

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. Naturforsch. **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 $3d^x 4s^y 4p^z$. 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. Populationsanalyse¹ z. B. eine Verteilung der Elektronen zwischen den Zentralatomen Fe bzw. Co und den beiden Cyclopentadienytringen C_5H_5 festgelegt werden. Wenn man die Linearkombinationen der „atomic orbitals“ so wählt, wie sie in den Rechnungen von SHUSTOROVICH und DYATKINA² und BALLHAUSEN und DAHL³ auftreten, dann erhält man für die Zentralatome effektive Elektronenkonfigurationen von der Form $3d^x 4s^y 4p^z$. 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.

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

² 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 WATSON⁴ 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:

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

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

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



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

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 Γ -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 $3d^x$ -Grundzustände neutraler Atome (I) und ein- bis dreifach positiv geladener Ionen (II – IV) sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Für den hypothetischen „average of configuration“-Zustand⁵ sind Vergleichswerte angeführt. ABRAGAM und BOUTRON⁶ gaben bereits für Fe III $3d^6$ unter Verwendung von WATSON-Funktionen⁴ $\langle r^{-3} \rangle_{3d} = 5,1 a_0^{-3}$ an.

In den von WATSON⁴ durchgeföhrten 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 maßgeblich⁴. Die Fortpflanzung des C_i -Fehlertes 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.

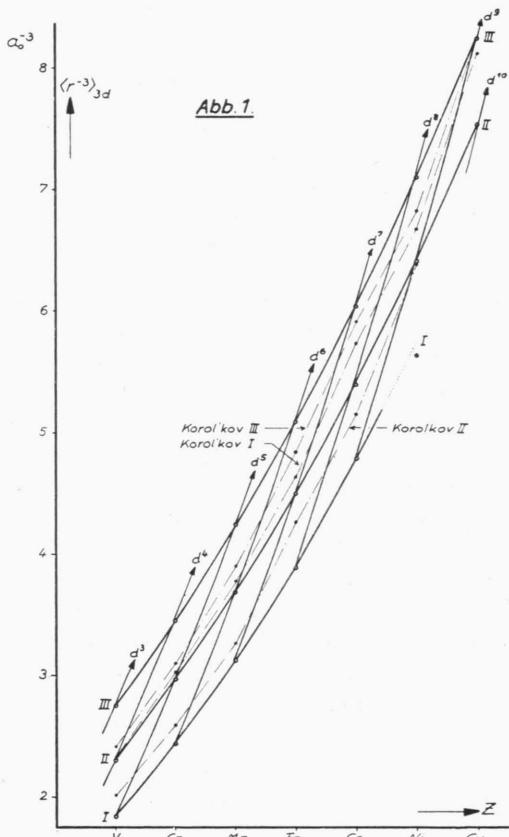


Abb. 1. Kurven der $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ -Werte für Übergangsmetalle.

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

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

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

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

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

⁷ Während des Abschlusses dieser Arbeit erschienen SCF-Funktionen von CLEMENTI⁸, bei deren Berechnung dieser Punkt besonders beachtet wurde.

⁸ E. CLEMENTI, J. Chem. Phys. **38**, 996, 1001 [1963].

⁹ 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 besteht⁷.

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 MAKHANEK⁹, 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 NIEUWPOORT¹⁰ 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 FREEMAN¹¹ 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 Ergebnisse von KOROL'KOV und MAKHANEK⁹ angegeben,

	Ga I	Ge I	Se I	Br I
Konfig.	4 p ¹	4 p ²	4 p ⁴	4 p ⁵
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} .

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

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 Einelektronenatome tritt als Spin-Bahnkopplungsenergie der Term

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

auf, wenn man in atomaren Einheiten rechnet¹². V ist das Zentraalfeldpotential, 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 ζ_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:

Σ' Summation über Elektronen in ungefüllten Schalen,

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

¹² 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 $\hat{L} \cdot \hat{S}$ proportional¹³:

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

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 WATSON¹⁴), ergibt

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

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

¹⁵ S. GOUDSMIT, Phys. Rev. **31**, 946 [1928].

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 Einzelchenpotential 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 Austauschtermen, 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 ζ_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 GOUDSMIT¹⁵. 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 MOORE¹⁶ berechnete Werte von 3d- und 4p-Kopplungsparametern finden sich bei BARNES und SMITH¹⁷, DUNN¹⁸, KOROL'KOV und MAKHANEK⁹ und JØRGENSEN¹⁹. In Tab. 3 sind ζ_{4p} -Werte zusammengestellt.

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

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

¹⁸ T. M. DUNN, Trans. Faraday Soc. **57**, 1441 [1961].

