

548.312.3 : 535.343.2

Discrete energieniveaux in ionenroosters

door J. H. van Santen en J. Th. G. Overbeek.

Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven.

Van 't Hoff-Laboratorium der Rijks-Universiteit te Utrecht

§ 1. Inleiding.

Bij vrije atomen en eenatomige ionen worden in het zichtbare deel van het spectrum en in het U.V. in het algemeen lijnenspectra gevonden, corresponderende met een optische elektronenovergang tussen een discreet, scherp begin-niveau en een discreet eind-niveau.

Geheel anders is de toestand bij kristallen. In plaats van absorptielijnen worden hier meestal absorptiebanden of zeer brede absorptiegebieden gevonden.

In een aantal gevallen kent men de oorzaak van deze verbreding. Voor een deel wordt zij daardoor teweeg gebracht, dat, als gevolg van de onderlinge wisselwerking van gelijksoortige atomen (ionen), groepen van een zeer groot aantal dicht bijeen liggende energieniveaux ontstaan (energiebanden)*).

Voor een ander deel ontstaat een lijnverbreding, doordat met de elektronenovergang ook de vibratie-toestand van het rooster kan veranderen.

Bij roosters, opgebouwd uit edelgasachtige ionen, blijken slechts brede absorptiebanden op te treden.

*) Op het geval, dat we, ondanks het optreden van energiebanden, door selectieregels toch nog lijnenspectra mogen verwachten, gaan we hier niet in.

Er zijn echter gevallen, waar blijkbaar zowel de wisselwerking tussen de betrokken atomen (ionen) onderling alsook die met de andere roosterbouwstenen zo gering is, dat we in de begin- en in de eindtoestand discrete niveaux hebben. Dit zal optreden, wanneer de stralingsprocessen zich afspelen in de niet aan de periferie van het atoom gelegen elektronen-schalen.

Zo vinden we lijnenspectra bij de ionen van de zeldzame aarden (Z.A.) en o.a. bij enkele ionen van de ijzergroep, bij UO_2^{2+} , MnO_4^- , CrO_4^{2-} en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Met deze lijnenspectra zullen we ons hier bezighouden. We zullen slechts gevallen behandelen, dat de zo juist genoemde ionen deel uitmaken van roosters, die we grotendeels als heteropolair mogen opvatten.

In het bijzonder zullen we laten zien hoe de invloed van de omgeving in de verschillende gevallen kan variëren: soms zal deze als een zwakke electrostatische storing van de niveaux der vrije ionen mogen worden opgevat (Z.A., § 3), soms zal de invloed van de omgeving veel sterker zijn (ijzergroep; § 4).

Eerst zal echter de toestand worden besproken, zoals die bij de vrije atomen en ionen optreedt.

§ 2. Energieniveaux van vrije atomen (ionen **)

De energie van een electron in een waterstofatoom is praktisch geheel bepaald door het hoofdquantumgetal n , dat hier de waarden 1, 2, 3, ... kan aannemen (K-, L-, M-, ... banen). Bij één bepaalde waarde van het hoofdquantumgetal, n , zijn nog verschillende toestanden mogelijk, die zich onderling onderscheiden door de grootte van het impulsmoment van het electron in zijn baan. Men duidt deze toestanden aan met het nevenquantumgetal l , dat de waarden 0, 1, 2, ..., $n-1$ kan aannemen en dat als volgt met het baanimpulsmoment, M_{baan} , samenhangt:

$$M_{\text{baan}} = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1)$$

($h = \text{const. van Planck}$).

In plaats van over toestanden met $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ spreekt men vaak van s-, p-, d-, f-, g-, ... toestanden.

Bij het aangeven van de toestand van een electron schrijft men eerst het hoofdquantumgetal, n , en dan het nevenquantumgetal, l . Zo is een 3_p- of een 3d-baan een baan met $n = 3$ en $l = 2$.

Ook bij andere atomen dan waterstof, dus bij atomen waar de electronen zich bewegen in het gecompliceerde elektrische veld van de kern en van de overige electronen, beschrijft men de toestanden der electronen met behulp van de quantumgetallen n en l . De energie is hier echter niet alleen afhankelijk van n , maar ook nog in zekere mate van l .

Met n en l blijkt de toestand van een electron nog niet voldoende beschreven te zijn. Men heeft aan het electron, behalve het impulsmoment van zijn baanbeweging nog een impulsmoment om zijn eigen as moeten toekennen. Het verband tussen dit impulsmoment, M_{spin} , en het spinquantumgetal s luidt:

$$M_{\text{spin}} = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (2)$$

waarbij s steeds de waarde $\frac{1}{2}$ heeft.

Beschouwen we eerst weer eens een electron in een waterstofatoom. Aangezien zowel met het baanimpulsmoment alsook met het spinimpulsmoment een magnetisch moment is verbonden, zal het energetisch niet onverschillig zijn hoe het baanimpulsmoment t.o.v. het spinimpulsmoment is georiënteerd. Het is gebleken dat in dit geval alleen de standen parallel en antiparallel optreden. Het quantumgetal van het totale impulsmoment van het electron bedraagt dan $j = l + s$ resp. $j = l - s$. Het totale impulsmoment, M_{tot} wordt:

$$M_{\text{tot}} = \sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (3)$$

De energieseparatie tussen de beide componenten van dit doublet, d.w.z. tussen de toestand met $j = l + s$ en de toestand met $j = l - s$ is een maat voor de spin-baankoppeling. Zoals reeds gezegd is, wordt deze splitsing veroorzaakt door een magnetische interactie tussen spin en baan.

