

Spin-Bahn-Kopplungseffekte verschiedener Ordnung bei Jod und Dijodazetylen

MARTIN JUNGEN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, Schweiz

Eingegangen am 29. Mai 1972

Spin-Orbit-Coupling Effects of Different Order from J_2 and C_2J_2

Two investigations were performed to understand the anomalous spin-orbit splitting of the ${}^2\Pi_u$ -doublet in the photoelectron-spectrum of J_2 . Model calculations on H_2^+ show the dependence of the spin-orbit coupling constants on internuclear distance. The validity of the theory of Ishiguro and Kobori [13] is discussed. By comparison of the level diagrams of J_2^+ and $C_2J_2^+$ the ${}^2\Pi_u$ -states of J_2^+ are proposed to be perturbed by spin-orbit induced configuration interaction. In the PE-spectrum of J_2 we found lines which can be interpreted as transitions to non-Koopmans states of the cation.

Um die anomale Spin-Bahn-Aufspaltung des ${}^2\Pi_u$ -Dubletts im Photoelektron-Spektrum von J_2 zu verstehen, wurden zwei Untersuchungen durchgeführt. Modellrechnungen über H_2^+ zeigen die Abhängigkeit der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten vom Kernabstand. Wir diskutieren die Gültigkeit der Theorie von Ishiguro und Kobori [13]. Durch Vergleich des Termschemas von J_2^+ mit $C_2J_2^+$ kann man die Aufspaltung der ${}^2\Pi_u$ -Zustände von J_2^+ als einen Effekt von Spin-Bahn-induzierter Konfigurationswechselwirkung deuten. Wir fanden im PE-Spektrum von J_2 Linien, welche sich als Übergänge zu nicht-Koopmans-Zuständen interpretieren lassen.

Pour comprendre la séparation anormale du doublet ${}^2\Pi_u$ dans le spectre photoélectronique de J_2 deux recherches ont été effectuées. Des calculs sur le modèle H_2^+ montrent la dépendance des constantes de couplage spin-orbite de la séparation internucléaire. La validité de la théorie d'Ishiguro et Kobori [13] est discutée. En comparant les diagrammes de niveaux de J_2^+ et $C_2J_2^+$ nous concluons que les états ${}^2\Pi_u$ de J_2^+ sont perturbés par couplage spin-orbite d'ordre supérieur. Dans le spectre photoélectronique de J_2 on trouve des lignes que nous interprétons comme transitions à des états non-Koopmans de l'ion.

1. Einleitung

a) Der Operator der Spin-Bahn-Wechselwirkung

Spin-Bahn-Kopplung nennt man die Wechselwirkung eines bewegten (Elektronen)-Spins im Feld von Kernen und anderen Elektronen. Anschaulich: Ein π_+ -Elektron in einem linearen Molekül hat verschiedene Energie, je nachdem, ob es α - oder β -Spin trägt, weil die Wechselwirkungsenergie des Spins mit dem elektrischen Feld sich einmal zu der elektronischen Energie addiert, im anderen Fall jedoch subtrahiert. Die Spin-Bahn-Kopplung in einem Mehrelektronensystem theoretisch zu behandeln, ist schwierig, wenn man exakt vorgeht, jedoch recht einfach, wenn man den in \mathcal{H} zusätzlich auftretenden Spin-Bahn-Kopplungsoperator vereinfacht. Dies sei mit den folgenden Ansätzen für \mathcal{H}_{SO} (1)–(3) illustriert (alle in diesem Abschnitt verwendeten Symbole haben die konventionelle Be-

deutung):

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = \hbar \left(\frac{e}{mc} \right)^2 \left\{ \sum_K \sum_i \frac{Z_K}{r_{iK}^3} [(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_K) \times (\frac{1}{2} \mathbf{p}_i - \mathbf{p}_K)] s_i \right. \quad (1)$$

$$\left. - \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}^3} [(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \times (\frac{1}{2} \mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j)] \cdot s_i \right\} ,$$

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = \sum_i \frac{2\hbar}{(2mc)^2} (\text{grad } U \times \mathbf{p}_i) \cdot s_i , \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = A \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} . \quad (3)$$

Der „mikroskopische“ Kopplungsoperator (1) (Van Vleck [1]) besteht aus einer Summe von kernladungsabhängigen Ein-Elektronen-Operatoren und aus Zwei-Elektronen-Operatoren, welche den Namen „Spin-andere Bahn-Kopplung“ („spin-other orbit“) tragen. Diese Spin-Bahn-Wechselwirkung von Elektronen untereinander bewirkt hauptsächlich eine Abschirmung des Kernfeldes (K indiziert Kerne, i, j Elektronen). Der „phänomenologische“ Operator (3) andererseits nimmt von den einzelnen Elektronen nicht Kenntnis, sondern benützt nur den Gesamtdrall L und den Gesamtspin S ; die Spin-Bahn-Kopplungskonstante A wird aus dem Experiment bestimmt (zur besseren Unterscheidung seien die Kopplungskonstanten von Atomen ζ , von Molekülen A genannt). Dazwischen steht der Operator (2), ein effektiver Ein-Elektronen-Operator, welchen man aus (1) herleiten kann, indem man gemäß einer SCF-Näherung die Kerne festhält ($\mathbf{p}_K = 0$) und das elektrische Feld durch ein effektives Potential von Kernen und unbewegt gedachter Elektronenladung ($\mathbf{p}_j = 0$) ersetzt¹. Operator (2) hat dieselbe Gestalt wie der Spin-Bahn-Operator in der Diracgleichung. Ist ein Orbital von zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt, so heben sich deren Beiträge zur Spin-Bahn-Kopplung auf.

Die Spin-Bahn-Kopplung wird meist in Atomen und linearen Molekülen studiert, weil sie dort entartete Niveaus aufspaltet, also meßbar ist.

Man kann zeigen, daß der Operator (2), umgeschrieben

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = \sum_i \zeta(r_i) (\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i)$$

für Atome mit höchstens einem ungepaarten Elektron korrekt ist [2], falls man die Kopplungs„konstante“ ζ durch eine Funktion $\zeta(r_i)$ ersetzt. Für lineare Moleküle stellt (2) immerhin eine Verfeinerung des phänomenologischen Ansatzes (3) dar.

Durch Vergleich der Erwartungswerte von (2) und (3) läßt sich die Spin-Bahn-Kopplungskonstante A linearer Moleküle berechnen. Für weitere Einzelheiten verweisen wir auf die Literatur und die Lehrbücher [3–8, 21].

Für die folgende Untersuchung ist wichtig zu wissen:

Für ein Elektron im Zylinderfeld nackter Kerne gilt (in atomaren Einheiten)

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_K \frac{1}{r_K^3} (\mathbf{l} \cdot \mathbf{s})$$

¹ Arbeitet man mit dem effektiven Ein-Elektronen-Operator (2), so genügt eine SCF-Wellenfunktion mit formal unabhängigen Orbitalen im effektiven Potential zur Beschreibung des Moleküls.

