

# Eine Berechnung der Feldgradienten am Ort der Fe- und Co-Kerne in $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bzw. $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$

I. Quantenmechanische Mittelwerte von  $r^{-3}$  für 3d- und 4p-Elektronen

VON BERND HÖFFLINGER \* und JÜRGEN VOITLÄNDER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. **18 a**, 1065—1073 [1963]; eingegangen am 10. April 1963)

The field-gradients at the sites of the Fe and Co nuclei in  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  and  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$  shall be computed by assuming the usual LCAO-MO model. In this case the population analysis sets up effective Fe and Co configurations which are of the form  $3d^x4s^y4p^z$ . As a consequence, suitable  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$  and  $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$  values must be found. This is done in part I of the announced series by using informations from the fine-structure of the optical spectra and, where possible, by taking the analytical HARTREE-FOCK wavefunctions of WATSON. The construction of the resulting field-gradients will be discussed in part II. Part III shall be concerned with an estimate of the occurring STERNHEIMER polarization effects.

Das LCAO-MO-Modell eines Moleküls gestattet es, gewisse Anteile der gesamten Elektronenverteilung im Molekül den einzelnen Bindungspartnern zuzuschreiben. Im Ferrocen,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , und im Cobaltociniumkation,  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ , kann nach einer solchen sog. Populationsanalyse<sup>1</sup> z. B. eine Verteilung der Elektronen zwischen den Zentralatomen Fe bzw. Co und den beiden Cyclopentadienylringen  $\text{C}_5\text{H}_5$  festgelegt werden. Wenn man die Linearkombinationen der „atomic orbitals“ so wählt, wie sie in den Rechnungen von SHUSTOROVICH und DYATKINA<sup>2</sup> und BALLHAUSEN und DAHL<sup>3</sup> auftreten, dann erhält man für die Zentralatome effektive Elektronenkonfigurationen von der Form  $3d^x4s^y4p^z$ . Um die Feldgradienten berechnen zu können, die diese Elektronenkonfigurationen am Kernort der Zentralatome erzeugen, müssen die zugehörigen quantenmechanischen Mittelwerte  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$  und  $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$  bekannt sein. Mit ihrer Ermittlung beschäftigt sich der Teil I dieser Arbeit. Die resultierenden Feldgradienten, die zur Interpretation gemessener Quadrupolkopplungskonstanten erforderlich sind, werden im Teil II berechnet.

## I. Definition von $\langle r^{-3} \rangle_{nl}$

Ist der Radialteil  $R_{nl}(r)$  einer Elektronenwellenfunktion so normiert, daß

$$\int_0^\infty r^2 R_{nl}^2(r) dr \equiv \int_0^\infty P_{nl}^2(r) dr = 1$$

\* Teil einer Diplomarbeit am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München.

<sup>1</sup> R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **23**, 1833, 1841 [1955].

<sup>2</sup> E. M. SHUSTOROVICH u. M. E. DYATKINA, Dokl. Akad. Nauk SSSR **128**, 1234 [1959].

ist, dann ist  $\langle r^{-3} \rangle_{nl}$  dargestellt durch

$$\langle r^{-3} \rangle_{nl} = \int_0^\infty P_{nl}^2(r) \frac{1}{r^3} dr. \quad (1)$$

Die größten Beiträge zum Integral (1) stammen aus Bereichen kleiner  $r$ . Eine direkte Berechnung von  $\langle r^{-3} \rangle_{nl}$  ist daher nur dann möglich, wenn die Radialfunktion  $R_{nl}(r)$  dort hinreichend genau bekannt ist. Außerdem sollte sie in analytischer Form vorliegen, damit die Integration leichter und genauer ausführbar wird. Sonst müssen die Konstanten der Feinstruktur der optischen Spektren herangezogen werden, in deren Definitionsgleichungen  $\langle r^{-3} \rangle_{nl}$  auftritt.

## II. Analytische $\langle r^{-3} \rangle_{nl}$ -Werte

Nach dem analytischen HARTREE-FOCK-Self-Consistent-Field-Verfahren (HF-SCF) können Radialteile von Elektronenwellenfunktionen der Atome und Ionen für den Fall berechnet werden, daß außerhalb abgeschlossener Schalen nur eine ungefüllte Elektronenschale vorliegt. Die 3d-Radialfunktionen von WATSON<sup>4</sup> für Atome und Ionen der Übergangsmetalle in  $3d^x$ -Konfigurationen haben die erwünschte analytische Form und sind als Linearkombinationen von je vier Orbitals des SLATER-Typs (STO) auch für kleine  $r$  genau:

$$P_{3d}(r) = \sum_{i=1}^4 C_i r^3 e^{-Z_i r}.$$

<sup>3</sup> C. J. BALLHAUSEN u. J. P. DAHL, K. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-fys. Medd. **33**, no. 5 [1961].

<sup>4</sup> R. E. WATSON, Technical Report No. 12, Solid State and Molecular Theory Group, Massachusetts Institute of Technology (1959).