Een dergelijke, door bepaalde waarden van l en j gekarakteriseerde toestand, moet in werkelijkheid opgevat worden als een stelsel van $2j + 1$ toestanden, die voor een vrij atoom alle dezelfde energie bezitten, waar die bij aanwezigheid van een geschikt agens (bijv. van een aangelegd magnetisch veld) een verschillende energie zullen krijgen. Quantummechanisch gesproken is een door l en j gekenmerkte energie-eigenwaarde nog $(2j + 1)$ -voudig ontaard, er horen dus $2j + 1$ lineair onafhankelijke golf functies bij. Deze ontaarding kan worden opgeheven door een geschikte storing. Zo heft een magnetisch veld (Zeeman-effect) alle ontaarding op.

Beschouwen we thans een atoom met een aantal electronen, eenvoudigheidshalve met eenzelfde hoofdquantumgetal n , nevenquantumgetal l , en spinquantumgetal $s_i = \frac{1}{2}$ (i slaat op het i -de electron).

Er zijn voor zo'n atoom een groot aantal verschillende energie-toestanden mogelijk. Deze niveaus, termen, liggen in groepen bijeen. Bij de zeer vaak gerealiseerde z.g. Russell-Saunders koppeling is iedere groep (multiplet) in het algemeen gekenmerkt door een bepaalde waarde van L , het totale baanimpulsmoment-quantumgetal van het atoom, en van S , het totaal spin-quantumgetal van het atoom *).

***) Zij die op de hoogte zijn met de spectroscopische notaties kunnen deze paragraaf overslaan.

*) Hier geldt, analoog (1) en (2):

$$M_{\text{baan}}(\text{atoom}) = \sqrt{L(L+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$M_{\text{spin}}(\text{atoom}) = \sqrt{S(S+1)} \frac{h}{2\pi}$$

L kan alle gehele waarden aannemen tussen 0 en $\sum l_i$; S kan voor een even (resp. oneven) aantal electronen alle gehele (resp. „halfvallige“) waarden aannemen tussen 0 (resp. $\frac{1}{2}$) en $\sum s_i$.

Ieder door S en L gekarakteriseerd multiplet bestaat nog uit $2S + 1$ termen (indien $J < S$ uit $2J + 1$ termen), elk gekenmerkt door een waarde van J , het totale impulsmoment van het atoom. J kan de waarden aannemen

$$|L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S.$$

Ieder door S , L en J gekenmerkt niveau is nog $(2J + 1)$ -voudig ontaard. Zo splitst een magnetisch veld het in $2J + 1$ niet-ontaarde niveaus welke wij aangeven met het quantumgetal M_J , dat de waarden kan hebben

$$M_J = -J, -J + 1, \dots, J.$$

Bij de notatie van termen geeft men aan de waarde van L , met behulp van de letters S, P, D, F, ... voor resp. $L = 0, 1, 2, 3, \dots$, voorts (als index links bovenaan) de multiplicitet $2S + 1$ van het multiplet, waartoe de term behoort, en tenslotte (als index rechts onderaan) de waarde van J . Zo betekent 3F_2 ; van een door $L = 3$ en $S = 1$ (triplet)-gekenmeriseerd multiplet de term met $J = 2$ (welke dus nog vijfvoudig ontaard is).

De energie van een door S en L gekenmerkt multiplet wordt bepaald door de elektrische interactie van kern en electronen. De splitsing van dit multiplet in $2S + 1$ termen wordt veroorzaakt door de spin-baan wisselwerking der electronen.

Men drukt dit ook wel uit door te zeggen dat de individuele baanimpulsmomenten en spins der electronen eerst gekoppeld moeten worden tot het totale baanimpulsmoment en de totale spin van het atoom (sterk energie-effect) en dat dit totale baanimpulsmoment en de totale spin onderling gekoppeld zijn tot het totale impulsmoment van het atoom (zwakker energie-effect).

De koppeling is echter in beide gevallen van essentieel verschillende aard: in het eerste geval elektrisch, in het tweede magnetisch. Aangezien alleen in het laatste geval een duidelijke analogie met het scalair product van twee vectoren aanwezig is, hebben we bij deze bespreking de gebruikelijke vectortaal zo min mogelijk gebruikt.

Wanneer door een zwakke uitwendige storing, bijv. een magnetisch veld, de $2S + 1$, elk $(2J + 1)$ -voudig ontaarde, termen een weinig worden gesplitst, zullen de nieuwe niveaus in $2S + 1$ groepjes bijeen blijven.