(α = Feinstrukturkonstante), die Kopplungskonstante ist gleich dem Erwartungswert (r_K = Abstand zum K -ten Kern)

$$A = \frac{\alpha^2}{2} \left\langle \sum_K \frac{1}{r_K^3} \right\rangle. \quad (4)$$

In der Basis von Eigenfunktionen von L_z und S_z hat \mathcal{H}_{SO} nichtverschwindende Matrixelemente zwischen Zuständen mit gleichem $\Omega = \Lambda + \Sigma$, wobei $\Delta\Lambda$ resp. $\Delta\Sigma = 0, \pm 1$ betragen darf. Die $g-u$ -Symmetrie bleibt erhalten, Σ^\pm wird mit Σ^\mp vermischt. Man beachte, daß wegen der kurzen Reichweite der Spin-Bahn-Wechselwirkung die lokale Symmetrie der Wellenfunktion bei den Kernen von großer Bedeutung sein kann.

Da die Spin-Bahn-Energien in der Regel vergleichsweise klein sind, pflegt man den Effekt störungstheoretisch zu behandeln. In 1. Ordnung korrigiert man die ungestörten Terme mit den Diagonalelementen von \mathcal{H}_{SO} , in 2. Ordnung (oder mit Konfigurationswechselwirkung) berücksichtigt man die außerdiagonalen Glieder (Mischen der Zustände). Wechselwirkung von Konfigurationen, welche sich in zwei Orbitalen unterscheiden, ist wegen der geringen Bedeutung des 2-Elektronen-Teils von \mathcal{H}_{SO} viel schwächer als Wechselwirkung von nur in einem Orbital differierenden Konfigurationen. Nach [21] betragen die 2-Elektronen-Wechselwirkungsenergien einige Prozent der 1-Elektronen-Wechselwirkungen.

Bei linearen Molekülen sind die Spin-Bahn-Effekte 2. Ordnung meist nicht von Bedeutung. Man erhält aus dem Operator (3) in 1. Ordnung die äquidistante Aufspaltung eines Niveaus: $\Delta E = 2A\Lambda\Sigma$ (das ungestörte Niveau liegt in der Mitte).

In Atomen darf man wegen der Entartungen die außerdiagonalen Glieder von \mathcal{H}_{SO} nicht vernachlässigen. Mit dem Operator (3) erhält man die Landésche Intervallregel [8]: $\Delta E_{J,J-1} = \zeta J$. Sie besagt, daß z. B. ein atomarer P -Zustand in einen $P_{3/2}$ und einen $P_{1/2}$ aufspaltet, welche wegen der Wechselwirkung mit der dritten P -Komponente um $\frac{3}{2}\zeta$ voneinander entfernt sind. Analog wird ein D -Zustand in einen $D_{3/2}$ und einen um $\frac{5}{2}\zeta$ entfernten $D_{5/2}$ -Zustand aufgespalten. Das ungestörte Niveau liegt in diesen Fällen nicht in der Mitte zwischen den gestörten.

In Fig. 1 ist für den Fall eines (entarteten) π -Elektrons die Korrelation zwischen äquidistanter Aufspaltung im zylindersymmetrischen Feld und Landé-Aufspaltung im kugelsymmetrischen Feld schematisch dargestellt.

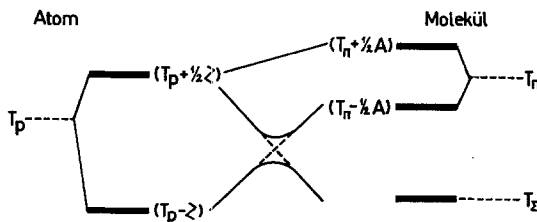


Fig. 1. Spin-Bahn-Aufspaltung eines ${}^2\Pi$ -Zustandes ($\Lambda = 1, \Sigma = \frac{1}{2}$). Äquidistante Aufspaltung im linearen Molekül, Landé-Aufspaltung im Atom. ${}^2\Sigma_{3/2}$ ist ein Σ_p -Zustand; Wechselwirkung mit Σ_s würde das Bild nochmals modifizieren. Falls im Molekül die Spin-Bahn-Aufspaltung groß ist, verglichen mit der $\Pi - \Sigma$ -Aufspaltung (kleine Abstände), liegt ${}^2\Sigma_{3/2}$ zwischen ${}^2\Pi_{3/2}$ und ${}^2\Pi_{1/2}$. Die gestrichelten Linien (verbotene Kreuzung zweier $\Omega = \frac{1}{2}$ -Zustände) deuten den Übergang zu dieser Situation an

b) Experimente

Dieser Untersuchung sind die folgenden Experimente zugrunde gelegt: Die von Heilbronner u. Mitarb. vermessenen Photoelektronen-(PE)-Spektren der Halogenazetylene $X-C\equiv C-Y$ ($X, Y = H, Cl, Br, J$) [9, 10] sowie die PE-Spektren der Halogenmoleküle von Frost u. Mitarb. [11, 12]. In den Elektronenspektren der Halogenazetylene treten – entsprechend den drei im Molekül mit je 4 Elektronen besetzten π -Orbitalen – drei offenbar durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltene Dublette auf. Die Differenz ΔI der beiden Ionisierungsenergien eines Dubletts läßt sich als Energiedifferenz der $\Pi_{\frac{3}{2}}$ - und $\Pi_{\frac{1}{2}}$ -Ionenzustände deuten. Heilbronner erklärte das Maß dieser Aufspaltungen auf Grund der Knotenverteilung der verschiedenen π -Orbitale. Er bemerkte auch, daß die Summe der drei Aufspaltungen in allen Fällen, wo das Experiment eine Prüfung erlaubt, gleich der Summe der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten der beteiligten Halogenatome ist: $\Delta I(1\Pi) + \Delta I(2\Pi) + \Delta I(3\Pi) \sim \zeta(X) + \zeta(Y)$. Wir wollen dieses Verhalten „Summenregel“ nennen. Bei den Halogenen Br_2 und J_2 – je ein π_u - und ein π_g -Orbital sind besetzt – läßt sich die Summenregel nicht bestätigen. Im Br_2 -Spektrum ist das π_u -Dublett nicht aufgelöst, bei J_2 wird die Regel verletzt: $\Delta I(\Pi_g) = 0,63$ eV, $\Delta I(\Pi_u) = 0,79$ eV, $2\zeta(J) = 1,26$ eV [22, 23]. Es sei hier bemerkt, daß die PE-Spektroskopie die Energiedifferenz von Molekül und einer Anzahl von Zuständen des Kations mißt (wir schlagen vor, die mit PE-Spektroskopie erreichbaren Konfigurationen des Ions „Koopmans-Konfigurationen“ zu nennen), wobei die Geometrie des Moleküls (im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung) beibehalten bleibt („vertikale“ Ionisation).

c) Semiempirische Ansätze

Die Spin-Bahn-Kopplung hängt stark von der Kernladung der beteiligten Atome ab. Sie ist deshalb, außer man kann hochauflösende Spektroskopie betreiben, nur bei Molekülen zu beobachten, welche schwere Atome enthalten. Für die Theorie bedeutet das: Exakte Berechnungen der Spin-Bahn-Kopplungseffekte sind im allgemeinen ausgeschlossen; man muß sich semiempirischer Methoden bedienen, welche von den bekannten Spin-Bahn-Kopplungskonstanten der freien Atome ausgehen.

Dafür zwei Beispiele: Heilbronner konnte mit einem Hückel-Verfahren (ZDO-Näherung) die Spektren der Halogenazetylene interpretieren, indem er die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen jedes π -Orbitals bei den Halogenatomen berechnete und mit den freien Atomen (Aufenthaltswahrscheinlichkeit = 1) verglich [9, 10].