Zur Berechnung von

$$\langle r^{-3} \rangle_{3d} = \int_0^\infty \sum_{i,j} C_i C_j r^3 e^{-(Z_i+Z_j)r} dr \quad (2)$$

dient als Grundintegral das aus der Definition der  $\Gamma$ -Funktion

$$\Gamma(n+1) = n!$$

abgeleitete Integral

$$\int_0^\infty t^n e^{-kt} dt = \frac{1}{k^{n+1}} \Gamma(n+1) = \frac{n!}{k^{n+1}},$$

so daß man erhält:

$$\langle r^{-3} \rangle_{3d} = 6 \sum_{i,j} \frac{C_i C_j}{(Z_i + Z_j)^4}.$$

Nach dieser Gleichung berechnete  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ -Werte für die 3d-Grundzustände neutraler Atome (I) und ein- bis dreifach positiv geladener Ionen (II–IV) sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Für den hypothetischen „average of configuration“-Zustand<sup>5</sup> sind Vergleichswerte angeführt. ABRAGAM und BOUTRON<sup>6</sup> gaben bereits für Fe III 3d<sup>6</sup> unter Verwendung von WATSON-Funktionen<sup>4</sup>  $\langle r^{-3} \rangle_{3d} = 5,1 a_0^{-3}$  an.

In den von WATSON<sup>4</sup> durchgeführten Variationsprozeß gehen die  $Z_i$ -Werte als vorgegebene Basis konstant ein. Wenn WATSON als Unsicherheit einen Anzeigefehler der Rechenmaschine von –1 Einheit der siebenten Stelle in den  $C_i$ -Werten angibt, so ist damit nicht gesagt, daß das Iterationsverfahren so weit konvergent ist. Denn für dessen Abbruch ist nur die Konstanz der Gesamtenergie maßgeblich<sup>4</sup>. Die Fortpflanzung des  $C_i$ -Fehleres macht erst die vierte Stelle der  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ -Werte unsicher. Ein physi-

kalischer Sinn darf dieser Ungenauigkeit jedoch nicht beigemessen werden. Die Bedeutung der berechneten Werte ist vielmehr durch die beim konventionellen HF-Formalismus gemachten Vereinfachungen bestimmt:

1. Die Einelektronenwellenfunktionen sind separiert in Radial-, Angular- und Spinanteile.

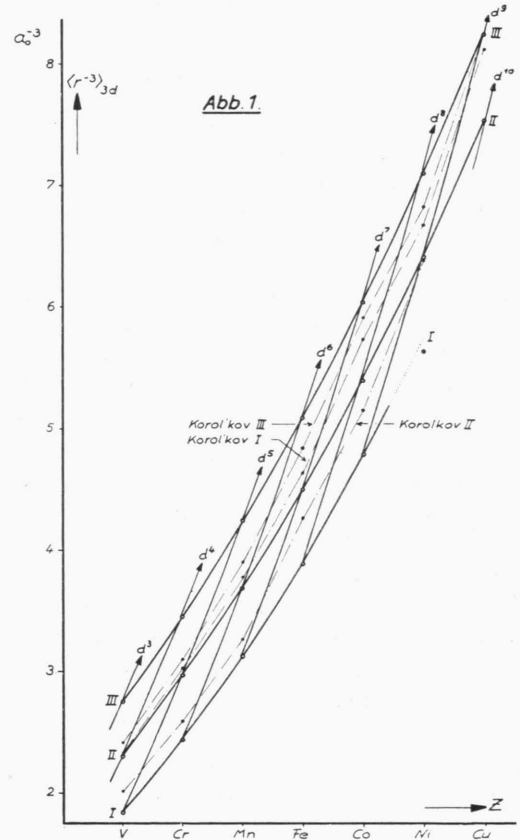


Abb. 1. Kurven der  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ -Werte für Übergangsmetalle.

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
I	1,8363 1,7774 <sup>b</sup>	2,4255	3,1326	3,8823	4,7877 <sup>a</sup>	5,6271 <sup>a</sup>	
II	2,2894	2,9672	3,6825	4,4974	5,3876	6,4107 <sup>a</sup>	7,5286 <sup>a</sup>
III	2,7479	3,4508	4,2499	5,0809	6,0355	7,0941	8,2515 <sup>a</sup>
IV					6,65 <sup>b</sup>		

Tab. 1.  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ -Werte der 3d-Grundzustände in atomaren Einheiten  $a_0^{-3}$ .

a) Grundzustand=„average of configuration“, b) „average of configuration“.

<sup>5</sup> J. C. SLATER, Quantum Theory of Atomic Structure I, McGraw-Hill, New York 1960, S. 322 ff.

<sup>6</sup> A. ABRAGAM u. F. BOUTRON, C. R. Acad. Sci., Paris **252**, 2404 [1961].

<sup>7</sup> Während des Abschlusses dieser Arbeit erschienen SCF-Funktionen von CLEMENTI<sup>8</sup>, bei deren Berechnung dieser Punkt besonders beachtet wurde.

<sup>8</sup> E. CLEMENTI, J. Chem. Phys. **38**, 996, 1001 [1963].

<sup>9</sup> V. S. KOROL'KOV u. G. A. MAKHANEK, Optics and Spectroscopy **12**, 87 [1962].

2. Die Radial- und Angularanteile sind unabhängig von den magnetischen und Spinquantenzahlen, d. h., das von einem Elektron gesehene Potential ist kugelsymmetrisch, und  $n l$ -Elektronen mit verschiedener Spinquantenzahl haben gleiche Austauscheffekte.

3. Die Radialfunktionen werden als Linearkombinationen einer Basis dargestellt, die aus endlich vielen STO's besteht<sup>7</sup>.

