

Spin-Bahn-Wechselwirkung räumlich beschränkter Elektronensysteme*

G. Gliemann

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Regensburg

P. Plath

Lehrstuhl für Spezielle Physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin

Eingegangen am 6. Juli 1972

Spin-Orbit Interaction of Electron Systems Constrained to a Fixed Region of Space

The spin-orbit interaction of electronic states constrained to a fixed region of space is treated in the case of the hydrogen atom.

1. Einleitung

Das Maß für die Spin-Bahn-Wechselwirkung eines Elektrons in einem freien Atom ist wesentlich bestimmt durch den Wert des Integrals [1]

$$\overline{r^{-3}} = \int_0^{\infty} r^{-3} R^2(r) r^2 dr \quad (1)$$

Bei der ligandenfeldtheoretischen Behandlung von Übergangsmetallkomplexen tritt im Zusammenhang mit dem sog. „relativistischen nephelauxetischen Effekt“ die Frage auf, welchen Einfluß eine räumliche Beschränkung eines atomaren Elektronensystems auf dessen Spin-Bahn-Wechselwirkung hat. Zur Behandlung dieser Beschränkung kann man entsprechend dem Modell von Michels, de Boer u. Bijl [2] die Randbedingung des Systems ändern.

Im Fall des freien Atoms ist die natürliche Randbedingung, daß die Wellenfunktion im Unendlichen verschwindet:

$$\left. \begin{array}{l} \psi(r, \theta, \phi) \rightarrow 0 \\ R(r) \rightarrow 0 \end{array} \right\} \text{für } r \rightarrow \infty. \quad (2)$$

Eine Beschränkung des Elektronensystems läßt sich dadurch erreichen, daß konzentrisch um das Atom (bei Übergangsmetallkomplexen wäre es das Zentralion) ein kugelsymmetrischer, extrem steiler, undurchdringlicher Potentialwall mit dem Radius r_0 gelegt wird [3]. Dadurch wird die Wellenfunktion der folgenden „künstlichen“ Randbedingung unterworfen:

$$\left. \begin{array}{l} \psi(r, \theta, \phi) = 0 \\ R(r) = 0 \end{array} \right\} \text{für } r = r_0. \quad (3)$$

* Über die grundlegenden Probleme dieser Arbeit hat einer von uns (P.P.) im Februar 1970 im Theoretisch-Chemischen Seminar an der Universität Stuttgart in einem Vortrag „Die Druckabhängigkeit atomarer Energie-Niveaus“ berichtet.

Das heißt, die Wellenfunktion muß für einen vorgegebenen endlichen Wert $r = r_0$ verschwinden. Die Forderung nach Regularität der Wellenfunktion im Ursprung bleibt davon unberührt. Für das Einelektronensystem des Wasserstoffatoms wird so aus dem atomaren Keplerproblem ein beschränktes Keplerproblem. In dieser Arbeit soll die Spin-Bahn-Wechselwirkung für ein derart beschränktes Keplerproblem behandelt werden.

Für das atomare (unbeschränkte) Keplerproblem läßt sich der Landé-Parameter [4, 5]

$$\zeta_{n,l} = \frac{Ze^2\hbar^2}{2m^2c^2a_0^3} \cdot \int_0^\infty r^{-3} R_{n,l}^2(r) r^2 dr \quad (4)$$

mit dem Mittelwert [6]

$$\overline{r^{-3}} = \int_0^\infty r^{-3} R_{n,l}^2(r) r^2 dr = \frac{Z^3}{n^3(l+1)(l+\frac{1}{2})l} \quad (1a)$$

in die folgende Form bringen

$$\zeta_{n,l} = \frac{e^2\hbar^2}{2m^2c^2a_0^3} \cdot \frac{Z^4}{n^3(l+1)(l+\frac{1}{2})l}. \quad (5)$$

Beim beschränkten Keplerproblem lautet demgegenüber die Einelektronen-Spin-Bahn-Kopplungskonstante

$$\zeta_\mu = \frac{Ze^2\hbar^2}{2m^2c^2a_0^3} \int_0^{r_0} r^{-3} R_\mu^2(r) r^2 dr. \quad (6)$$

Hierin ist μ ein Parametersatz, der die Lösungsfunktionen des Radialteiles der Schrödingergleichung kennzeichnet.