Naarmate de storing sterker wordt zullen de splitsingen toenemen en tenslotte groter worden dan de onderlinge afstanden der oorspronkelijke $2S + 1$ termen (de z.g. multipletseparatie). Tenslotte wordt de toestand bereikt, dat men een bepaald, door L en S gekarakteriseerd niveau heeft, dat gesplitst is, in de eerste plaats door bijv. een uitwendig magnetisch veld, en pas in de tweede plaats door de spin-baan interactie. Men zegt dan wel dat door de uitwendige storing de spin en de baan van het atoom zijn „ontkoppeld“. Een dergelijke ontkoppeling, die voor een magnetisch veld bekend staat als Paschen-Back effect, zullen we voor elektrische velden in § 3 en § 4 tegenkomen.

§ 3. Ionen der zeldzame aarden.

De driewaardige ionen der Z.A. hebben een electronenconfiguratie, waarbij alle door een bepaalde waarde van n en l gekarakteriseerde electronenschalen geheel gevuld zijn, behalve de 4_s- of 4f-schaal. Gaande van La³⁺ naar Cp³⁺ neemt het aantal electronen in de 4f-schaal toe van 0 tot 14. In het algemeen is de electronenconfiguratie der Z.A. aan te geven met de notatie 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 4fⁿ 5s² 5p⁶; hierbij betekent de index rechts bovenaan het aantal electronen dat in de betrokken n_l -toestand is (zie tabel I).

Het is waarschijnlijk, dat de scherpe lijnen worden veroorzaakt door overgangen binnen de 4fⁿ-configuratie.

In overeenstemming hiermee vertonen alle Z.A. talrijke lijnenstelsels, uitgezonderd La³⁺ en Cp³⁺, welke er geen hebben en Ce³⁺ en Yb³⁺, welke er slechts één hebben (bij deze laatste zijn immers binnen de 4fⁿ schil in absorptie slechts de overgangen $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, resp. $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ mogelijk *).

*) Voor Ce³⁺, dat slechts één 4f electron heeft, geldt

Tabel I.

| 3+ ion van | La | Ce | Pr | Nd | | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tu | Yb | Cp |
|----------------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|--------------|---------|--------------|---------|-------------|---------|
| aantal 4f-electronen | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| Grondterm | 1S_0 | $^2F_{5/2}$ | 3H_4 | $^4I_{3/2}$ | 5I_4 | $^6H_{5/2}$ | 7F_0 | $^8S_{7/2}$ | 7F_6 | $^6H_{15/2}$ | 5I_6 | $^4I_{15/2}$ | 3H_6 | $^2F_{7/2}$ | 1S_0 |

De overgangen naar en van 5 d en hoger leveren blijkbaar banden op.

Een bezwaar¹⁾ tegen deze opvatting is, dat de overgangen binnen de 4fⁿ configuratie verboden zijn door de regel van Laporte, welke eist, dat bij een optische overgang de verandering van $\sum l_i$ oneven is (l_i = baanquantumgetal van electron i , sommatie over alle electronen). In ons geval zou echter voor alle termen, die bij een 4fⁿ configuratie behoren $\sum l_i = 3n = \text{constant}$ blijven.

In overeenstemming met deze verbodsregel is de straling dan ook geen gewone (electrische dipool-)straling, maar zij is er een van veel geringere intensiteit (electrische quadrupool- of magnetische dipoolstraling), waarvoor andere selectieregels gelden.

Bij benadering geldt voor de Z.A. de in § 2 besproken Russell-Saunders-koppeling.

De afstand tussen de verschillende termen van een multiplet, de multipletseparatie, bedraagt bij de Z.A. enige duizenden cm^{-1} . Dit is veel vergeleken met de multipletseparatie van bijv. Na $^2P_{1/2, 3/2}$ waar zij ca. 17 cm^{-1} is. (afstand der beide NaD-lijnen).

De oorzaak hiervan is, dat de multipletseparatie zeer snel toeneemt met de effectieve kernlading Z_{eff} , welke hier voor de diep gelegen 4f-electronen groot is.

Voor „waterstof”-golffuncties geldt voor een term van de hoogste multipliciteit van een aantal electronen, die alle dezelfde waarde van n en l hebben:

$$\text{separatie} = \frac{Ra^2(2L+1)}{n^3l(l+1)(2l+1)} \cdot Z_{\text{eff}}^4 \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} R &= \text{Rydberg constante} \\ &= \frac{2\pi^2me^4}{h^3c} = 1.097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \\ a &= \text{fijnstructuur constante} \\ &= \frac{2\pi e^2}{hc} = \frac{1}{137} \end{aligned} \right\} \text{waarin}$$

(e, m = lading, massa van electron,
 c = lichtsnelheid)

Het is gebleken, dat met de invloed van het kristalrooster op een Z.A.-ion al goed rekening wordt gehouden, wanneer we het electriche veld, door het rooster ter plaatse van het Z.A.-ion veroorzaakt, als storing invoeren²⁾.

Het blijkt, dat deze storing een energie-effect van de orde van 100 cm^{-1} heeft, dus klein ten opzichte van de multipletseparatie. Het heeft hier dus zin als eerste benadering, apart een bepaald niveau, gekarakteriseerd door S, L en J , door het „kristalveld” te laten storen.