Die Kurven der  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ -Werte gleicher Ionisationsstufe in Abb. 1 haben ungefähr Parabelform. Auffallend ist die Abweichung des Ni I-Wertes, die auf die Sonderstellung des neutralen Atoms mit abgeschlossener 3d-Schale zurückzuführen sein dürfte. Die Abb. 1 enthält außerdem einen Vergleich mit neueren  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ -Werten von KOROL'KOV und MAKHANEK<sup>9</sup>, die aus den Feinstrukturaufspaltungen der optischen Spektren und effektiven Kernladungszahlen, wie sie das statistische Atommodell liefert, bestimmt wurden. Die einzige erkennbare Beziehung ist, daß gegen Ende der 3d-Reihe die halbempirischen KOROL'KOV-Kurven der II- und III-Zustände gegen die analytischen HF-Werte konvergieren. Die Werte der neutralen Atome liegen jedoch durchweg um 0,4 bis 0,8  $a_0^{-3}$  über den entsprechenden HF-Werten.

Für die Übergangsmetalle sind genaue 4p-Radialfunktionen nicht bekannt. Die von RICHARDSON, POWELL und NIEUWPOORT<sup>10</sup> für chemische Bindungsprobleme berechneten 4p-Funktionen sind nicht verwendbar, da gerade die innerste Bahnschleife den Hauptbeitrag zu  $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$  liefert, diese aber nur ungenau durch einen STO dargestellt ist. Für die Grundzustände der neutralen Atome Ga–Kr mit der Konfiguration  $3d^{10}4s^24p^2$  konnten WATSON und FREEMAN<sup>11</sup> wiederum gute Radialfunktionen bestimmen. Sie bestehen aus je neun STO's, von denen drei die innere Bahnschleife, zwei die mittlere und vier die äußere beschreiben. Im Prinzip treten bei der Berechnung von  $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$  wieder ähnliche Integrale wie in Gl. (2) auf, und man erhält die Werte der Tab. 2. Zum Vergleich sind wieder die Ergeb-

nisse von KOROL'KOV und MAKHANEK<sup>9</sup> angegeben, die nahezu konstant um 0,6  $a_0^{-3}$  höher liegen. Für die physikalische Bedeutung der HF-Werte gilt das schon bei den 3d-Ergebnissen Gesagte.

### III. Die Feinstrukturaufspaltung der optischen Spektren

In der DIRAC-Gleichung für Eielektronenatome tritt als Spin-Bahnkopplungsenergie der Term

$$V_{\text{SB}} = \frac{\alpha^2}{2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right\rangle \hat{l} \cdot \hat{s}$$

auf, wenn man in atomaren Einheiten rechnet<sup>12</sup>.  $V$  ist das Zentralfeldpotential, das auf das Elektron wirkt. Als den Spin-Bahnkopplungsparameter bezeichnet man

$$\zeta = \frac{\alpha^2}{2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right\rangle.$$

In einem  $N$ -Elektronenatom besteht die gesamte magnetische Wechselwirkung  $V_m$  aus drei Teilen:

1. der Spin-Bahnkopplung jedes Elektrons im COULOMB-Feld des Kerns

$$\frac{\alpha^2}{2} Z \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i^3} \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i,$$

2 a. der Spin-Bahnkopplung jedes Elektrons im COULOMB-Feld eines anderen Elektrons,

2 b. der Wechselwirkung des spinmagnetischen Moments jedes Elektrons mit dem Bahnmoment eines anderen Elektrons,

3. der Dipolwechselwirkung der spinmagnetischen Momente zweier Elektronen.

Die Summation über geschlossene Schalen läßt Beiträge aus 1. und 3. verschwinden, Beiträge aus 2. schirmen die Kernladung  $Z$  ab und können als ein effektives Einteilchen-Spin-Bahnpotential in 1. mit erfaßt werden, wo sie die Kopplungskonstante auf  $\zeta_c$  erniedrigen. Der nicht verschwindende Teil von 3. wird allgemein als vernachlässigbar klein angesehen, man erhält dann

$$V'_m = \zeta_c \sum_i \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i - V'_{ij}; \quad (3)$$

es bedeuten:

$\Sigma'$  Summation über Elektronen in ungefüllten Schalen,

	Ga I	Ge I	Se I	Br I
Konfig.	4 p <sup>1</sup>	4 p <sup>2</sup>	4 p <sup>4</sup>	4 p <sup>5</sup>
HF	2,9	4,8	9,2	12,85
KOROL'KOV	3,52	5,37	9,85	13,4

Tab. 2.  $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$ -Werte in atomaren Einheiten  $a_0^{-3}$ .

<sup>10</sup> J. W. RICHARDSON, R. R. POWELL u. W. C. NIEUWPOORT, J. Chem. Phys. **38**, 796 [1963].

<sup>11</sup> R. E. WATSON u. A. J. FREEMAN, Phys. Rev. **124**, 1117 [1961].

<sup>12</sup> Energieeinheit 2 Ry, Längeneinheit  $a_0$ .

$V'_{ij}$  Spin-Bahnaustauschgrößen zwischen Valenzelektronen.