Ishiguro u. Kobori [13] studierten die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten eines bindenden und eines antibindenden π -Orbitals von der Überlappung S der Atomorbitale (LCAO-Näherung). Für ein homonukleares zweiatomiges Molekül erhalten sie mit $\varphi_g = \frac{\chi_a \pm \chi_b}{(2(1 \pm S))^{\frac{1}{2}}}$ die „Konstanten“

$$A_g = \frac{\zeta}{1 \pm S}, \quad (5)$$

wo ζ die Kopplungskonstante im freien Atom bedeutet. Bei der Herleitung der Formel (5) wurden alle Mehrzentrenintegrale vernachlässigt. Die Aufspaltung eines antibindenden π_g -Orbitals durch Spin-Bahn-Kopplung sollte gemäß (5) größer sein als jene des zugehörigen bindenden π_u -Orbitals, entsprechend der Tatsache, daß sich bei der antibindenden Wellenfunktion weniger Ladung zwischen den Kernen befindet und mehr in Kernnähe als bei der bindenden Funktion. Diesem Resultat widerspricht das PE-Spektrum von J_2 (s. Abschn. 1b).

Wir wollen in den folgenden Abschnitten untersuchen, weshalb im PE-Spektrum von J_2 die Summenregel und die Ishiguro-Regel (5) verletzt sind. Nach einer Bemerkung über die Summenregel in Abschn. 2 werden wir in Abschn. 3 eine modellmäßige Studie über das Verhalten der Spin-Bahn-Kopplung 1. Ordnung von π_u - und π_g -Orbitalen als Funktion des Kernabstandes durchführen. In Abschn. 4 präsentieren wir einen semiquantitativen Vergleich der Zustände der Kationen J_2^+ und $C_2J_2^+$ und deren Kopplungen 2. Ordnung.

2. Die Summenregel

Im Rahmen eines LCAO-Ansatzes mit Vernachlässigung der differentiellen Überlappung (ZDO) ist die Summenregel wegen der Orthogonalität der LCAO-Koeffizienten-Matrix erfüllt, wenn alle Orbitale, welche zur Spin-Bahn-Kopplung beitragen können, voll besetzt sind². Hierbei wird angenommen, daß sich die Orbitale bei Ionisation nicht ändern, so daß jede Koopmans-Konfiguration (s. Abschn. 1b) die Spin-Bahn-Aufspaltung des ionisierten Orbitals erleidet.

Da die Überlappung der AO's nach (5) in die Berechnung der Kopplungskonstanten eingeht, wollen wir hier die Summenregel für einen LCAO-Ansatz ohne Vernachlässigung der differentiellen Überlappung begründen. Wir betrachten ein heteronukleares Zweizentrenproblem mit AO's χ_a und χ_b und setzen für das bindende resp. antibindende Orbital

$$\begin{aligned}\varphi_+ &= \left(\frac{1-\lambda^2}{2(1+S)} \right)^{\frac{1}{2}} (\chi_a + \chi_b) + \left(\frac{\lambda^2}{2(1-S)} \right)^{\frac{1}{2}} (\chi_a - \chi_b) = c_{1a}\chi_a + c_{1b}\chi_b \\ \varphi_- &= \left(\frac{1-\lambda^2}{2(1-S)} \right)^{\frac{1}{2}} (\chi_a - \chi_b) - \left(\frac{\lambda^2}{2(1+S)} \right)^{\frac{1}{2}} (\chi_a + \chi_b) = c_{2a}\chi_a + c_{2b}\chi_b\end{aligned}\quad (\lambda^2 \leq 1)$$

an. Diese Orbitale sind orthonormal. Aus der Beziehung

$$c_{1a}^2 + c_{2a}^2 = c_{1b}^2 + c_{2b}^2 = \frac{1}{1-S^2}$$

schließen wir, daß im Rahmen unseres Ansatzes die Summenregel bis auf Fehler proportional zu S^2 erfüllt ist. Überdies wird klar, daß die Regel versagt, wenn die einfache LCAO-Näherung schlecht ist, sei es wegen Orbitalkontraktion (veränderte effektive Kernladung im Molekül) oder Orbitalpolarisation (z. B. Beimischen von d -Orbitalen) oder aus anderen Gründen. In Abschn. 3 werden wir die Probleme von Orbitalpolarisation und -kontraktion behandeln.

² Bei den Mono- und Dihalogenzetylenen trifft diese Voraussetzung nur dann zu, wenn man von einem 3-Zentren-LCMO-Ansatz ausgeht.

3. π -Zustände von H_2^+ . Abhängigkeit der Kopplungskonstanten vom Kernabstand

Im Grenzfall der getrennten Atome gehen die $n\pi_u$ - und $n\pi_g$ -Orbitale von H_2^+ für $n = 1$ oder 2 in die $(n+1)p$ -Orbitale des H-Atoms über. Im Grenzfall des vereinigten Atoms (He^+ -Ion) korrelieren $n\pi_u$ mit $(n+1)p$, $n\pi_g$ mit $(n+2)d$. Fig. 2 zeigt das Korrelationsdiagramm der Spin-Bahn-Aufspaltungen dieser vier Orbitale (vgl. Formel (4)). Für $n > 2$ ist die Situation komplizierter [24].

Wegen

$$\zeta(n, l) = \frac{\alpha^2}{2} \cdot \frac{Z^4}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l + 1)}$$

[3] gilt

$$\frac{3}{2} \zeta(n+1, p) : \frac{5}{2} \zeta(n+2, d) = 3 \cdot \left(\frac{n+2}{n+1} \right)^3.$$

Die Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie des $n\pi_u$ -Orbitals im vereinigten Atom beträgt deshalb trotz der größeren Aufspaltung des Landé-Intervalls bei den anti-bindenden Orbitalen (Faktor $\frac{5}{2}$ statt $\frac{3}{2}$) mindestens das dreifache des $n\pi_g$ -Orbitals (Fig. 2). Dies bedeutet: Für kurze Bindungslängen ist die Regel von Ishiguro (5), welche besagt, daß bei festem Kernabstand $A(n\pi_g) > A(n\pi_u)$, sicher falsch.