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

	Konfig.		Vgl. Lit.
K I	$3d^0$	4 p	40
Ca I		$4p^2$	90
	II	4 p	150
Sc II	$3d^1$	$4p^2$	231
	III	4 p	315
Cu I	$3d^{10}$	4 p	166
Zn I		$4p^2$	438
	II	4 p	585
Ga I	$4s^2$	4 p	550
	II	$4p^2$	970
	III	4 p	1145
Ge I	$4s^2$	$4p^2$	940 ^g
	II	$4s^2$	4 p
	III	$4p^2$	1180
As II	$4s^2$	$4p^2$	1800
	III	$4s^2$	4 p
Se I	$4s^2$	$4p^4$	1950
	III	$4s^2$	$4p^2$
Br I	$4s^2$	$4p^5$	1690 ^g
Kr II	$4s^2$	$4p^5$	2800
Rb III	$4s^2$	$4p^5$	2460
			3580
			4920

Tab. 3. ζ_{4p} -Werte bei abgeschlossenen d- und s-Schalen in Einheiten cm^{-1} . g 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 HUMPHREYS²⁰). 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 ζ_2 , so ergibt sich, wenn S' und s_2 zu S und L' und l_2 zu L zusammen treten, der Aufspaltungsfaktor

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

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

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

²¹ G. NÖLDECKE, Z. Phys. **153**, 164 [1958].

fragwürdig, für Mn I $3d^54s(5S)4p^4P$ hat schon NÖLDECKE²¹ 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 ζ_{4p} -Werte zusammengetragen. An den geglätteten Werten ζ_{4p} der $3d^x4p$ -Konfigurationen, wie sie in Tab. 4 verzeichnet sind, wird zunächst eine Formel von LANDÉ²² geprüft, die die Termaufspaltung der Doublets und Triplets der Spektren betrifft, die von Elektronen auf Tauchbahnen erzeugt werden:

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

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 $\Delta\nu = \zeta(l + \frac{1}{2})$

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

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 $3d^x4p$ -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 (JØRGENSEN¹⁹), besitzt nur für $3d^04p$ - und $3d^{10}4p$ -Serien schwache Gültigkeit.

Verfolgt man in Abb. 2 isoelektronische Kurven, so ergibt sich der Zusammenhang, daß die ζ_{4p} -Werte für $3d^x4s4p$ - und $3d^x4p^2$ -Konfigurationen fast gleich sind:

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

²² A. LANDÉ, Z. Phys. **25**, 46 [1924].

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

Tab. 4. ζ_{4p} -Werte bei ungefüllten d- und s-Schalen in Einheiten 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 3d¹⁰4p über 3d¹⁰4p² nach 3d¹⁰4p³ linear extrapoliert²³. Die extrapolierten Werte stimmen dann mit denen der 3d¹⁰4s4p²-Konfigurationen sehr gut überein:

	3d ¹⁰ 4s4p ²	3d ¹⁰ 4p ³
	berechnet	extrapoliert
Ga I	711	710 cm ⁻¹
Ge II	1359	1360

Zur Abschätzung von ζ_{4p} -Werten spektroskopisch nicht existenter Konfigurationen, wie z. B. 3d^x4s4p² bei ungefüllter 3d-Schale, wird darum folgender Weg eingeschlagen: Für 3d^x4p-Konfigurationen steigen bei gleichbleibender Ionisationsstufe die ζ_{4p} -Werte mit wachsender 3d-Besetzung schwach und fast geradlinig an (s. auch JØRGENSEN¹⁹). Die Steigungen nehmen mit der Ionisationsstufe etwas zu.