Nimmt man an, daß die magnetischen Wechselwirkungen klein gegen die elektrostatischen sind, so erhält man RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung, den Fall, in dem  $L$  und  $S$  gute Quantenzahlen sind. Die Diagonalelemente von  $V'_m$  sind dann denen von  $\hat{L} \cdot \hat{S}$  proportional<sup>13</sup>:

$$\begin{aligned} \langle SLJM | V'_m | SLJM \rangle &= A^0 \langle SLJM | \hat{L} \cdot \hat{S} | SLJM \rangle \\ &= A^0 \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $A^0$  ist schon durch die Berechnung eines einzigen Matrixelements bestimmt. Für  $J = M = S + L$  ist

$$\begin{aligned} \langle S, L, S+L, S+L | V'_m | S, L, S+L, S+L \rangle \\ = A^0 S \cdot L. \end{aligned} \quad (5)$$

Werden Wechselwirkungen in der ungefüllten Schale vernachlässigt, so erhält man statt Gl. (4) mit einem neuen Proportionalitätsfaktor  $A$

$$\begin{aligned} \zeta_c \langle SLJM | \sum_i \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i | SLJM \rangle \\ = A \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2}. \end{aligned} \quad (6)$$

In der ungefüllten Schale sind im Grundzustand alle Spins  $\hat{s}_i$  parallel, so daß  $\sum_i \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i = \frac{1}{2} L$  und

$$\zeta_c \frac{L}{2} = AS \cdot L \quad \text{bzw.} \quad A = \zeta_c / 2S \quad (7)$$

ist. Zieht man jetzt  $V'_m$  in der Form

$$V'_m = \frac{Z\alpha^2}{2} \sum_i \frac{1}{r_i^3} \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i - V_{ij}$$

heran, worin  $V_{ij}$  die Spin-Bahnwechselwirkungen zwischen allen Elektronen beschreibt, so geht Gl. (5) über in

$$\begin{aligned} \langle S, L, S+L, S+L | \frac{Z\alpha^2}{2} \sum_i \frac{1}{r_i^3} \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i - V_{ij}^* \\ | S, L, S+L, S+L \rangle = \zeta_c \frac{L}{2}. \end{aligned} \quad (8)$$

$V_{ij}^*$  enthält keine Wechselwirkungen zwischen Valenzelektronen mehr. Wenn man die Matrixelemente in Gl. (8) ausschreibt (BLUME und WATSON<sup>14</sup>), ergibt

sich die genaue Definition des Spin-Bahnkopplungsparameters, der innerhalb einer gegebenen Konfiguration der ungefüllten Schale konstant ist, wenn die verschiedenen Multipletts dieselben Einelektronenradialfunktionen haben. Zieht man das effektive Einteilchenpotential aus  $V_{ij}^*$  heraus, so erhält man

$$\zeta_c = \frac{\alpha^2}{2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{\partial V_c}{\partial r} \right\rangle \text{-Austauschterm,} \quad (9)$$

worin  $V_c$  das HARTREE-Rumpfpotential ist. Stellt man dieses durch  $-Z_c/r$  dar und vernachlässigt die Austauschterm, dann ergibt sich

$$\zeta_{nl} = \frac{\alpha^2 Z_c}{2} \langle r^{-3} \rangle_{nl}. \quad (10)$$

In welchen Näherungen die hier abgeleiteten Beziehungen im einzelnen verwendet werden, zeigen die drei folgenden Abschnitte.

#### IV. 4p-Valenzelektronen

Die gemessene Multiplettaufspaltung der Terme der optischen Spektren entspricht der linken Seite von Gl. (4) bis auf die vernachlässigbaren Spin-Spinwechselwirkungen, und bei RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung kann der Proportionalitätsfaktor  $A^0$  aus Gl. (4) bestimmt werden. Identifiziert man  $A^0$  mit dem in Gl. (6) definierten  $A$ , um eine Beziehung zu  $\zeta_c$  zu gewinnen, so macht man die wesentliche Vereinfachung, daß Wechselwirkungen zwischen Valenzelektronen keine Rolle spielen. Auf dieser Stufe der Interpretation steht die Arbeit von GOUDSMIT<sup>15</sup>. Danach werden die Spin-Bahnkopplungsparameter für die tiefstliegenden Multipletts gegebener Konfigurationen berechnet aus der Gesamtaufspaltung der Multipletts oder unter Anwendung der Intervallregel von LANDÉ und Benutzung der Gl. (7). Die Aussage der LANDÉ-Regel, daß der Abstand zweier Niveaus  $J$  und  $J-1$  eines Multipletts  $L, S$   $\Delta\nu = A \cdot J$  ist, folgt aus Gl. (6).

Nach diesem Ansatz aus den Tabellen von MOORE<sup>16</sup> berechnete Werte von 3d- und 4p-Kopplungsparametern finden sich bei BARNES und SMITH<sup>17</sup>, DUNN<sup>18</sup>, KOROL'KOV und MAKHANEK<sup>9</sup> und JØRGENSEN<sup>19</sup>. In Tab. 3 sind  $\zeta_{4p}$ -Werte zusammengestellt.

<sup>13</sup> E. U. CONDON u. G. H. SHORTLEY, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge Univ. Press 1953, S. 209.

<sup>14</sup> M. BLUME u. R. E. WATSON, Proc. Roy. Soc., Lond. A **270**, 127 [1962].

<sup>15</sup> S. GOUDSMIT, Phys. Rev. **31**, 946 [1928].

<sup>16</sup> C. E. MOORE, Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Stand., Washington 1949/52.

<sup>17</sup> R. BARNES u. W. SMITH, Phys. Rev. **93**, 95 [1954].