Um das Verhalten der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten von H_2^+ besser kennenzulernen, haben wir mit einer mittelguten Gauß-Basis (8 p -GO pro Atom) einige π -Orbitale bei Kernabständen von bis zu 50 a.u. bestimmt sowie deren

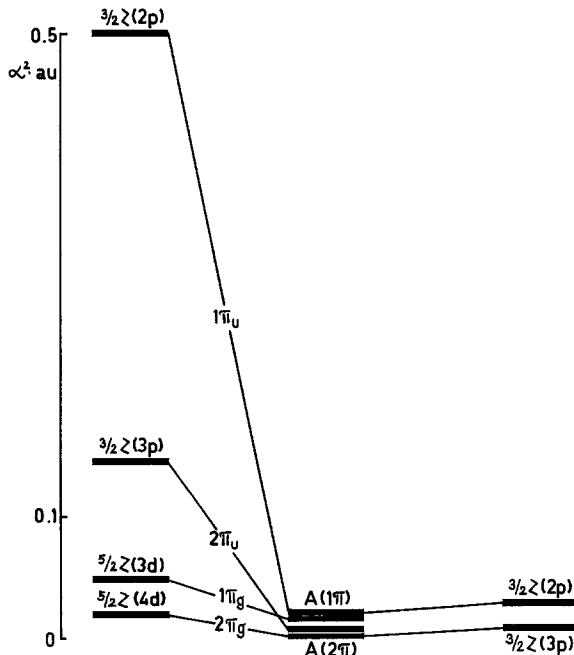


Fig. 2. Spin-Bahn-Aufspaltung der 1π - und 2π -Orbitale von H_2^+ . Korrelation des linearen Moleküls mit dem vereinigten Atom und mit den getrennten Atomen. Einheiten: $\alpha^2 \cdot \text{a.u.}$ (α = Feinstrukturkonstante)

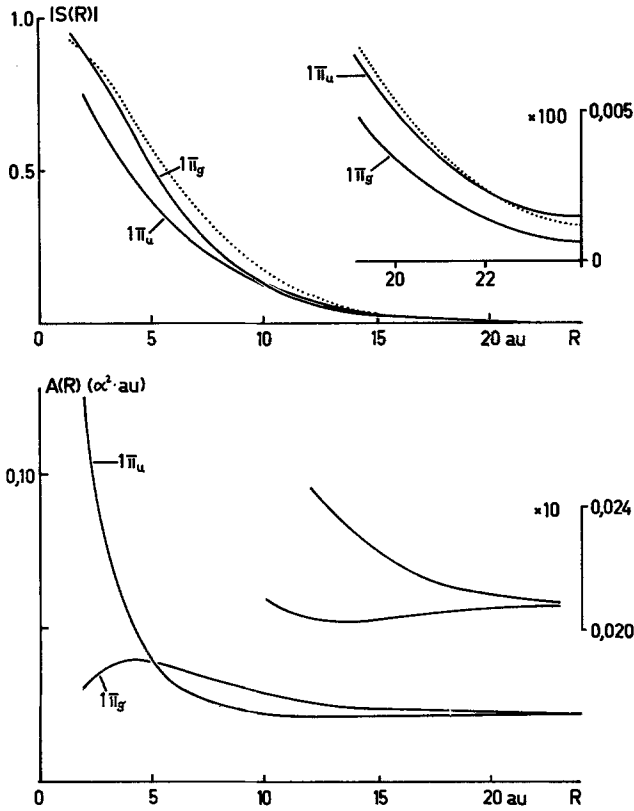


Fig. 3. H_2^+ : Unten: Spin-Bahn-Kopplungskonstante der 1π -MO's. Oben: Überlappungen der rekonstruierten AO's (—) und Überlappungsintegral von atomaren $2p_\pi$ -AO's (-----) (s. Text)

Spin-Bahn-Kopplungskonstanten 1. Ordnung, d. h. den Erwartungswert $\langle r_a^{-3} + r_b^{-3} \rangle$ berechnet. Fig. 3 (unterer Teil) zeigt das Ergebnis für $1\pi_u$ und $1\pi_g$. Bei Kernabständen von über 18 a.u. gilt die Regel von Ishiguro und die Summenregel, bei kürzeren Abständen sind sie immer stärker verletzt. Die Kurven kreuzen sich bei ca. 5 a.u.

Eine LCAO-Interpretation der Wellenfunktionen erlaubt, unsere Resultate besser zu verstehen. Im oberen Teil von Fig. 3 ist die Überlappung S der rekonstruierten Atomorbitale aufgetragen als Funktion des Kernabstandes. Die gestrichelte Linie beschreibt den Gang der Überlappung von zwei unveränderten atomaren $2p$ -Orbitalen. Eine geringere Überlappung ist zurückzuführen auf Kontraktion der Orbitale, größere Überlappung bedeutet Dilatation. Orbitalkontraktion resp. -dilatation heißt: Die effektive Kernladung der Atome, welche in die Orbitalexponenten der AO's eingeht, ist größer resp. kleiner als im freien Atom.

Bei sehr großen Kernabständen dilatiert das bindende π_u -Orbital leicht, während π_g sich leicht kontrahiert. Zwischen 22a.u. und 2 a.u. sind beide Orbitale kontrahiert, π_g bei großen Abständen stärker, bei kurzen schwächer als π_u . Die

Kreuzung der Kurven (8 a.u.) tritt bei einem etwas größeren Kernabstand auf als die Kreuzung der Kopplungskonstanten. Wir wollen zeigen, daß die Kreuzung der Kopplungskonstanten durch die Lage des Kreuzungspunktes der Überlappungsintegrale bestimmt ist.

In der Ishiguro-Formel (5) muß man genau genommen für π_u - und π_g -Orbitale zwei verschiedene Überlappungsintegrale S_u und S_g sowie zwei verschiedene atomare Kopplungskonstanten ζ_u und ζ_g verwenden. Beides rührt davon her, daß die mit einer flexiblen Basis ausgeführten Rechnungen – im LCAO-Bild interpretiert – verschiedene effektive Kernladungen und damit verschiedene AO-Orbitalexponenten voraussagen für π_g - und π_u -Molekülorbitale³.

$$A(\pi_u) \sim \frac{\zeta_u}{1 + S_u}$$

$$A(\pi_g) \sim \frac{\zeta_g}{1 - S_g}.$$
(6)

Zweizentren-Integrale sind auch hier vernachlässigt worden. Bei Kernabstand $R = \infty$ (getrennte Atome) und bei $R \sim 8$ a.u. stimmen die effektiven Kernladungen im π_u - und π_g -Orbital – und damit die Überlappungsintegrale S_u , S_g und die atomaren Kopplungskonstanten ζ_u , ζ_g – überein. Formel (5) ist anwendbar, solange $S_u \sim S_g$ und $\zeta_u \sim \zeta_g \sim \zeta(\text{H}; (n+1)p)$, bei großen Kernabständen also.

Ebenso ist beim Kreuzungspunkt der Überlappungsintegrale $A(\pi_g) > A(\pi_u)$; bei kürzeren Bindungslängen jedoch vertauscht sich die Reihenfolge der Kopplungskonstanten wegen der starken Kontraktion resp. Dilatation des bindenden resp. antibindenden Orbitals.

Ruedenberg u. Mitarb. [14] haben für das bindende und antibindende $1\sigma_g$ - und $1\sigma_u$ -MO von H_2^+ ähnliche Untersuchungen durchgeführt; sie fanden qualitativ dieselbe Abhängigkeit der effektiven Kernladungen vom Kernabstand. Diese Autoren gingen noch einen Schritt weiter als wir, indem sie auch Polarisation der $1s$ -AO's zuließen. Ihre Resultate wurden dadurch freilich kaum verändert, denn $1s$ -Atomorbitale lassen sich – wie auch $2p_\pi$ -AO's in unserem Fall – nur schwer polarisieren.

Gehen wir nun zur Diskussion der aus $3p_\pi$ -AO's aufgebauten $2\pi_u$ -, $2\pi_g$ -Molekülorbitale von H_2^+ über, so ändert sich das Bild, weil hier Polarisation durch $3d_\pi$ -Orbitale auftritt. In Fig. 4 sind die Kurven der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten $A(2\pi_u)$, $A(2\pi_g)$ gezeichnet, einmal ohne die Orbitalpolarisation zu berücksichtigen (gestrichelt) und berechnet mit einer Basis, welche auch $3d_\pi$ -AO's enthielt (ausgezogene Kurven).