2. Die Radialfunktionen beim beschränkten Keplerproblem

Für „gebundene“ Zustände, d. h., $E < 0$, hat der Radialteil der zeitunabhängigen Schrödingergleichung des Keplerproblems die allgemeinen Lösungen

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \left(\frac{2r}{n} Z \right)^l \cdot e^{-\frac{Zr}{n}} \cdot {}_1F_1 \left(-n+l+1, 2l+2, \frac{2r}{n} Z \right). \quad (7)$$

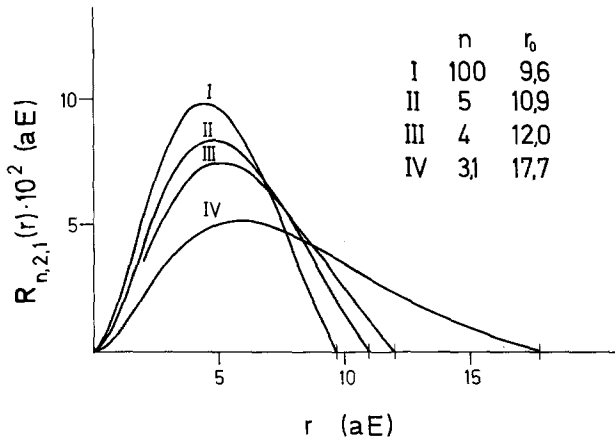
${}_1F_1(a, c, br)$ mit $a = -n+l+1$ und $c = 2l+2$ ist die konfluente hypergeometrische Funktion, $N_{n,l}$ eine Normierungskonstante. Die Hauptquantenzahl n unterliegt der Beschränkung $n \geq l+1$.

Die Nullstellen der Radialfunktionen sind identisch mit den Nullstellen der entsprechenden konfluenten hypergeometrischen Funktionen ${}_1F_1(a, c, br)$. Die Anzahl p der im Endlichen liegenden positiven Nullstellen dieser Funktionen sind durch den Wert von a bestimmt: $p \leq -a < p+1$. Bei fester Bahndrehimpulszahl l ist p mithin durch die Größe der Hauptquantenzahl n festgelegt.

Für d -Zustände ($l=2$) beispielsweise hat die Radialfunktion eine positive Nullstelle im Endlichen, wenn n Werte zwischen 3 und 4 annimmt. Für Werte von n zwischen 4 und 5 existieren zwei im Endlichen liegende positive Nullstellen usw., vgl. Tab. 1. Bei vorgegebenem l ist auch die Lage der Nullstellen vom Wert der Hauptquantenzahl n abhängig. Bei wachsendem n verschieben sich die Nullstellen

Tabelle. Positive Nullstellen der Radialfunktion $R_{n,l}(r)$ für d -Zustände

Hauptquantenzahl n	Anzahl der Nullstellen	Lage der Nullstellen
3	1	$r_1 = \infty$
$3 < n < 4$	1	$r_1 \neq \infty$
4	2	$r_1 \neq \infty, r_2 = \infty$
$4 < n < 5$	2	$r_1 \neq \infty, r_2 \neq \infty$
5	3	$r_1 \neq \infty, r_2 \neq \infty, r_3 = \infty$
...

Fig. 1. Funktionsverlauf der Radialfunktion $R_{n,l,p}(r)$ für verschiedene Quantenzahlen n (mit $l=2$, $Z_{\text{eff}}=1$) bei Normierung auf die erste positive Nullstelle ($p=l$)

in Richtung des Ursprungs. Fig. 1 zeigt als Beispiel das Verhalten der Funktion $R_{n,2}(r)$ für einige n -Werte. (Der Funktionsverlauf ist nur bis zur ersten positiven Nullstelle aufgezeichnet.) – Mit $n \rightarrow \infty$, entsprechend $E \rightarrow 0$, nähern sich die Nullstellen asymptotisch jeweils Grenzwerten¹, die durch das zugehörige l charakterisiert sind. Zur Illustration sind in Fig. 2 die erste, zweite und dritte Nullstelle der Funktion $R_{n,l=2}(r)$ in Abhängigkeit von n dargestellt.