<sup>18</sup> T. M. DUNN, Trans. Faraday Soc. **57**, 1441 [1961].

<sup>19</sup> K. JØRGENSEN, Orbitals in Atoms and Molecules, Academic Press, London 1962, S. 139.



	Konfig.		Vgl. Lit.
K I	3 d <sup>0</sup> 4 p	40	38,5 <sup>9</sup>
Ca I	4 p <sup>2</sup>	90	
II	4 p	150	150 <sup>19</sup>
Sc II	4 p <sup>2</sup>	231	
III	4 p	315	316 <sup>9</sup>
Cu I	3 d <sup>10</sup> 4 p	166	165,6 <sup>9</sup>
Zn I	4 p <sup>2</sup>	438	
II	4 p	585	580 <sup>19</sup>
Ga I	4 s <sup>2</sup> 4 p	550	550,8 <sup>9</sup>
II	4 p <sup>2</sup>	970	
III	4 p	1145	1140 <sup>19</sup>
Ge I	4 s <sup>2</sup> 4 p <sup>2</sup>	940 <sup>g</sup>	
II	4 s <sup>2</sup> 4 p	1180	1178 <sup>9</sup>
III	4 p <sup>2</sup>	1800	
As II	4 s <sup>2</sup> 4 p <sup>2</sup>	1800	1851 <sup>9</sup>
III	4 s <sup>2</sup> 4 p	1950	
Se I	4 s <sup>2</sup> 4 p <sup>4</sup>	1690 <sup>g</sup>	1740 <sup>9</sup>
III	4 s <sup>2</sup> 4 p <sup>2</sup>	2800	
Br I	4 s <sup>2</sup> 4 p <sup>5</sup>	2460	2457 <sup>9</sup>
Kr II	4 s <sup>2</sup> 4 p <sup>5</sup>	3580	
Rb III	4 s <sup>2</sup> 4 p <sup>5</sup>	4920	

Tab. 3.  $\zeta_{4p}$ -Werte bei abgeschlossenen d- und s-Schalen in Einheiten  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>g</sup> aus der Gesamtaufspaltung berechnet.

## V. Mehrere ungefüllte Schalen

Mit dem vereinfachten Ansatz (6) kann eine Abschätzung der Parameter für den Fall zweier ungefüllter Schalen und eines zusätzlichen s-Elektrons angegeben werden (GOUDSMIT und HUMPHREYS<sup>20</sup>). Dazu muß man annehmen, daß die Zufügung eines einzelnen Elektrons ( $l_2, s_2$ ) die Kopplung der bereits anwesenden äquivalenten Valenzelektronen ( $L', S'$ ) nicht beeinflußt. Ist der Aufspaltungsfaktor für den Grundzustand der Gesamtheit der vorhandenen äquivalenten Valenzelektronen  $A'$  und der für das hinzutretende einzelne Elektron  $\zeta_2$ , so ergibt sich, wenn  $S'$  und  $s_2$  zu  $S$  und  $L'$  und  $l_2$  zu  $L$  zusammentreten, der Aufspaltungsfaktor

$$A = A' \frac{S(S+1) + S'(S'+1) - s_2(s_2+1)}{2 S(S+1)} \cdot \frac{L(L+1) + L'(L'+1) - l_2(l_2+1)}{2 L(L+1)} + \zeta_2 \frac{S(S+1) - S'(S'+1) + s_2(s_2+1)}{2 S(S+1)} \cdot \frac{L(L+1) - L'(L'+1) + l_2(l_2+1)}{2 L(L+1)}. \quad (11)$$

In Tab. 4 sind  $\zeta_{4p}$ -Werte für solche tiefstliegende Multipletts abgeleitet, in denen die LANDÉ-Regel annehmbar erfüllt ist. Eingeklammerte Werte sind

fragwürdig, für Mn I  $3d^5 4s(5S) 4p^4 P$  hat schon NÖLDECKE<sup>21</sup> starke Interkonfigurationsstörung angenommen.

Die Unsicherheit der Ergebnisse bei ungefüllter 3d-Schale wird auf  $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$  geschätzt.

In Abb. 2 sind die berechneten  $\zeta_{4p}$ -Werte zusammengetragen. An den geglätteten Werten  $\bar{\zeta}_{4p}$  der  $3d^x 4p$ -Konfigurationen, wie sie in Tab. 4 verzeichnet sind, wird zunächst eine Formel von LANDÉ<sup>22</sup> geprüft, die die Term aufspaltung der Dubletts und Triplets der Spektren betrifft, die von Elektronen auf Tauchbahnen erzeugt werden:

$$\Delta\nu = \frac{R_y \alpha^2 Z_i^2 Z_a^2}{n_a^3 l(l+1)}; \quad (12)$$

$n_a$ : effektive Hauptquantenzahl,  $Z_i = Z - 4$  für p-Elektronen,  $Z_a$  = Ionenladung + 1.

