³⁾); wegen der Symmetrie der Aufspaltung sind die Abstände jeweils nur einmal eingetragen

Als notwendige Bedingung für das Auftreten eines Extremums bekommen wir wegen $r_2 = \sqrt{a^2 + b^2}$

$$\frac{df}{db} = br_2^{-2} \left(\frac{dQ_1^n}{dr_2} - \frac{Q_1^n}{r_2} \right) = 0. \tag{5}$$

Wir müssen nun fragen, ob diese Bedingung neben $b = 0$ auch noch durch das Verschwinden der Klammer erfüllt werden kann. Dazu stellen wir drei Falluntersuchungen an:

(a) $r = r_1$ beliebig ($0 \leq r < \infty$), (b) $r = r_1 > r_2$ und (c) $r = r_1 < r_2$.

Es ist im Fall

$$(a) \quad Q_1^n = \int_0^\infty dr r_{<} \cdot r_{>}^{-2} R_n^2(r) = r_2^{-2} \int_0^{r_2} dr r R_n^2(r) + r_2 \int_{r_2}^\infty dr r^{-2} R_n^2(r) \\ = Q_1^n(-) + Q_1^n(+),$$

(b) $Q_1^n = Q_1^n(+)$ und (c) $Q_1^n = Q_1^n(-)$, so daß wir erhalten:

$$(a) \quad \frac{df}{db} = -3br_2^{-5} \int_0^{r_2} dr r R_n^2(r) = 0, \quad (b) \quad \frac{df}{db} = -br_2^{-3} R_n^2(r_2) = 0$$

und

$$(c) \quad \frac{df}{db} = br_2^{-3} [R_n^2(r_2) - 3Q_1^n(-)] = 0. \quad (6)$$

Im ersten Fall ist die Gl. (5) daher nur durch $b = 0$ zu erfüllen, wobei die hinreichende Bedingung tatsächlich ein Maximum anzeigt. Dasselbe gilt für den zweiten Fall. [Bei Verwendung von Wasserstoff-Radialfunktionen ist Gl. (5) gegebenenfalls durch $R_n(r_2) = 0$ zu befriedigen, die zweite Ableitung verschwindet aber an diesen Stellen.]

Wir verweilen daher beim Fall (c), der etwa den Bedingungen entspricht, die man in der Ligandenfeldtheorie zur Anwendung bringt. Die Gleichung $R_n^2(r_2) - 3Q_1^n(-) = 0$, die neben $b = 0$ die erste Ableitung $\frac{df}{db}$ zu Null machen kann, läßt sich leicht in

$$3(2n-1)! = z^{2n} [zA_0(z) + 3A_{2n-1}(z)]$$

mit $z = 2xr_2$ und $A_t(z) = \int_1^\infty ds s^t e^{-zs}$ umformen, so daß sie mit Hilfe der Tabellen³ ausgewertet werden kann. Für $n = 1$ findet man nur den hier uninteressanten Wert $z_e = 0$. Die ermittelten Werte für $n = 2, 3, \dots, 7$ fassen wir in der Tab. 1 zusammen.

Das Verschwinden der Ableitung $\frac{df}{db}$ bei $z = z_e$ entspricht dem Wert

$$b_e = \sqrt{\left(\frac{z_e}{2x}\right)^2 - a^2} = \sqrt{N^2 - a^2}$$

Dieser Wert hat nur dann einen Sinn, wenn $a < N$ ist. Wir wollen daher wieder drei Fälle unterscheiden. Es sei erstens $a > N$. Dann ist die

Gl. (6) nur durch $b_e = 0$ zu erfüllen, da $R_n^2(r_2) - 3Q_1^n(-) = 0$ $r_2 = N$ erfordert, jetzt aber nach Voraussetzung $r_2 > N$ gilt. Es läßt sich leicht zeigen, daß für $z > z_e$ und $n > 0$ stets $R_n^2(r_2) < 3Q_1^n(-)$ ist, so daß die zweite Ableitung von f (b)

$$\frac{d^2f}{db^2} = r_2^{-3} \left[R_n^2(r_2) - 3Q_1^n(-) + \frac{b^2}{r_2} \left(2 R_n(r_2) \frac{dR_n(r_2)}{dr_2} - 3 \frac{dQ_1^n(-)}{dr_2} - \frac{3}{r_2} (R_n^2(r_2) - 3Q_1^n(-)) \right) \right]$$

für $b_e = 0$ negativ ist, d. h., es liegt ein Maximum vor.

Im zweiten Fall sei $a = N$. Gl. (6) ist auch hier nur durch $b_e = 0$ zu befriedigen, da $R_n^2(r_2) - 3Q_1^n(-) = 0$ ebenfalls $b_e = 0$ liefert, wenn $n > 1$ ist. Ist dagegen $n = 1$, bleibt $R_n^2(r_2) < 3Q_1^n(-)$. Für $n > 1$ verschwindet somit die zweite Ableitung (kein Extremum), für $n = 1$ ist sie negativ (Maximum).