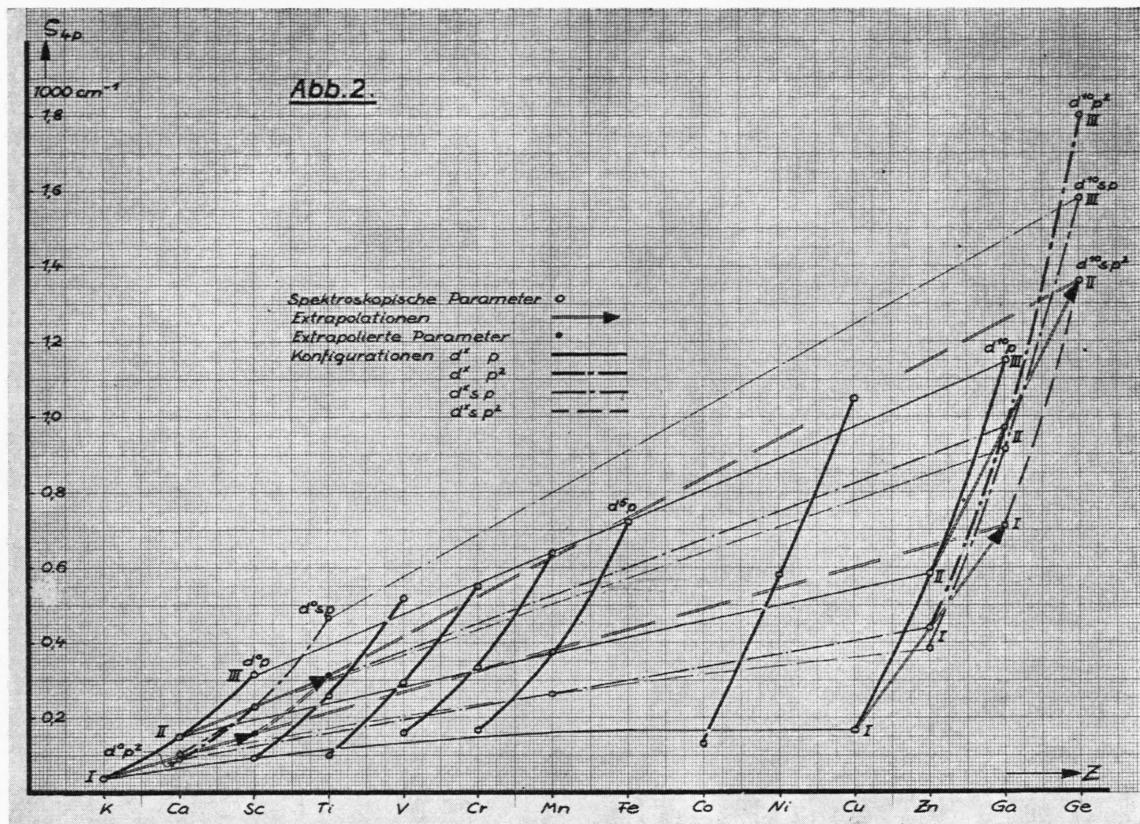
²³ Dies sollte berechtigt sein, da auch bei den 4s²4p^x-Konfigurationen der Elemente Ga–Br die Kopplungsparameter mit der 4p-Besetzung ungefähr linear ansteigen (s. Abb. 3).

Ein ganz ähnliches Bild ergibt sich für die Konfigurationen 3d^x4s4p und 3d^x4p², wenn man die entsprechenden Randwerte der 3d-Periode verbindet. Extrapoliert man jetzt von K I 3d⁰4p über Ca I 3d⁰4p² (wegen der Ungenauigkeit der Werte besser über das Mittel von 3d⁰4p² und 3d⁰4s4p) nach Sc I 3d⁰4p³, identifiziert den so gefundenen Wert mit dem für Sc I 3d⁰4s4p² und verbindet ihn mit dem von Ga I 3d¹⁰4s4p² durch eine Gerade, so gibt diese die dazwischenliegenden Werte bei unvollständiger 3d-Besetzung mit einer Unsicherheit von etwa ± 40 cm⁻¹ an.

Die Zuverlässigkeit der so abgeschätzten ζ_{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 ζ_{4p} für $3d^x4s^y4p^z$ -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 WATSON¹⁴ 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% variieren¹⁴. 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 ζ 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 ζ_{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 formulieren²⁴. Die Abhängigkeit der Abschirmzahl σ von Z , der Ionisationsstufe und nl soll für HF-Radialfunktionen (WATSON^{4, 11}), die CASIMIR-Gleichung der Feinstrukturaufspaltung (BARNES u.

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

SMITH¹⁷⁾ und eine THOMAS-FERMI-Elektronenstatistik (KOROL'KOV u. MAKHANEK⁹⁾ untersucht werden.

Der Standardwert für 3d-Elektronen ist $\sigma = 10^{25}$. Bei KOROL'KOV und MAKHANEK⁹ ist σ zwischen V und Cu ziemlich konstant 11,5 und hängt nur wenig von der Ionisationsstufe (I, II, III) ab. Bei der Anpassung der HF- $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ -Werte der Tab. 1 an die ζ_{3d} -Werte von DUNN¹⁸ ist in der ganzen Übergangsreihe für neutrale Atome $\sigma \approx 14$ und für II- und III-Zustände um etwa 1 bzw. 1,5 kleiner. Bei direkter Berechnung von ζ_{3d} mit Hilfe des ersten Terms von Gl. (9) erhält man das zu der hohen Abschirmung analoge Ergebnis, daß die mit den Radialfunktionen von WATSON⁴ berechneten ζ_{3d} -Werte um 10 bis 20% über den experimentellen Werten liegen²⁶. Diese Diskrepanz kann nicht mit der Form der HF-Radialfunktionen und der des Rumpfpotentials V_c erklärt werden, denn durch das Einsetzen der kontrahierteren wirklichen Wellenfunktionen würde ζ noch vergrößert. Hier macht sich vielmehr der Einfluß der Zweielektronen-Spin-Bahnterme der Gl. (9) bemerkbar, die die Tendenz zur Verkleinerung der Kopplungskonstanten haben¹⁴.