Für ein 4p-Elektron außerhalb geschlossener Schalen ergibt sich mit der Dublettaufspaltung  $\Delta\nu = \zeta(l + \frac{1}{2})$

$$\zeta_{4p} = \frac{R_y \alpha^2 Z_i^2 Z_a^2}{n_a^3 l(l + \frac{1}{2})(l+1)}. \quad (13)$$

LANDÉ vermutete, daß diese Formel vielleicht auch für höhere Multipletts von p-Elektronen gültig ist. Schreibt man Gl. (13) in der Form

$$\zeta_{4p} = k Z_a^2 (Z - 4)^2,$$

so ist  $k$  und damit die effektive Hauptquantenzahl  $n_a$  für  $3d^x 4p$ -Konfigurationen in den Reihen gleicher Ionisationsstufe ziemlich konstant, was die letzte Spalte von Tab. 4 zeigt. Daß  $k'$  gemäß

$$\zeta_{4p} = k' Z_a^2 Z^2$$

innerhalb einer isoelektronischen Serie nahezu konstant sein soll (JØRGENSEN<sup>19</sup>), besitzt nur für  $3d^0 4p$ - und  $3d^{10} 4p$ -Serien schwache Gültigkeit.

Verfolgt man in Abb. 2 isoelektronische Kurven, so ergibt sich der Zusammenhang, daß die  $\zeta_{4p}$ -Werte für  $3d^x 4s 4p$ - und  $3d^x 4p^2$ -Konfigurationen fast gleich sind:

	4s4p	4p <sup>2</sup>
Ca I 3d <sup>0</sup> ...	105	90 $\text{cm}^{-1}$
Sc II	228	231
Zn I 3d <sup>10</sup>	385	438
Ga II	913	970
Ge III	1584	1800

<sup>20</sup> S. GOUDSMIT u. C. J. HUMPHREYS, Phys. Rev. **31**, 960 [1928].

<sup>21</sup> G. NÖLDECKE, Z. Phys. **153**, 164 [1958].

<sup>22</sup> A. LANDÉ, Z. Phys. **25**, 46 [1924].

	Konfig.	$S, L$	Parent $S', L'$	$A'$	$A$	$\zeta_{4p}$	$\bar{\zeta}_{4p}$	$k$
Sc I	$3d^2 4p$	$4G$	$3d^2 3F$	26,5	20,8	95	95	0,33
Ti II				60,5	52	260	240	0,19
V III				105	96	520	475	0,15
Ti I	$3d^3 4p$	$5G$	$3d^3 4F$	30	23,2	100	115	0,35
V II				56	50	295	290	0,20
Cr III				92	86	550	550	0,15
V I	$3d^4 4p$	$6P$	$3d^4 5D$	(40)	32	(160)	130	0,36
Cr II		$6F$		58	53,4	335	335	0,21
Mn III		$6F$		89	90	640	640	0,16
Cr I	$3d^5 4p$	$7P$	$3d^5 6S$		27,6	166	150	0,37
Mn II				0	62,4	375	375	0,21
Fe III					126	720	720	0,17
Co I	$3d^8 4p$	$4D$	$3d^8 3F$	(200)	192	(130)	165	0,31
Ni II				323	352	580	500	0,22
Cu III				437,5	506	1050	970	0,17
Ca I	$3d^0 4s 4p$	$3P$	$4s^2 S$			105		
Sc II				0	$1/2 \zeta_{4p}$	228		
Ti III						468		
Mn I	$3d^5 4s 4p$	$8P$	$3d^5 4s^7 S$	0	$1/7 \zeta_{4p}$	265		
		$4P$		0	$-1/5 \zeta_{4p}$	(156)		
						385		
Zn I	$3d^{10} 4s 4p$	$3P$	$4s^2 S$	0	$1/2 \zeta_{4p}$	913		
Ga II						1584		
Ge III								
Ga I	$3d^{10} 4s 4p^2$	$4P$	$4p^2 3P$	$1/2 \zeta_{4p}$	$1/3 \zeta_{4p}$	711		
Ge II						1359		

Tab. 4.  $\zeta_{4p}$ -Werte bei ungefüllten d- und s-Schalen in Einheiten  $\text{cm}^{-1}$ .

Dieser Einfluß eines 4s-Elektrons, auf den Kopplungsparameter eines 4p-Elektrons wie ein neu dazutretendes 4p-Elektron zu wirken, läßt sich weiter verfolgen, wenn man von  $3d^{10}4p$  über  $3d^{10}4p^2$  nach  $3d^{10}4p^3$  linear extrapoliert<sup>23</sup>. Die extrapolierten Werte stimmen dann mit denen der  $3d^{10}4s4p^2$ -Konfigurationen sehr gut überein:

	$3d^{10}4s4p^2$ berechnet	$3d^{10}4p^3$ extrapoliert
Ga I	711	710 $\text{cm}^{-1}$
Ge II	1359	1360

Zur Abschätzung von  $\zeta_{4p}$ -Werten spektroskopisch nicht existenter Konfigurationen, wie z. B.  $3d^x4s4p^2$  bei ungefüllter 3d-Schale, wird darum folgender Weg eingeschlagen: Für  $3d^x4p$ -Konfigurationen steigen bei gleichbleibender Ionisationsstufe die  $\zeta_{4p}$ -Werte mit wachsender 3d-Besetzung schwach und fast geradlinig an (s. auch JØRGENSEN<sup>19</sup>). Die Steigungen nehmen mit der Ionisationsstufe etwas zu.

<sup>23</sup> Dies sollte berechtigt sein, da auch bei den  $4s^24p^x$ -Konfigurationen der Elemente Ga—Br die Kopplungsparameter mit der 4p-Besetzung ungefähr linear ansteigen (s. Abb. 3).