Hoe ziet zo'n kristalveld er uit?

$S = s = 1/2$ en $L = l = 3$; J kan dus alleen de waarden $3 + 1/2$ en $3 - 1/2$ aannemen.

We kiezen een coördinatenstelsel in welks oorsprong we ons de kern van het Z.A.-ion denken. De electrostatische potentiaal V , van de ionen van het rooster afkomstig, ontwikkelen we in de omgeving van het Z.A.-ion in een reeks:

$$V = V_0 + ax + by + cz + dx^2 + \dots + ex^3 + \dots + fx^4 + \dots + gx^5 + \dots + hx^6 + \dots \quad (5)$$

Voor onze toepassing kan in ieder geval de constante term V_0 worden weggelaten.

Afhankelijk van de symmetrie kan men met slechts een deel der termen van de reeks volstaan. Beschouwen we eens een Z.A.-ion op een plaats met cubische symmetrie, bijv. een ion geplaatst in het centrum van een regelmatige octaëder op welks hoekpunten zich zes negatieve ionen bevinden (fig. 1).

Wegens de cubische symmetrie vallen alle oneven termen weg, terwijl bovendien de coëfficiënten van corresponderende termen zoals die met x^2, y^2, z^2 , of x^4, y^4, z^4 gelijk moeten zijn.

Behalve aan deze symmetrie-eisen moet nog worden voldaan aan de electrostatische betrekking van Laplace:

$$\Delta V = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) V = 0 \quad (6)$$

Hieruit volgt dat de term met $x^2 + y^2 + z^2$ wegvalt, terwijl ook tussen de coëfficiënten van $x^4 + y^4 + z^4$ en $x^2y^2 + y^2z^2 + z^2x^2$ een verband wordt gelegd.

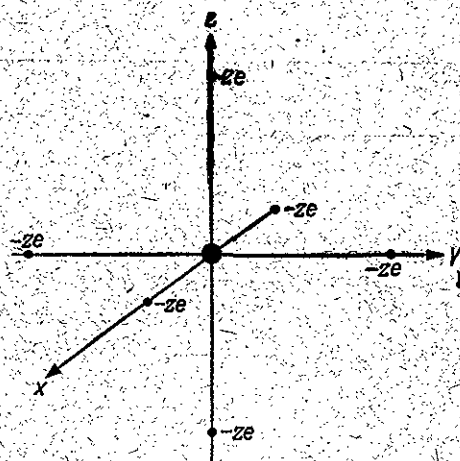


Fig. 1. Een ion geplaatst in het centrum van een regelmatige octaëder op welks hoekpunten zich zes negatieve ionen bevinden, elk met een lading $-ze$.

Het resultaat is, dat voor een cubische omringing de potentiaal van het kristalveld de vorm krijgt:

$$V = D(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4) + \text{termen met } x^6 + \dots, \quad (7)$$

waarin $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$

Voor een octaëderomringing (fig. 1) door zes ne-

gatieve ionen, ieder met een lading $-ne$ (in fig. 1 —ze) en, op een afstand R , vindt men *)

$$D = \frac{35e^2n}{4R^5} \dots \dots \dots (8)$$

In werkelijkheid dragen alle ionen van het rooster tot het kristalveld bij; uit het optreden van de factor R^{-5} zien we echter, dat/de grootste bijdragen slechts van de allernaaste burens afkomstig zijn.

De termen x^6 en hoger blijken in het algemeen klein t.o.v. die met x^4 te zijn.

Men voert nu dit kristalveld als een storing in de *Schrödinger-vergelijking* in. In het algemeen gaat men hierbij niet verder dan eerste-orde storingsrekening voor een (hier $(2J+1)$ -voudig) ontaard niveau, d.w.z. men zoekt wel de bij de storing passende nieuwe lineaire combinaties der golffuncties, maar men verwaarloost de deformatie der golffuncties onder invloed van het kristalveld.

Bij deze nieuwe lineaire combinaties behoren energieën die verschillen van de oorspronkelijke energie en electronendichtheden, die niet steeds bolsymmetrisch zijn. Zo heeft men bij een veld van een octaëder van negatieve ionen in bepaalde gevallen een electronenverdeling die dicht is langs de cubische assen en minder dicht in de $[111]$ richting of een verdeling die juist dicht is in de $[111]$ richting en minder dicht in de $[100]$ richting. De energie van laatstgenoemde verdeling zal lager zijn dan die van eerstgenoemde; de electronenwolken worden immers door de omringende negatieve ionen afgesloten.

Door middel van groepentheoretische methoden³⁾ is het mogelijk om alleen reeds uit de symmetrie van het veld, waarin het ion is geplaatst, te berekenen in welke mate de ontaarding van de door J gekarakteriseerde eigenwaarde zal worden opgeheven (zie tabel II).