Für „natürliche“ Randbedingungen ist die Hauptquantenzahl n ganzzahlig positiv; die konfluente hypergeometrische Funktion reduziert sich dann auf das entsprechende Laguerresche Polynom

$${}_1F_1\left(-n+l+1, 2l+2, \frac{2r}{n} Z\right) = L_{n+1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{n} Z\right) \quad (8)$$

und die Normierungskonstante hat die Form [7, 8]

$$N_{n,l} = \frac{2}{n^2(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}} \quad (9)$$

¹ Beim Unterschreiten dieser Grenzwerte wird $E > 0$; die zugehörigen n sind imaginär.

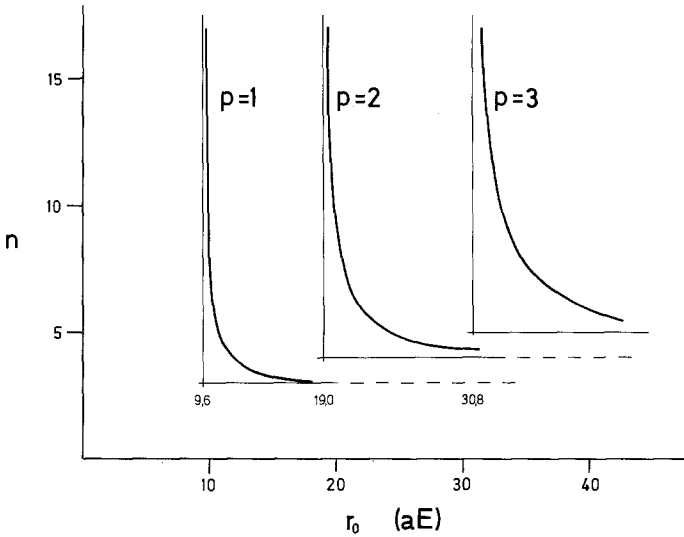


Fig. 2. Anstieg der Hauptquantenzahl n ($l = 2$, $Z_{\text{eff}} = 1$) bei Beschränkung des dem Elektron zur Verfügung stehenden Bewegungsraumes für die Zustände mit $p = 1, 2, 3$

Beim beschränkten Keplerproblem sind nur solche $R(r)$ Lösungsfunktionen, die am Rand ($r = r_0$) des Potentialtopfes eine Nullstelle haben. Der oben geschilderte Zusammenhang zwischen Hauptquantenzahl n und Anzahl sowie Lage der Nullstellen der Radialfunktionen erlaubt es, die $R_{n,l}(r)$ auszuwählen, die für gegebenes r_0 die künstliche Randbedingung erfüllen: Man läßt n so lange anwachsen, bis die erste positive Nullstelle von $R_{n,l}(r)$ mit r_0 zusammenfällt². Die resultierende Radialfunktion ist im Bereich $0 < r < r_0$ knotenfrei und gehört zum energetisch niedrigsten Zustand für den jeweiligen l -Wert. Bei weiter zunehmendem Wert von n rückt die zweite, dann die dritte, ..., p -te positive Nullstelle an die Stelle $r = r_0$. Dabei handelt es sich um den ersten, zweiten, ..., $(p - 1)$ -ten angeregten Zustand für den jeweiligen l -Wert. – Es empfiehlt sich, die $R_{n,l}(r)$ durch einen weiteren Index p zu kennzeichnen, der angibt, welche der positiven Nullstellen mit dem Rand des Potentialtopfes zusammenfällt: $R_{n,l,p}(r)$. Bei vorgegebenen l und p ist die Hauptquantenzahl n eine Funktion von r_0 .³

Es ist rechentechnisch sehr aufwendig, zu einem vorgegebenen r_0 die zugehörige Hauptquantenzahl n zu berechnen. Vorteilhafter ist der umgekehrte Weg, die Hauptquantenzahl n vorzugeben und das zugehörige r_0 zu bestimmen. Um einen guten Ausgangswert für die Berechnung der Nullstellen nach dem Newtonschen Verfahren zu erhalten, kann die Verwandtschaft zwischen den konfluenten hypergeometrischen Funktionen und den Besselschen Funktionen ausgenützt werden [9]:

$${}_1F_1(a, c, z) = \Gamma(c) \cdot e^{z/2} \cdot \left(\frac{1}{2}cz - az\right)^{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}c} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cdot \left(\frac{1}{2}z\right)^{\frac{1}{2}n} \cdot (c - 2a)^{-\frac{1}{2}n} J_{c-1+n}(\sqrt{2cz - 4az}) \quad (10)$$

² Gebundene Zustände resultieren dabei nur dann, wenn r_0 größer als die oben genannten Grenzwerte ist.