Ein ganz ähnliches Bild ergibt sich für die Konfigurationen  $3d^x4s4p$  und  $3d^x4p^2$ , wenn man die entsprechenden Randwerte der 3d-Periode verbindet. Extrapoliert man jetzt von K I  $3d^04p$  über Ca I  $3d^04p^2$  (wegen der Ungenauigkeit der Werte besser über das Mittel von  $3d^04p^2$  und  $3d^04s4p$ ) nach Sc I  $3d^04p^3$ , identifiziert den so gefundenen Wert mit dem für Sc I  $3d^04s4p^2$  und verbindet ihn mit dem von Ga I  $3d^{10}4s4p^2$  durch eine Gerade, so gibt diese die dazwischenliegenden Werte bei unvollständiger 3d-Besetzung mit einer Unsicherheit von etwa  $\pm 40 \text{ cm}^{-1}$  an.

Die Zuverlässigkeit der so abgeschätzten  $\zeta_{4p}$ -Werte ist durch verschiedene Faktoren beschränkt:

1. Das stark vereinfachte Vektormodell der diskutierten Elektronenkonfigurationen, indem angenommen wird, daß die Addition weiterer Valenzschalen die Kopplungsverhältnisse der bereits vorhandenen nicht stört,

2. die Errechnung der Multiplettaufspaltungsfaktoren bei teils ungenügender Erfüllung der LANDÉ-Intervallregel,

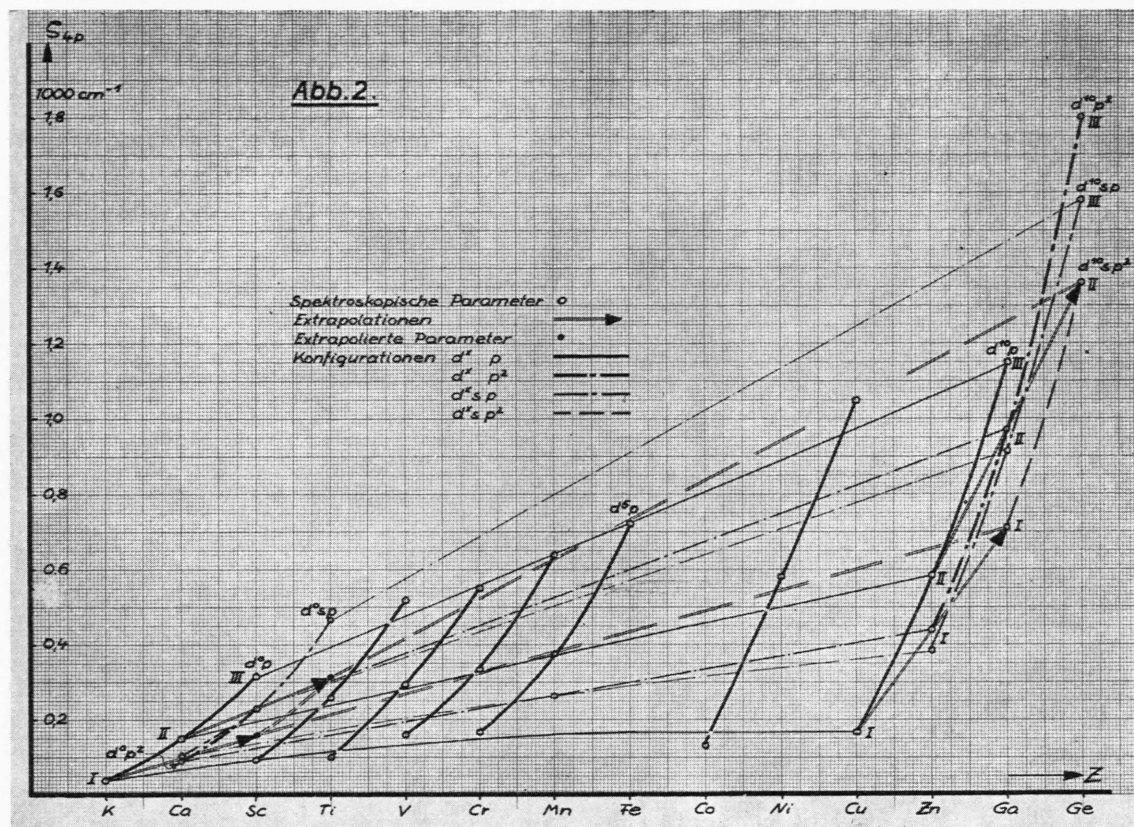


Abb. 2. Kurven der Spin-Bahnkopplungsparameter  $\zeta_{4p}$  für  $3d^x 4s^y 4p^z$ -Konfigurationen zwischen K und Ge.

3. die Ableitung des Spin-Bahnkopplungsparameters aus Faktoren, die von Wechselwirkungen unter äußeren Elektronen beeinflusst sind, aber so verwendet werden, als ob sie diese nicht enthielten,

4. die Vernachlässigung relativistischer Korrekturen,

5. die Unsicherheit von Inter- und Extrapolationen.