Tabel II.

| J | | 0 | $\frac{1}{2}$ | 1 | $\frac{3}{2}$ | 2 | $\frac{5}{2}$ | 3 |
|---|---------------------|------------------------------------|---------------|---|---------------|---|---------------|---|
| | | Ontaardingsgraad van het vrije ion | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| aantal componenten, waarin het niveau wordt gesplitst | in cubisch veld | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 |
| | in tetragonaal veld | 1 | 1 | 2 | 2 | 4 | 3 | 5 |
| | in rhombisch veld | 1 | 1 | 3 | 2 | 5 | 3 | 7 |
| | in monoklien veld | 1 | 1 | 3 | 2 | 5 | 3 | 7 |

Wanneer we of gehele of halftallige waarden van J beschouwen is in het algemeen het aantal componenten groter, naarmate J groter en de symmetrie van het kristalveld lager is.

Als kwalitatief voorbeeld geven we het door *Freed* en *Weissman*⁴⁾ onderzochte Eu^{3+} -ion. In de grondtoestand, 7F_0 , heeft J de waarde 0; in een kristalveld,

³⁾ Men verkrijgt dit resultaat direct door in $V = ne^2 \left\{ [(R-z)^2 + x^2 + y^2]^{-1/2} + [(R+z)^2 + x^2 + y^2]^{-1/2} + [(R-x)^2 + y^2 + z^2]^{-1/2} + \dots \right\}$ de wortels te ontwikkelen naar opklimmende machten van x , y en z .

van hoe lage symmetrie ook, zal dus geen splitsing van dit niveau kunnen optreden. De in absorptiespectra gevonden lijnsplitsingen zullen dus uitsluitend berusten op splitsingen van de aangeslagen niveaus.

Er treden drie lijngroepen op in het zichtbare absorptiespectrum van Eu^{3+} -ionen: in het geel, bij ca. 5780 Å; in het groen bij ca. 5250 Å, en in het blauw, bij ca. 4650 Å. Deze lijngroepen corresponderen met respectievelijk de volgende overgangen

$$\begin{aligned} J = 0 &\rightarrow J = 0 \\ J = 0 &\rightarrow J = 2 \\ J = 0 &\rightarrow J = 3 \end{aligned}$$

Freed en *Weissman* hebben nu vergeleken de absorptiespectra van EuF_3 , dat hexagonaal (D_{6h}) kristalliseert en waarin het Eu^{3+} -ion zich bevindt op een plaats met monokliene symmetrie (C_{2v}), en van mengkristallen van EuF_3 met BiF_3 in een verhouding van ca. 1:10, waarbij het Eu^{3+} -ion isomorf wordt ingebouwd in het cubische (O_h) BiF_3 en de symmetrie ter plaatse van het Eu^{3+} -ion cubisch (O_h) is. Een veld met de lage symmetrie C_{2v} behoort hier alle ontaarding der niveaus op te heffen: $J = 0$ blijft enkelvoudig, de termen met $J = 2$ en $J = 3$ gaan in 5 resp. 7 componenten uiteen. Dit wordt door het experiment bevestigd. We zien, bij EuF_3 in het geel één lijn (5780 Å), in het groen vijf lijnen (5252.3, 5247.5, 5245.6, 5244.1, 5241.3 Å) en in het blauw zeven lijnen (4649.1, 4648.4, 4646.1, 4644.7, 4642.7, 4640.6, 4638.1 Å).

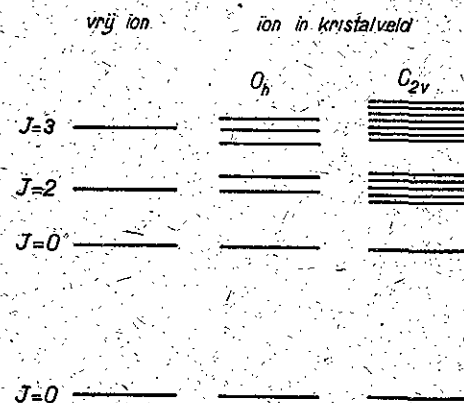


Fig. 2. Energieniveaux behorende bij de gele, groene en blauwe lijngroepen in het Eu^{3+} -spectrum (zeer schematisch).

Een veld met de hoge symmetrie O_h behoort de ontaarding slechts ten dele op te heffen: $J = 0$ blijft enkelvoudig, de termen met $J = 2$ en $J = 3$ worden in 2, resp. 3 componenten gesplitst.

In overeenstemming hiermee bestaat het spectrum van $(\text{Bi}, \text{Eu})\text{F}_3$ uit één gele lijn (5780 Å), uit twee groene lijnen (5259.1, 5248.0 Å) en uit drie blauwe lijnen (4656.6, 4647.5, 4638.0 Å).

Als kwantitatief resultaat van de storingsrekening krijgen we uitdrukkingen voor de nieuwe energieniveaus, waarin optreden:

- de sterkte van het kristalveld,
- middelwaarden van r^n ; bijv. bij cubische symmetrie integralen van de vorm $\int R^2 r^4 R dr$, waarin R het radiële deel van de golffunctie is.

Is de kristalstructuur bekend, dan kan men trachten het kristalveld te berekenen op grond van een electrostatisch model. Indien ook de golffuncties voldoende

nauwkeurig bekend zijn, kunnen we de splittings der niveaus geheel berekenen.

De experimentele gegevens waaraan de berekeningen kunnen worden getoetst zijn ontleend aan de spectra.