Wir bemerken, daß bei einer Separation von 50 a.u. die gestrichelten Kurven bereits den asymptotischen Wert für getrennte Atome erreichen ($\zeta(\text{H}; 3p) \sim 0,00617\alpha^2 \cdot \text{a.u.}$), während die ausgezogenen Linien bei ca. 75% dieses Wertes verlaufen⁴. Durch Polarisation wird der Erwartungswert $\langle r^{-3} \rangle$ und damit die

³ Man könnte die effektiven Kernladungen aus dem rekonstruierten Überlappungsintegral, d. h. aus dem Verhalten der AO's im Gebiet zwischen den Kernen bestimmen oder aus den atomaren Spin-Bahn-Kopplungskonstanten, d. h. aus dem Verhalten der AO's nahe bei den Kernen. Die beiden Methoden brauchen nicht übereinzustimmen.

⁴ Mit $\zeta(\text{H}; 3d) \sim 0,00123\alpha^2 \cdot \text{a.u.}$ läßt sich aus diesen Zahlen ein Polarisationsgrad des $3p$ -AO's von ca. 31% berechnen.

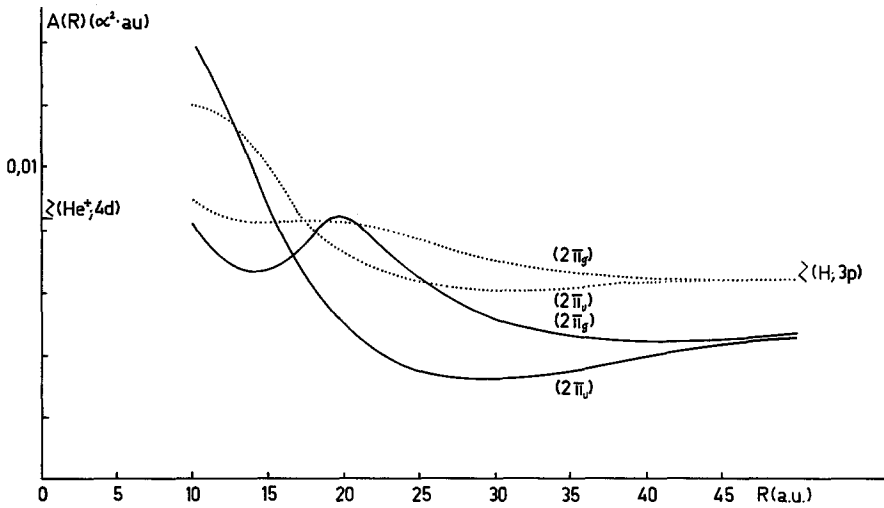


Fig. 4. H_2^+ : Spin-Bahn-Kopplungskonstanten der 2π -MO's, berechnet mit (—) und ohne (---) Polarisation der AO's

Spin-Bahn-Kopplungskonstante stark erniedrigt (das Elektron ist im Mittel weiter von den Kernen entfernt). Um weitere Eigenheiten der Kurven in Fig. 4 deuten zu können, zeigen wir in Fig. 5 Bilder der $2\pi_u$, $2\pi_g$ -Orbitale bei verschiedenen Kernabständen. Bei großen Abständen sind die AO's beider Orbitale gleich polarisiert. Verkürzen der Bindungslänge läßt den Polarisationsinn bei $2\pi_u$ unverändert; die AO's werden kontrahiert, was sich in einem Ladungsanstieg in Kernnähe ausdrückt und die Ladungsdichte zwischen den Kernen nimmt zu. Bei $2\pi_g$ jedoch wechselt der Polarisationsinn: Die Ladung fließt aus dem Raum zwischen den Kernen ins Gebiet jenseits der Kerne. Hierbei machen die $2p$ -Vorläufer der $3p$ -AO's die entgegengesetzte Bewegung von außen nach innen. Bei einem Kernabstand von ca. 20 a.u. sind sie den Kernen am nächsten; die Kurve der $2\pi_g$ -Kopplungskonstanten hat ein Maximum (Fig. 4).

Versuchen wir nun, mit unserem Modell H_2^+ die Spektren von J_2 und von C_2J_2 (vgl. Abschn. 1b) zu deuten. Hierbei ist natürlich Vorsicht geboten, schon weil wir bisher nur Spin-Bahn-Effekte 1. Ordnung untersuchten.

Die Summenregel könnte verletzt werden wegen Orbitalpolarisation durch die vielen nicht besetzten Orbitale der N- und O-Schale im Jodatome. Man müßte freilich erwarten, daß dadurch die Summe der Spin-Bahn-Aufspaltungen erniedrigt würde und nicht vergrößert wie im PE-Spektrum von J_2 . Auch sollte man begründen, weshalb die Jod-AO's in C_2J_2 nicht im selben Maß polarisiert sind.

Eine vergleichsweise kurze Bindungslänge in J_2 und damit ein π_u -Orbital, welches eher als kontrahiertes Einzentren-Orbital eines vereinigten Atoms aufzufassen wäre, denn als LCAO-MO, könnte erklären, weshalb J_2^+ die Summenregel und Regel (5) verletzt. Ohne genaue Rechnungen über die verschiedenen Ionenzustände von J_2^+ und C_2J_2^+ können wir diese Vermutung nicht beweisen – und solche Rechnungen durchzuführen ist praktisch unmöglich.