### V. Spin-Bahnkopplungsparameter und $\langle r^{-3} \rangle$ -Werte

Der durch Gl. (8) bzw. genauer bei BLUME und WATSON<sup>14</sup> definierte Kopplungsparameter ist für die verschiedenen Multipletts einer gegebenen Konfiguration konstant. Versteht man jedoch unter  $V'_m$  nur den ersten Term von Gl. (3), dann kann der zugehörige Kopplungsparameter z. B. in einer  $3d^x$ -Konfiguration um 20% variieren<sup>14</sup>. Solche unvollständig definierten Parameter wurden in den beiden vorhergehenden Abschnitten bestimmt. Zu dieser

Unsicherheit kommt eine weitere hinzu, wenn man in Gl. (9) die Terme vernachlässigt, die die Spin-Bahnaustauschgrößen zwischen allen Elektronen, außer zwischen Valenzelektronen, darstellen, um so zu einer Beziehung zwischen  $\zeta$  und dem HARTREE-Rumpfpotential  $V_c$  zu gelangen. Nimmt man für dieses noch die einfache Form  $-(Z-\sigma)/r$  an, so hat man insgesamt drei Vereinfachungen gemacht, um zwischen den experimentell bestimmten Spin-Bahnkopplungsparametern  $\zeta_{nl}$  und den, mit den Radialfunktionen  $R_{nl}(r)$  gebildeten Mittelwerten  $\langle r^{-3} \rangle_{nl}$  die Gleichung

$$\zeta_{nl} = \text{Ry } \alpha^2 (Z - \sigma) \langle r^{-3} \rangle_{nl} \quad (14)$$

zu formulieren<sup>24</sup>. Die Abhängigkeit der Abschirmzahl  $\sigma$  von  $Z$ , der Ionisationsstufe und  $nl$  soll für HF-Radialfunktionen (WATSON<sup>4,11</sup>), die CASIMIR-Gleichung der Feinstrukturaufspaltung (BARNES u.

<sup>24</sup> Jetzt ist  $1 \text{ Ry} = 109\,737 \text{ cm}^{-1}$  gewählt, da  $\zeta_{nl}$  in  $\text{cm}^{-1}$  ermittelt wurde.  $\langle r^{-3} \rangle$  ist in atomaren Längeneinheiten  $a_0^{-3}$  angegeben.





gegebenen absoluten Fehler sind nur eine grobe Abschätzung für die Zuverlässigkeit der ermittelten  $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$ -Werte.

	Z	Konfig.	$\zeta_{4p}(\text{cm}^{-1})$	$Z-\sigma$	$\langle r^{-3} \rangle_{4p}$ ( $a_0^{-3}$ )
Fe I	26	$3d^6 4s 4p$	$280 \pm 14\%$	$26 \pm 8\%$	$1,9 \pm 0,4$
		$3d^5 4s 4p^2$	$440 \pm 9\%$	$26 \pm 8\%$	$2,9 \pm 0,5$
Co I	27	$3d^6 4s 4p^2$	$500 \pm 8\%$	$27 \pm 7\%$	$3,2 \pm 0,5$
Ni I	28	$3d^7 4s 4p^2$	$550 \pm 7\%$	$28 \pm 7\%$	$3,4 \pm 0,5$

Tab. 6.  $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$ -Werte in der Reihe der Übergangsmetalle.

## VII. Zusammenfassung

Zur Auffindung der Mittelwerte  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$  und  $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$  für  $3d^x 4s^y 4p^z$ -Konfigurationen der Übergangsmetalle wird zunächst das Ion mit  $3d^x$ -Konfiguration betrachtet. Für dieses können  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ -Werte direkt mit HF-Radialfunktionen berechnet werden (Tab. 1). Die Zufügung der 4s-Schale beeinflusst die Radialverteilung der 3d-Elektronen nicht, was WATSON<sup>27</sup> beim Vergleich seiner 3d-Radialfunktionen für Me I  $3d^x 4s^2$  und Me III  $3d^x$  fest-

stellte. Baut man im  $3d^x 4s^y$ -Ion schließlich die 4p-Schale ein, so zeigt sich einmal bei WATSON und FREEMAN<sup>11</sup>, daß die 3d-Radialfunktionen z. B. von Ga II  $3d^{10} 4s^2$  und Ga I  $3d^{10} 4s^2 4p$  etwas verschieden ausfallen. In den  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ -Werten ist dieser Einfluß eines 4p-Elektrons jedoch kaum mehr spürbar, denn  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$  ergibt sich für Ga II zu 11,68 und für Ga I zu 11,66  $a_0^{-3}$ . Die  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ -Werte der  $3d^x$ -Konfigurationen werden darum unverändert auch für  $3d^x 4s^y 4p^z$ -Konfigurationen übernommen. Zum anderen scheint ein anwesendes 4s-Elektron so zu wirken, daß bei Ableitung aus  $\zeta_{4p}$  der Wert von  $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$  z. B. für die Konfigurationen  $3d^x 4s 4p$  und  $3d^x 4p^2$  gleich ausfällt. Dieses letzte Ergebnis würde man auch erhalten, wenn man mit den von RICHARDSON, POWELL und NIEUWPOORT<sup>10</sup> bestimmten 4p-Radialfunktionen, die z. B. für Ni I  $3d^8 4s 4p$  und Ni I  $3d^8 4p^2$  gleich sind,  $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$  berechnen würde.

Dem Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts, Herrn Prof. Dr. G. M. SCHWAB, danken wir für die Ermöglichung dieser Arbeit und das Interesse, das er ihr entgegenbringt. Wir danken auch Herrn Dr. J. W. RICHARDSON für die freundliche Übersendung eines Vorabdrucks der inzwischen veröffentlichten Arbeit über 4p-Radialfunktionen.

<sup>27</sup> R. E. WATSON, Phys. Rev. **119**, 1934 [1960].