Voor het grondniveau staan ons ook vaak magnetische gegevens ten dienste:

De kristalveld-componenten van het onderste door L , S en J gekenmerkte niveau liggen nl. zo dicht bijeen, dat de bezetting van de niveaus sterk varieert met de temperatuur (Boltzmann-factor). Bij het absolute nulpunt meet men alleen de magnetische eigenschappen van de laagste kristalveld-component, bij verhoging van de temperatuur zal ook het magnetisme van hogere kristalveld-componenten op de resultaten invloed hebben. Door een analyse van het verband tussen de magnetische susceptibiliteit en de temperatuur verkrijgt men gegevens omtrent de onderlinge ligging der kristalveld-componenten.

Door Penney en Schlapp²⁾ is deze methode voor het eerst met goed gevolg toegepast voor Pr^{3+} en Nd^{3+} .

Ook bij andere Z.A. heeft men succes gehad.

§ 4. Ionen der ijzergroep.

Ook bij de ionen van de ijzergroep, met de configuratie $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3d^n$, treden in roosters soms betrekkelijk scherpe lijnen op. Het ligt voor de hand deze toe te schrijven aan overgangen binnen de $3d^n$ configuratie. Het bezwaar, dat deze lijnen door de regel van Laporte verboden zouden zijn, wordt op soortgelijke wijze ondervangen als bij de Z.A.

We zullen nu nagaan in hoeverre de op de Z.A. toegepaste storingsrekening ook hier gebruikt kan worden.

Doordat de 3 d electronen zich, in tegenstelling met de 4 f electronen bij de Z.A., vlak aan de periferie van het atoom bevinden, zal de effectieve kernlading kleiner zijn dan bij de Z.A.

We verwachten daarom, dat de invloed van de spin-baan interactie kleiner, de invloed van het kristalveld groter zal zijn dan bij de Z.A., daar deze respectievelijk evenredig met Z_{eff}^4 en, bijv. voor een cubisch veld, omgekeerd evenredig met Z_{eff}^4 zijn.

Inderdaad bedraagt de multipletseparatie bij de ionen van de ijzergroep enige honderden cm^{-1} , terwijl de kristalveldsplitsing van de orde van grootte van 10000 cm^{-1} is.

Het quantumgetal J verliest daardoor zijn betekenis (L en S worden „ontkoppeld”). We moeten daarom met de storingsrekening als volgt te werk gaan: We gaan uit van één bepaald, door L gekarakteriseerd multiplet (dus een S-, P-, D-... term) en zien even af van de invloed van de spin. De niveaus zijn bij deze onderstelling $(2L + 1)$ -voudig ontaard; een S-term is dus enkelvoudig, een P-term is 3-, een D-term is 5-voudig ontaard.

Wanneer we nu het kristalveld als storing invoeren, krijgen we een gehele of gedeeltelijke opheffing dezer ontaarding. Op de zo ontstane niveaus laat men dan de zwakkere storing der spin-baan interactie werken, waardoor de ontaarding nog verder kan worden opgeheven.

Als voorbeeld geven we in figuur 3 de splitsing van een 4F -term in een cubisch veld.

Bij het vrije atoom (4e kolom in fig. 3) geeft men

met behulp van de in § 2 besproken notatie de waarde van S (hier $3/2$; de multipliciteit is dus 4), L (hier 3) en J (hier variërend tussen $3/2$ en $9/2$).

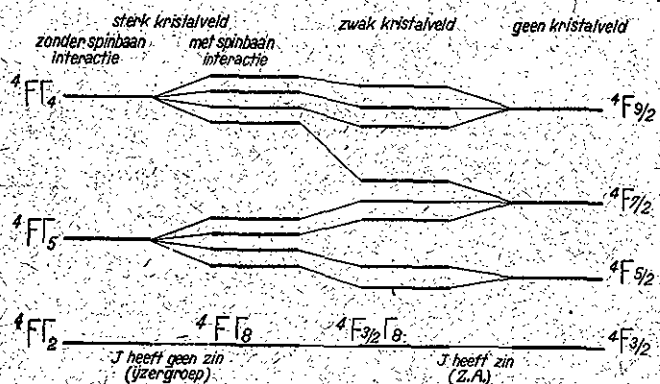


Fig. 3. 4F multiplet in een cubisch veld (zeer schematisch).

In een zwak kristalveld (3e kolom in fig. 3) kan een door S , L , J gekenmerkte term van het vrije atoom worden gesplitst in een aantal nieuwe niveaus. Dit aantal kan men zien in tabel II: zo splitst de term met $J = 3/2$ zich niet in een elektrisch veld van cubische symmetrie, terwijl die met $J = 5/2$ zich in tweeën splitst.

Evenals men in § 2 een nieuwe notatie invoerde bij de splitsing van de door S , L , J gekarakteriseerde niveaus door een magnetisch veld, nl. met het quantumgetal M_J , heeft men hier een notatie ingevoerd voor de niveaus die ontstaan bij aanwezigheid van een elektrisch veld. We geven dan aan, eerst de term van het vrije atoom waar de term bij behoort en vervolgens een symbool dat op het kristalveld betrekking heeft *). Zo is de diepste term hier $^4F_{3/2} T_8$.