³ Wird die Radialfunktion für den Bereich $0 \leq r \leq r_0$ normiert, dann ist auch die Normierungskonstante $N_{n,l,p}$ eine Funktion von r_0 .

mit

$$A_0 = 1, \quad A_1 = 0, \quad A_2 = \frac{c}{2}$$

und

$$(n+1)A_{n+1} = (n+c-1)A_{n-1} + (2a-c)A_{n-2}; \quad a = \text{reell}.$$

Danach lassen sich die Nullstellen der konfluenten hypergeometrischen Funktion ${}_1F_1(a, c, z)$ in grober Näherung durch die Nullstellen $j_{c-1,p}$ der Besselfunktionen $J_{c-1}(\sqrt{2cz-4az})$ approximieren.

Die Besselfunktionen können mit Hilfe ihrer Nullstellen als Produktfunktionen dargestellt werden [10]

$$J_\nu(u) = \frac{(\frac{1}{2}u)^\nu}{\Gamma(\nu+1)} \prod_{p=1}^{\infty} \left(1 - \frac{u^2}{j_{\nu,p}^2}\right). \quad (11)$$

Daraus ergibt sich die p -te Nullstelle der Besselfunktion $J_{c-1}(\sqrt{2cz-4az})$ zu

$$z_0 = j_{c-1,p}^2 \cdot \frac{1}{2c-4a}. \quad (12)$$

Bei Verwendung der McMahan-Näherung [10] reduziert sich (12) auf

$$z_0 \simeq \frac{\pi^2(p + \frac{1}{2}c - \frac{3}{4})^2}{2c-4a}. \quad (13)$$

Übertragen auf die vorliegende spezielle Form der konfluenten hypergeometrischen Funktion erhält man schließlich für die Nullstellen den folgenden Näherungsausdruck:

$$r_0 \simeq \frac{\pi^2}{128 \cdot Z} (4p + 4l + 1)^2. \quad (14)$$

Die nach (14) berechneten Werte eignen sich als Ausgangswerte für eine iterative Bestimmung der r_0 .

3. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung beim beschränkten Keplerproblem

In den Fig. 3 und 4 wird gezeigt, wie sich der nach (6) berechnete Landé-Parameter in Abhängigkeit vom Radius des Potentialtopfes bzw. von der (mit der Verkleinerung des Bewegungsgebietes wachsenden) Hauptquantenzahl ändert. Es sind darin nur die Ergebnisse für die „gebundenen“ Zustände ($E \leq 0$) dargestellt.

In Fig. 3 ist als typisches Beispiel die Spin-Bahn-Kopplungskonstante $\zeta_{n,l=2,p}$ für $p = 1, 2, 3$ als Funktion von r_0 aufgetragen. Für festes p wächst danach ζ mit abnehmenden r_0 an. Während im unbeschränkten System beim Übergang $p \rightarrow p+1$ ζ stets *abnimmt*, existieren im beschränkten System r_0 -Bereiche, für die dieser Übergang (bei festem r_0) zu einer *Zunahme* der Spin-Bahn-Kopplungskonstante führt. [Vgl. z. B. den Bereich um $r_0 = 20aE$ für den Übergang ($p = 1$) $\rightarrow (p = 2)$.]