Schließlich sei $a < N$. Wir haben dann für $n > 1$ die Werte $b_e = 0$ und $b_e = \sqrt{N^2 - a^2}$, für $n = 1$ nur $b_e = 0$ zu untersuchen. Bei $n = 1$ bleibt daher wie in den vorhergehenden Fällen die zweite Ableitung negativ (Maximum). Ist jetzt $n > 1$ und $b_e = 0$, so ist wegen $z < z_e$ und damit $R_n^2(r_2) > 3Q_1^n(-)$ die zweite Ableitung positiv (Minimum). Bei $n > 1$ und $b_e = \sqrt{N^2 - a^2}$ läßt sich wegen $R_n^2(r_2) = 3Q_1^n(-)$ die zweite Ableitung leicht zu

$$\frac{d^2f}{db^2} = (2n - 3 - z) r_2^{2n-3} e^{-z} \quad (n > 1)$$

berechnen. Es liegt somit bei $2n - 3 > z_e$ ein Minimum, bei $2n - 3 < z_e$ ein Maximum und bei $2n - 3 = z_e$ kein Extremum vor. Die Werte der Tab. 1 zeigen aber, daß es sich stets um ein Maximum handelt. Wir fassen diese Ergebnisse in der Tab. 2 zusammen und wollen sie folgendermaßen qualitativ interpretieren:

Ist das zu betrachtende Elektron des Atoms im Zustand mit $n = 1$, so liegt das Atom bei jedem Ringradius $a > 0$ im Ringmittelpunkt. Hat dieses Elektron einen Zustand mit $n > 1$, so befindet sich das Atom im Ringmittelpunkt, wenn der Radius den Wert N überschreitet; ist hingegen der Ringradius kleiner als dieser Wert, so fallen Ringmittelpunkt und Kernort des Atoms nicht zusammen; das Atom ist aus dem Ringmittelpunkt um einen Betrag herausgerückt, der umso größer ist, je kleiner a ist. Bei einem Elektronenzustand mit $n > 1$ und einem Ringradius $a = N$ kann keine diesbezügliche Aussage getroffen werden.

In dem entworfenen einfachen Bild hängt das Vorhandensein des Aufspaltungsmaximums bei $b \neq 0$ (und damit die zu erwartende Lage

des Atoms außerhalb des Ringmittelpunkts) mit der Größe des Ringradius a zusammen, welche dafür kleiner als ein bestimmter Wert sein muß. Wir sahen, daß dieser Wert mit der Hauptquantenzahl n des zu betrachtenden Elektrons wächst und mit der Kernladungszahl Z des Atoms abnimmt (wegen des *Slater*exponenten im Nenner von N), so

Tabelle 1

n	2	3	3,7	4	4,2	5	6	7
z_e	1,31	386	5,55*	6,35	6,77*	8,79	11,20	13,59

* Die Werte für die nichtganzzahligen Hauptquantenzahlen wurden mit der Gleichung $z_e = 2,45 \cdot n - 3,52$ ermittelt, die die gefundenen Werte für $n = 2, 3, \dots, 7$ etwa befriedigt.

Tabelle 2

Die Funktion $f(b)$ besitzt (für $r = r_1 < r_2$):

	$n = 1, b = 0$	$n > 1, b = 0$	$n > 1, b = \sqrt{N^2 - a^2}$
$a > N$	Maximum	Maximum	—
$a = N$	Maximum	kein Extremum	—
$a < N$	Maximum	Minimum	Maximum

daß ein Antreffen des Atoms außerhalb des Ringmittelpunkts bei gegebenem Radius a wahrscheinlicher wird, wenn n groß und Z bei festgehaltenem n klein ist.

7. Ausblick

Wir betonen noch einmal, daß bei der Vielzahl der getroffenen Voraussetzungen und Vereinfachungen nur qualitative Aussagen gewonnen werden können. Trotzdem glauben wir, ein brauchbares Bild entworfen zu haben, das mit Sicherheit eine Verbesserung in vielerlei Hinsicht zuläßt. Am wenigsten befriedigend scheint, daß für dieses Modell eine Anregung des Ringes ($\Delta \lambda \neq 0$) vorliegen muß. Wir wollen daher in einer späteren Arbeit* $\Delta \lambda = 0$ setzen, aber die in Gl. (4) getroffene Vernachlässigung aufheben. Weiterhin soll das Modell auf das Vorhandensein zweier Ringe erweitert werden.

* Bei den Monatsheften für Chemie eingegangen (2. und 3. Mitt.) am 10. November 1976.

Literatur

- ¹ *F. Baer, H. Kuhn und W. Regel, Z. Naturforsch. 22 a, 103 (1967).*
- ² *E. U. Condon und G. H. Shortly, The Theory of Atomic Spectra, S. 52. Cambridge: University Press. 1964.*
- ³ *H. L. Schläfer und G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, S. 437ff. Leipzig: Akadem. Verlagsges. Geest & Portig. 1967.*
- ⁴ *F. E. Harris und H. H. Michels, Adv. Chem. Phys. 8, 205 (1967).*
- ⁵ *J. A. Krugljak und D. R. Whitman, Tablicy integralov kvantovoj chimii, tom I. Moskau: Vyčislitel'nyj centr AN SSSR (1965).*

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. H.-G. Bartel

Sektion Chemie

Arbeitsgruppe Magnetochemie

Humboldt-Universität zu Berlin

Bunsenstraße 1

DDR-108 Berlin

Deutsche Demokratische Republik