Die HF- $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$ -Werte der Tab. 2 liegen zwischen Ga und Br um etwa $0,6 a_0^{-3}$ niedriger als die Ergebnisse von KOROL'KOV und MAKHANEK⁹, die nur wenig von den Werten bei BARNES und SMITH¹⁷ abweichen. Damit wird die Vermutung von FREEMAN und WATSON²⁶ bestätigt, daß für HF-Funktionen mit radialen Knoten die nach dem ersten Term von Gl. (9) berechneten Kopplungsparameter tiefer liegen als die experimentellen Werte. Zieht man die ζ_{4p} -Werte aus Tab. 3 heran, so ergeben sich die $(Z - \sigma)$ -Werte der Tab. 5. In Abb. 3 sind die Kur-

	Z	BARNES $Z-n$	KOROL'KOV $Z-\sigma$	HF $Z-\sigma$
Ga I	31	27	26,3	33
Ge I	32	28	27,5	34
As I	33	29	28,7	
Se I	34	30	29,8	32
Br I	35	31	30,6	33

Tab. 5. $(Z - \sigma)$ -Werte für 4p-Elektronen.

ven der ζ_{4p} - und $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$ -Werte gemeinsam dargestellt. Die $(Z - \sigma)$ -Werte im HF-Fall, in denen σ von -2 bis +2 schwankt, deuten darauf hin, daß

²⁵ R. E. TREES, Phys. Rev. **92**, 308 [1953].

²⁶ A. J. FREEMAN u. R. E. WATSON, Phys. Rev. **127**, 2058 [1962].

* Die minimale Abschirmung der 4p-Elektronen und die Bedeutung der Austauschterme ist neuerdings bestätigt wor-

in der Beziehung (9) 4p-Elektronenaustauschterme von wesentlicher Bedeutung sind *.

Schließt man aus den Ergebnissen, daß im Mittel einer Periode die Abschirmzahl σ für 4p-Elektronen Null ist, wenn in Gl. (14) ein gemäß Gl. (6) ermittelter Parameter ζ_{4p} und ein HF- $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$ -Wert in Beziehung gebracht sind, so sind dadurch vielleicht

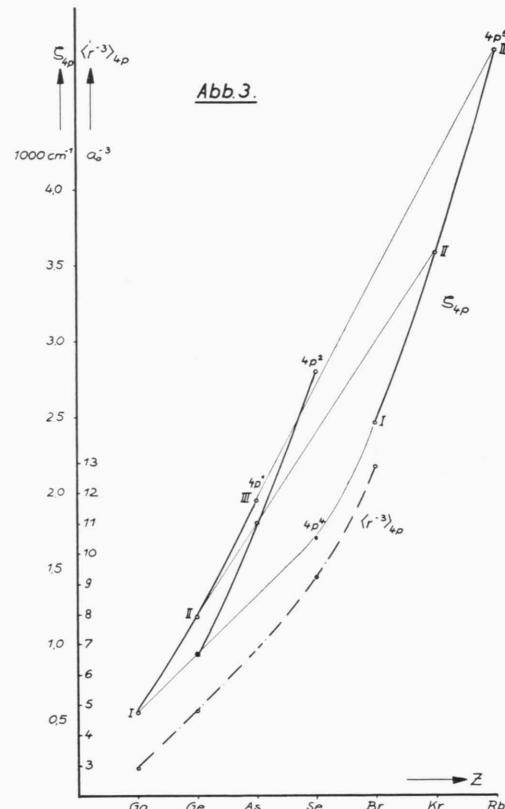


Abb. 3. Kurven der ζ_{4p} - und $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$ -Werte von Elementen mit 4p-Valenzelektronen.

größenordnungsmäßig die vernachlässigten Austauscheffekte eliminiert, und zwar solche zwischen Valenzelektronen, deren Berücksichtigung ζ_{4p} vollständig definieren würde, und die übrigen aus Gl. (9), um die ζ_{4p} erhöht werden müßte, um genau die rechte Seite von Gl. (10) darzustellen.

Mit $\sigma = 0 \pm 2$ erhält man z. B. folgende Abschätzung HF-artiger $\langle r^{-3} \rangle_{4p}$ -Werte aus den in Abb. 2 gewonnenen ζ_{4p} -Parametern in Tab. 6. Die dort an-

den (M. BLUME u. R. E. WATSON, Proc. Roy. Soc., Lond. A **271**, 565 [1963]). Letztere verkleinern die Kopplungskonstante. Relativistische Effekte wirken dagegen vergrößernd.

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 WATSON²⁷ 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 FREEMAN¹¹, 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 ζ_{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 NIEUWPOORT¹⁰ 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 Möglichkeit 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.

²⁷ R. E. WATSON, Phys. Rev. **119**, 1934 [1960].