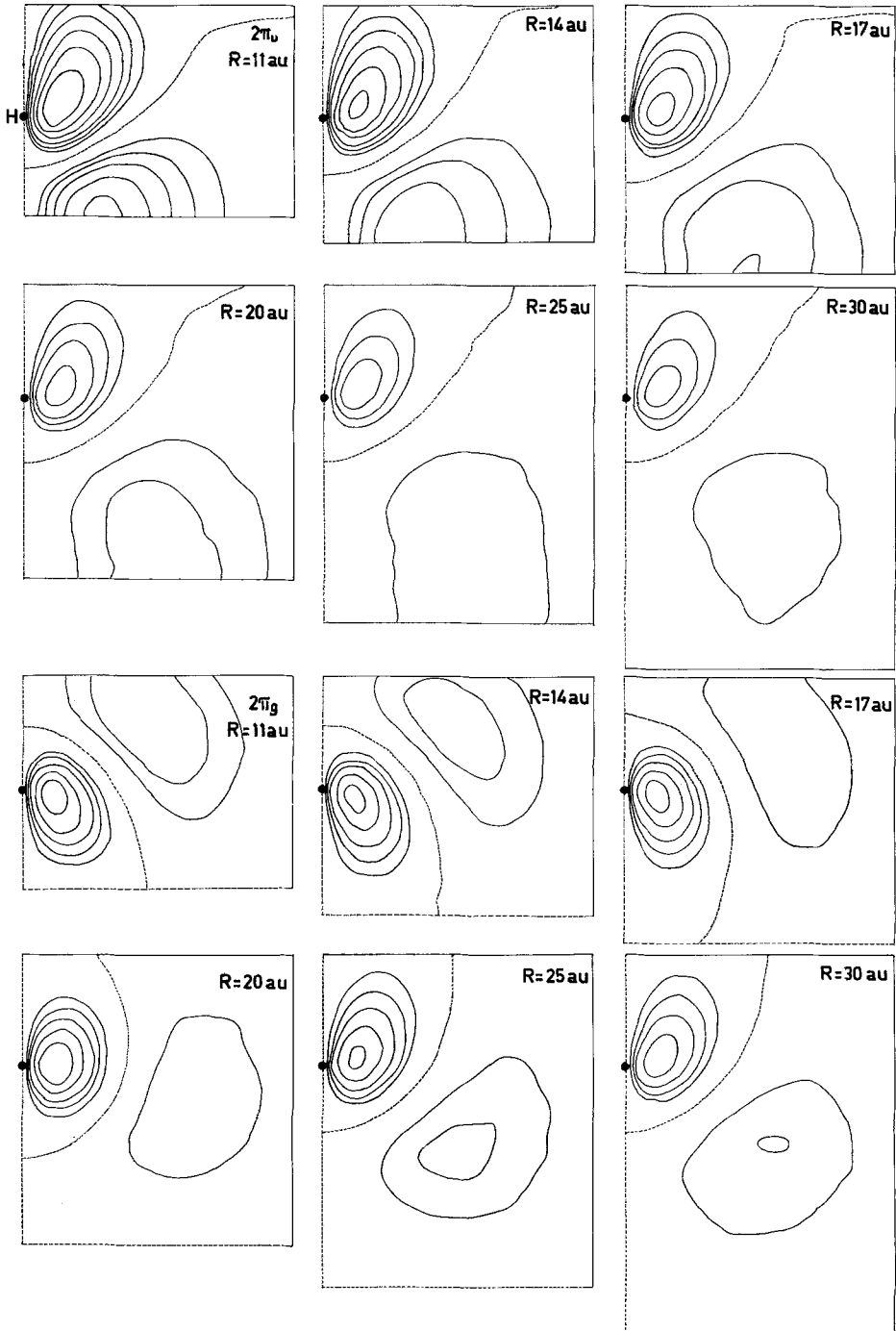


Fig. 5. 2π -Orbitale von H_2^+ bei verschiedenen Kernabständen. Der Mittelpunkt der H—H-Verbindung befindet sich jeweils in der linken unteren Ecke der Bilder. Knotenlinien sind gestrichelt; die ausgezogenen Linien entsprechen Wellenfunktionswerten von $\pm 0.010, 0.013, 0.017, 0.022, 0.027, 0.034$

Falls wirklich Orbitalkontraktion Ursache der großen Spin-Bahn-Aufspaltung des ${}^2\Pi_u$ -Zustands von J_2^+ ist, so haben wir eine experimentelle Bestätigung der Theorie von Ruedenberg [14] gefunden. Wir müßten freilich annehmen, daß bei Molekülbildung die $5p$ -AO's von Jod nicht nur außen modifiziert würden, sondern sich bis zuinnerst beim J-Kern veränderten, denn von dort her rührt der größte Teil bei Spin-Bahn-Energie⁵. Eine solche Modifikation aller Teile der AO's müßten wir auch wegen der Orthogonalität der AO's erwarten. Das Modell H_2^+ lehrt uns, daß es Spin-Bahn-Effekte 1. Ordnung gibt, mit welchen man das PE-Spektrum von J_2 erklären könnte. In Abschn. 4 werden wir die Rolle der Effekte 2. und höherer Ordnung untersuchen.

4. Spin-Bahn-Kopplung höherer Ordnung bei J_2^+ und $C_2J_2^+$

Wir wollen in diesem Abschnitt die Kationen J_2^+ und $C_2J_2^+$ miteinander vergleichen und untersuchen, inwiefern man mit Spin-Bahn-Kopplung höherer Ordnung, d. h. Wechselwirkung verschiedener Konfigurationen mit demselben Gesamtdrall Ω , die Spektren von Jod und Dijodazetylen (vgl. Abschn. 1b) und die Widersprüche zu einfachen theoretischen Ansätzen (Abschn. 1c) erklären kann.

Für die Moleküle J_2 und C_2J_2 stand je eine SCF-Rechnung von Straub und McLean [16] zur Verfügung, deren Orbitalenergien man laut Koopmans' Theorem in guter Näherung für die vertikalen Anregungsenergien des Moleküls zu den Koopmans-Konfigurationen des Kations verwenden darf. (Wir benützten für J_2 eine mit erweitertem Basissatz durchgeführte Rechnung, welche in [16] nicht publiziert ist).

Der – in den SCF-Rechnungen nicht berücksichtigte – Operator der Spin-Bahn-Wechselwirkung mischt, wie oben (Abschn. 1a) erläutert, Zustände vom selben Gesamtdrall (Quantenzahl Ω), wobei die $g-u$ -Symmetrie erhalten bleibt. Wir müssen ferner Wechselwirkung mit nicht-Koopmans-Konfigurationen beachten.

In Fig. 6 ist ein semiquantitatives Termschema von J_2^+ und $C_2J_2^+$ skizziert. Für die Lage der Koopmans-Konfigurationen (ausgezogene Linien) wurden die Orbitalenergien ε_i der SCF-Rechnungen verwendet; die Spin-Bahn-Aufspaltungen der Π -Zustände entstammen den PE-Spektren [9, 11]. Mit Pfeilen sind einige mögliche Wechselwirkungen angedeutet, welche wegen der kleinen Energiedifferenz der Konfigurationen von Bedeutung sind.

Weil die Lage der nicht-Koopmans-Zustände in beiden Kationen unsicher ist, sind wir auf Vermutungen angewiesen. In Fig. 6 sind für J_2^+ und $C_2J_2^+$ einige nicht-Koopmans-Konfigurationen gestrichelt eingezeichnet.

Der ($n \rightarrow \sigma^*$)- und der ($\pi_u \rightarrow \pi_g^*$)-Zustand von $C_2J_2^+$ sind so festgelegt, daß ihre Energiedifferenz zum Grundzustand des Kations gleich den im UV-Spektrum von Dijodazetylen [17] beobachteten Übergangsenergien (4,5 eV resp. 6,5 eV) ist. Die 4,5 eV-Bande ist im UV-Spektrum vieler Jod-Verbindungen zu sehen; sie entspricht wahrscheinlich einem $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang am Jod [17]. Für unsere Zwecke ist wichtig zu wissen, daß im Bereich der ersten PE-Banden kein nicht-Koopmans-

⁵ Bei einem $2p$ -AO stammen 50% der Spin-Bahn-Wechselwirkung aus einem Raum dicht beim Kern, welcher 5% der Elektronenladung enthält.