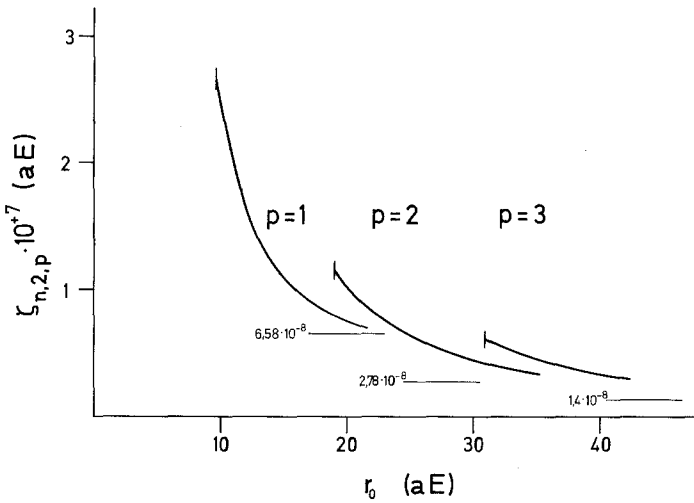


Fig. 3. Anstieg des Landé-Parameters $\zeta_{n,l,p}$ (mit $l=2$, $Z_{\text{eff}}=1$) bei Beschränkung des dem Elektron zur Verfügung stehenden Bewegungsraumes für die Zustände mit $p=1, 2, 3$

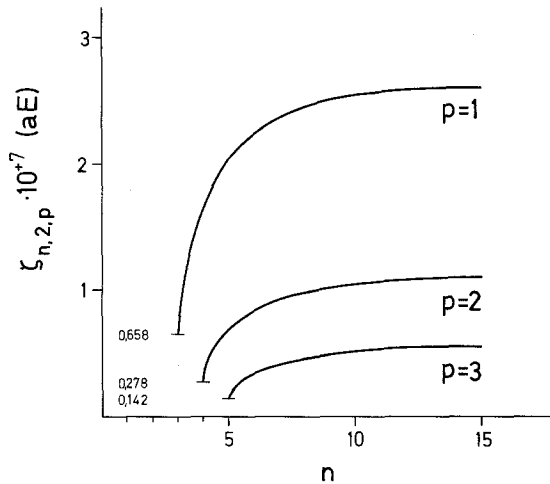


Fig. 4. Anstieg des Landé-Parameters $\zeta_{n,l,p}$ (mit $l=2$, $Z_{\text{eff}}=1$) bei wachsender Hauptquantenzahl n für die Zustände mit $p=1, 2, 3$

Fig. 4 zeigt $\zeta_{n,l=2,p}$ (für $p=1, 2, 3$) als Funktion der Hauptquantenzahl n . Danach wächst ζ (bei festem p) mit zunehmenden n an. Beginnend mit dem ζ -Wert des freien Ions (z.B. $\zeta_{3,2,1} = 0,658 \cdot 10^{-7}$ aE) wächst ζ und nähert sich asymptotisch dem Grenzwert für $n \rightarrow \infty$.

References

1. Landau, L. D., Lifschitz, E. M.: Lehrbuch der theoretischen Physik, IVa, S. 133. Berlin: Akademie-Verlag 1970.
2. Michels, A., de Boer, J., Bijl, A.: Physica 4, 991 (1938) (van-der-Waals-Festschrift).

3. Sommerfeld, A., Welker, H.: Ann. Physik, 5. Folge, Bd. 32, 56 (1928).
4. Schäfer, H. L., Gliemann, G.: Einführung in die Ligandenfeldtheorie, S. 447. Frankfurt: Akad. Verlagsges. 1967.
5. Jørgensen, C. K.: Modern aspects of ligand field theory, p. 471 ff. North Holland Publ. Comp. 1971.
6. Bethe, H.: Handbuch der Physik, Bd. 35 (Atome I), S. 103. Berlin: Springer 1957.
7. Landau, L. D., Lifschitz, E. M.: Lehrbuch der theoretischen Physik III, S. 125. Berlin: Akademie-Verlag 1967.
8. Schäfer, H. L., Gliemann, G.: Einführung in die Ligandenfeldtheorie, S. 219. Frankfurt: Akad. Verlagsges. 1967.
9. Abramowitz, M., Stegun, I. A.: Handbook of mathematical functions, p. 506ff. New York: Dover Publications Inc. 1965.
10. Abramowitz, M., Stegun, I. A.: Handbook of mathematical functions, p. 370ff. New York: Dover Publications Inc. 1965.

Prof. Dr. G. Gliemann
Fachbereich Chemie der Universität Regensburg
D-8400 Regensburg
Universitätsstr. 31
Bundesrepublik Deutschland