Bij een zeer sterk kristalveld (linkerhelft van fig. 3) geeft men aan de waarde van de bij het multiplet behorende S en L en vervolgens, niet de waarde van J maar alleen met welk type kristalveld-component we te doen hebben. Zo noemt men, zonder met de spin rekening te houden (1e kolom in fig. 3) de diepste toestand $^4F T_2$, met de spin rekening houdend (2e kolom in fig. 3) $^4F T_8$.

In werkelijkheid is de toestand nog ingewikkelder. We hebben aangenomen, dat we storingsrekening mochten toepassen op één enkele, door L gekarakteriseerde term. Dit is echter niet geoorloofd, aangezien de energetische effecten van het kristalveld niet alleen veel groter zijn dan de multipletseparaties, maar zelfs van dezelfde orde van grootte als de onderlinge afstand der multiplets.

Ook het quantumgetal L heeft dan zijn zin verloren. Wij moeten het kristalveld op voet van gelijkheid behandelen met de wisselwerking der individuele banen. In zekere zin zijn dus de banen hier al „ontkoppeld”.

Vergelijken we de theoretische resultaten met de experimenten, dan hebben we ook bij de ijzergroep weer te maken met magnetische en optische gegevens.

Aangezien de kristalveldsplitsing hier zeer groot is,

*) De symbolen voor de toestanden in kristalvelden hebben betrekking op de symmetrie van de bij deze toestanden behorende golf functies en op de, ook in het kristalveld, nog resterende ontaarding. Er bestaan verschillende systemen voor de notatie van deze toestanden; de hier gebruikte is van Bethe³⁾ afkomstig.

hebben de magnetische gegevens in het algemeen alleen betrekking op de grondtoestand.

Ze zijn in het algemeen redelijk met deze theorieën te interpreteren; in het algemeen wordt een verklaring gegeven voor het feit, dat voor vele ionen van de ijzergroep haast uitsluitend de spin tot het magnetisme bijdraagt („spin only”).

Over de aangeslagen toestanden is betrekkelijk weinig bekend.

Een uitzondering hierop vormt het Cr^{3+} -ion, dat isomorf in verschillende verbindingen kan worden ingebouwd, o.a. in aluinen, MgAl_2O_4 (spinel); ZnAl_2O_4 ; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korund, robijn); BeAl_2O_4 (alexandriet); Al_2SiO_5 (alleen als distheen, niet als andalusiet of sillimanniet); $[\text{Al}(\text{OH}, \text{F})_2\text{SiO}_4]$ (topaas); $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ (beryll, smaragd).

In deze verbindingen uit de aanwezigheid van het chroom zich door een spectrum van banden en lijnen, dat o.a. een karakteristieke lijngroep bij ca. 6900 Å (14500 cm^{-1}) bevat. Deze lijngroep, meestal een doublet, is in absorptie en soms ook in emissie (als fluorescentie) aan te tonen. De geringe variatie van de ligging van het doublet in de verschillende verbindingen hangt daarmee samen, dat het Cr^{3+} -ion hier overal in eerste sfeer door een octaëder van zuurstofionen is omringd.

Door *Deutschbein* ⁶⁾ is het doublet toegeschreven aan de overgangen $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^2\text{G}_{1/2}$ en $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^2\text{G}_{3/2}$, waarmee in het vrije ion energieën van resp. 15056 en 15405 cm^{-1} overeenkomen. Gezien de zeer sterke kristalvelden, waarin het Cr^{3+} -ion zich bevindt, is een dergelijke interpretatie al zeer onwaarschijnlijk.

Van Vleck ⁷⁾ heeft voor KCr aluin de invloed van het cubische kristalveld zonder spin-baan interactie berekend. Ras toen hij er rekening mee hield dat het quantumgetal L zijn betekenis verloor, kon hij het

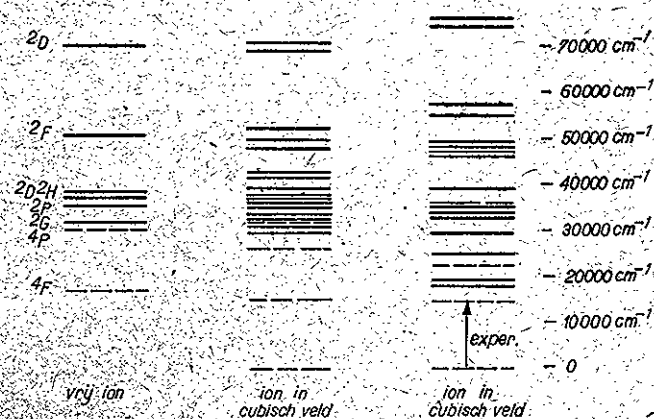


Fig. 4. Energieniveaux in cm^{-1} van het vrije Cr^{3+} -ion en van het in een cubisch kristalveld geplaatste ion. Het middelste schema wordt verkregen door storingsrekening toe te passen op elk door L gekarakteriseerd multiplet apart. In het rechte schema heeft L zijn zin verloren. De getrokken lijnen stellen doublet, de gestippelde quartetniveaux voor.