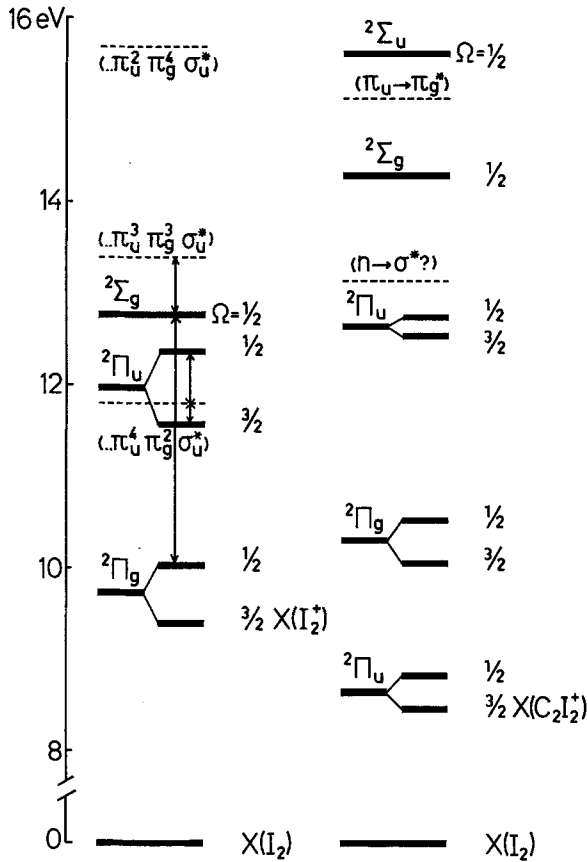


Fig. 6. Semiquantitatives Termschema von J_2^+ und $C_2J_2^+$. Koopmans-Konfigurationen sind durch —, nicht-Koopmans-Konfigurationen durch - - - - - markiert. Pfeile deuten verhältnismäßig starke Konfigurationswechselwirkung an

Zustand zu erwarten ist und daß wegen der verhältnismäßig großen Energiedifferenzen Spin-Bahn-Wechselwirkung höherer Ordnung nicht von Bedeutung sein dürfte (die dritte $2\Pi_u$ -Bande im PE-Spektrum könnte durch den $n \rightarrow \sigma^*$ -Zustand gestört werden, falls dieser u -Symmetrie hat).

Komplizierter ist die Situation bei J_2^+ . Mulliken [18] hat die mittleren vertikalen Anregungsenergien zu den Konfigurationen $(\sigma_g)^2 (\pi_u)^4 (\pi_g)^3 (\sigma_u^*)$ und $(\sigma_g)^2 (\pi_u)^3 (\pi_g)^4 (\sigma_u^*)$ von J_2 zu 2,1 eV resp. 3,7 eV abgeschätzt. Wir nehmen deshalb an (Fig. 6), daß sich der Schwerpunkt der Zustände, welche der $(\sigma_g)^2 (\pi_u)^4 (\pi_g)^2 (\sigma_u^*)$ -Konfiguration von J_2^+ entspringen, 2,1 eV über dem Grundzustand von J_2^+ (9,72 eV, Mittel von $1/2$ - und $3/2$ -Komponente) befindet. Bei 13,4 eV resp. 15,7 eV - 3,7 eV über $2\Pi_g$ resp. $2\Pi_u$ - wären die Schwerpunkte der Konfigurationen $(\sigma_g)^2 (\pi_u)^3 (\pi_g)^3 (\sigma_u^*)$ resp. $(\sigma_g)^2 (\pi_u)^2 (\pi_g)^4 (\sigma_u^*)$ zu suchen.

Aus der $(\pi_u)^4 (\pi_g)^2 (\sigma_u^*)$ -Konfiguration von J_2^+ leiten sich die folgenden Elektronenzustände ab: Ein $2A_u$ -Zustand, durch Spin-Bahn-Kopplung in zwei Komponenten mit $\Omega = 5/2$ und $\Omega = 3/2$ getrennt, ein $4\Sigma_u$ mit einer $\Omega = 3/2$ - und einer $\Omega = 1/2$ -

Komponente und zwei Σ -Zustände (Σ_u^+ und Σ_u^-) mit $\Omega = \frac{1}{2}$. Mit der gestrichelten Linie schätzen wir den Schwerpunkt dieser Zustände ab, deren gegenseitige Lage wir nicht kennen. Mit Ausnahme von ${}^2A_{u\frac{1}{2}}$ können alle Zustände mit der einen Komponente des ${}^2\Pi_u$ -Dubletts kombinieren.

Analog leiten sich auch von den anderen nicht-Koopmans-Konfigurationen mehrere Elektronenzustände ab.

Starke Spin-Bahn-Kopplung höherer Ordnung ist zu erwarten, wenn die wechselwirkenden Konfigurationen einen geringen Energie-Abstand haben oder – weil der ein-Elektronen-Teil von \mathcal{H}_{SO} den zwei-Elektronen-Teil dominiert (vgl. Abschn. 1a) – wenn sie mit einem ein-Elektronen-Sprung ineinander überführt werden können.

Ein Gasspektrum von J_2^+ scheint nicht bekannt zu sein; das UV-Spektrum des gelösten Ions wurde von Gillespie u. Milne vermessen [19]. Diese Autoren fanden Übergangsenergien von 1,94 eV, 2,53 eV und 3,02 eV, welche sie nicht definitiv zuordnen konnten. Unsere Energieabschätzung scheint zu stimmen, was schon daraus hervorgeht, daß gelöstes J_2^+ dieselbe Farbe hat wie J_2 [19].

Venkateswarlu [20] hat im UV-Spektrum von J_2 Zustände gefunden, welche er als niedrig liegende Glieder von Rydbergserien deutet, die zu den verschiedenen Zuständen der $(\pi_u)^4(\pi_g)^2(\sigma_u^*)$ -Konfiguration des Kations führen. Die Seriegrenzen hat er freilich nicht entdeckt. Immerhin entnehmen wir dieser Arbeit, daß die fraglichen Ionenzustände zwischen 11 eV und 12 eV über dem Grundzustand des J_2 -Moleküls liegen, also genau beim ${}^2\Pi_u$ -Dublett von J_2^+ .

Der ${}^2\Pi_u$ -Zustand $(\sigma_g)^2(\pi_u)^3(\pi_g)^4$ unterscheidet sich in der Anordnung von zwei Elektronen von der fast entarteten Konfiguration $(\sigma_g)^2(\pi_u)^4(\pi_g)^2(\sigma_u^*)$. Die um ca. 3,7 eV entfernte Konfiguration $(\sigma_g)^2(\pi_u)^2(\pi_g)^4(\sigma_u^*)$ kann mit einem ein-Elektronen-Sprung erreicht werden.

Nehmen wir überdies an, daß die Zustände der beiden nicht-Koopmans-Konfigurationen durch („gewöhnliche“) Konfigurationswechselwirkung miteinander vermischt sind, so darf eine anomale Spin-Bahn-Aufspaltung der ${}^2\Pi_u$ -Bande im PE-Spektrum nicht verwundern. Es ist sogar denkbar, daß einer der $\pi_g \rightarrow \sigma_u^*$ -Zustände mit dem einen Zustand von ${}^2\Pi_u$ so stark mischt, daß im PE-Spektrum der Übergang zu beiden resultierenden Zuständen mindestens schwach erlaubt ist. Wir schlagen deshalb vor, die im PE-Spektrum von J_2 bei 11,3 eV auftretende schwache Bande als Übergang zu einem Zustand von $\pi_g \rightarrow \sigma_u^*$ - (nicht-Koopmans)-Konfiguration zu deuten, welcher durch Spin-Bahn-Kopplung Intensität gewonnen hat (vgl. Fig. 7).

Wenn diese Deutung richtig ist, müßte man im J_2 -Spektrum Übergänge zu weiteren nicht-Koopmans-Zuständen beobachten, z. B. bei 13,4 eV oder 15,7 eV. Zwischen 13,5 eV und 16,5 eV erscheint im Spektrum nur Rauschen. Vergleichen wir jedoch Fig. 7 mit dem in [12] publizierten J_2 -Spektrum, so finden wir übereinstimmende Strukturen um 14 eV und 16 eV. Vielleicht kann man durch statistisches Wegmitteln des Rauschens die Lage einiger nicht-Koopmans-Zustände von J_2^+ bestimmen, welche wegen experimenteller Schwierigkeiten im UV-Spektrum nicht beobachtet werden.

Nur eine sehr ausgedehnte SCF-CI-Rechnung für viele Zustände des J_2^+ -Kations könnte unsere Vermutungen bestätigen. Eine derartige Rechnung ist

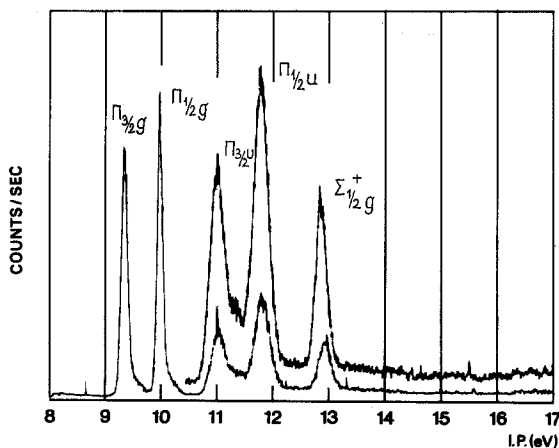


Fig. 7. Photoelektron-Spektrum von J_2 (F. Brogli/Dr. V. Hornung, Universität Basel)

heute nicht möglich. Wir verzichten deshalb auf eine quantitative Kontrolle der Aussagen dieses Abschnitts.

Wittel [25] hat das Orbitaldiagramm von J_2 benützt, um die anomale Spin-Bahn-Aufspaltung von ${}^2\Pi_u$ zu erklären. Obwohl sein Wechselwirkungsschema anders aussieht als das Zustandsdiagramm in Fig. 6, konnte er die Aufspaltung richtig berechnen.

Versuchen wir, diese Überlegungen auf die anderen Halogene und Halogenazetylene zu erweitern, deren PE-Spektrum bekannt ist [9–11]. Die nicht aufgelöste ${}^2\Pi_u$ -Bande im Br_2 -Spektrum könnte ihre Gestalt ebenfalls einer Spin-Bahn-induzierten Konfigurationswechselwirkung verdanken. Aus der Tatsache, daß die dritte PE-Bande (Π_u) der Dihalogen-Azetylene in zwei Komponenten aufgelöst ist bei den „reinen“ $X-C\equiv C-X$ -Verbindungen, nicht aufgelöst bei den „gemischten“ $X-C\equiv C-Y$, vermuten wir, daß bei den symmetrischen Verbindungen die Erhaltung der $g-u$ -Symmetrie eine CI mit der $n-\sigma^*$ -Konfiguration (vgl. Fig. 6) verhindert, im Gegensatz zu den unsymmetrischen Molekülen.

Ähnliche Effekte im PE-Spektrum könnten auch bei Σ -Banden der Halogene und Halogenazetylene auftreten. Es wird sich jedenfalls lohnen, PE- und UV-Spektren dieser Verbindungen nach weiteren Hinweisen auf Spin-Bahn-Kopplung höherer Ordnung zu durchsuchen.

Dank. Für Ratschläge und Diskussionen danke ich den Herren Prof. Dr. E. Miescher, Dr. Ch. Jungen, Dr. R. Gleiter, H. J. Haink und Dr. H. Christen. Unveröffentlichte Spektren wurden mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Dr. V. Hornung, Dr. R. Boschi und F. Brogli. Herrn Dr. P. A. Straub danke ich dafür, daß er mir seine Rechnungen und Manuskripte vor der Veröffentlichung zur Verfügung gestellt hat. Ich danke der Firma Sandoz AG, Basel und dem Personal ihrer EDV-Abteilung für Rechenzeit und für sorgfältige Durchführung der Rechenarbeiten.

Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2.477.71 des Schweizerischen Nationalfonds.

Literatur

1. Van Vleck, J.H.: *Rev. mod. Physics* **23**, 213 (1951).
2. Horie, H.: *Progr. theoret. Physics* **10**, 296 (1953).
3. Bethe, H.A., Salpeter, E.E.: *Quantum mechanics of one- and two-electron atoms*. Berlin: Springer-Verlag 1957.
4. Herzberg, G.: *Molecular spectra and molecular structure, I. Spectra of diatomic molecules*. New York: D. Van Nostrand Comp. Inc. 1950.
5. Mizushima, M., Koide, S.: *J. chem. Physics* **20**, 765 (1952).
6. Kayama, K., Baird, J.C.: *J. chem. Physics* **46**, 2604 (1967).
7. Hellmann, J., Ballhausen, C.J.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **3**, 159 (1965).
8. Condon, E.U., Shortley, G.H.: *The theory of atomic spectra*. Cambridge: Cambridge University Press 1951.
9. Heilbronner, E., Hornung, V., Kloster-Jensen, E.: *Helv. chim. Acta* **53**, 331 (1970).
10. Haink, H.J., Heilbronner, E., Hornung, V., Kloster-Jensen, E.: *Helv. chim. Acta* **53**, 1073 (1970).
11. Frost, D.C., McDowell, C.A., Vroom, D.A.: *J. chem. Physics* **46**, 4255 (1967).
12. Cornford, A.B., Frost, D.C., McDowell, C.A., Ragle, J.L., Stenhouse, I.A.: *J. chem. Physics* **54**, 2651 (1971).
13. Ishiguro, E., Kobori, M.: *J. physic. Soc. Japan* **22**, 263 (1967).
14. Feinberg, M.J., Ruedenberg, K., Mehler, E.L.: *Advances in quant. Chemistry* **5**, 28 (1970), New York: Academic Press 1970.
15. Chiu, L.I.C.: *J. chem. Physics* **37**, A 384 (1964).
16. Straub, P.A., McLean, A.D.: In Vorbereitung.
17. Boschi, R.: Dissertation (Basel 1972) und unveröffentlichte Resultate.
18. Mulliken, R.S.: *J. chem. Physics* **55**, 288 (1971).
19. Gillespie, R.J., Milne, J.B.: *Inorg. Chemistry* **5**, 1577 (1966). – Gillespie, R.J., Milne, J.B., Morton, M.J.: *Inorg. Chemistry* **7**, 2221 (1968).
20. Venkateswarlu, P.: *Canad. J. Physics* **48**, 1055 (1970).
21. Lefebvre-Brion, H., Bessis, N.: *Canad. J. Physics* **47**, 2727 (1969).
22. Evans, S., Orchard, A.F.: *Inorg. chim. Acta* **5**, 81 (1971).
23. Potts, A.W., Price, W.C.: *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1242 (1971).
24. Bates, D.R., Ledsham, K., Stewart, A.L.: *Philos. Trans. Roy. Soc. (London)* **1954**, A 246, 215.
25. Wittel, K.: *Chem. Physics Letters* (1972), in Vorbereitung.

Dr. Martin Jungen
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel
Klingelbergstraße 80
Schweiz