Op grond van het Zeeman-effect moet de waargenomen overgang (pijl in figuur) worden toegeschreven aan een quartet-doublet overgang. (Ontleend aan *Finkelstein* en *Van Vleck* ⁷⁾).

waargenomen doublet verklaren als een overgang van een quartet grondniveau naar een doublet aangeslagen niveau (zie fig. 4). Voor het quartetgrondniveau maakt de verfijning van *Van Vleck* geen verschil uit. Hoewel in het algemeen bij de ijzergroep het quantumgetal L zijn betekenis verliest, kunnen we de verschijnselen die bij de grondtoestand van het

Cr^{3+} -ion optreden toch bespreken aan de hand van fig. 3.

Bij chroomfosforen, d.w.z. verbindingen, waarin weinig Cr^{3+} -ionen zijn ingebouwd in een vreemd moederrooster en die zich kenmerken doordat ze bij bestraling met ultraviolet of zichtbaar licht de lijngroep bij 6900 Å als emissie (fluorescentie) geven, is de invloed van de symmetrie van het kristalveld te demonstreren (fig. 5).

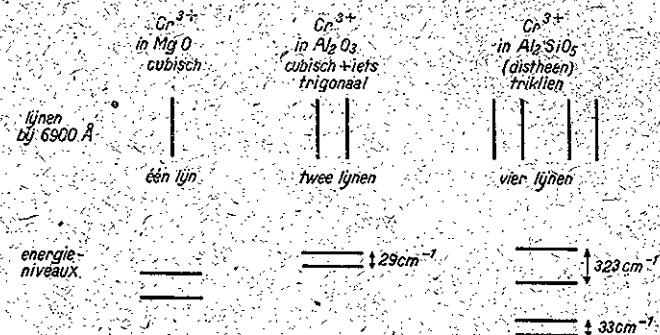


Fig. 5. Lijnengroepen van Cr fosforen bij ca. 6900 Å (zeer schematisch).

In MgO Cr vindt men één lijn. Over het aangeslagen niveau kunnen we niet veel zeggen. Dat het grondniveau niet splitst is in overeenstemming met de theorie. Het Cr^{3+} -ion bevindt zich zeer waarschijnlijk op een Mg^{2+} -plaats, dus op een punt van cubische symmetrie; uit fig. 3 zien we dat het grondniveau dan niet wordt gesplitst, ook niet tengevolge van spin-baan wisselwerking.

In $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ vindt men twee lijnen op een afstand van 29 cm^{-1} . Deze splitsing moet aan het aangeslagen niveau worden toegeschreven. Uit een nauwkeurige vergelijking van absorptie en emissie kan men besluiten dat ook het grondniveau nog een kleine splitsing moet vertonen ($< 1 \text{ cm}^{-1}$) ⁸⁾.

Deze laatste splitsing hebben wij ook theoretisch kunnen schatten *): In $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Cr is het Cr^{3+} -ion geplaatst in een cubisch kristalveld (grotendeels afkomstig van de zes zuurstoffuren, die zich op de hoekpunten van een bijna regelmatige octaëder bevinden) met daarop gesuperponeerd een zwakker veld van trigonale symmetrie om de optische as (waartoe ook verder af gelegen ionen bijdragen **) ***).

Dit lager symmetrische veld, gecombineerd met spin-baan wisselwerking, veroorzaakt een geringe splitsing van het grondniveau, iets waartoe deze effecten elk afzonderlijk niet in staat zouden zijn, ook al waren ze sterker. Deze splitsing is in fig. 3 en 5 niet aangegeven.

Bij het triklien Al_2SiO_5 Cr (distheen) vindt men kwalitatief hetzelfde als bij $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Cr . Hier zijn echter de splitsingen van grond- en aangeslagen niveau veel sterker (resp. 33 en 323 cm^{-1}). De component van het kristalveld met lagere symmetrie is

*) Ongepubliceerd.

***) In de storingsenergie treden nu naast de belangrijke „cubische” termen met

$$x^4 + y^4 + z^4 - 3/5 r^4 \text{ (vergelijk (7))}$$

ook kleinere, „trigonale” termen met $xy + yz + zy$ en $6/7 r^2(xy + yz + zy) - (x^2y + xy^2 + y^2z + yz^2 + z^2x + zx^2)$ op ⁹⁾.

****) Op deze plaats wensen wij nu wijlen *Dr. E. Heilmann* te gedenken, die te Vught berekeningen heeft uitgevoerd over de cubische en trigonale componenten van het kristalveld in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

hier zo sterk, dat zowel in het aangeslagen niveau als ook in het grondniveau een sterke splitsing optreedt.

Het is echter moeilijk om ook fijnere eigenschappen te begrijpen. Zo hebben de schrijvers getracht het Zeeman-effect van $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$, dat door Lehmann¹⁰⁾ gemeten is, te begrijpen. Het lukt echter niet het experimenteel gevonden aantal en de polarisatie der componenten te verklaren. Het eerste-orde kristalveld procédé is voor deze details blijkbaar te grof. De deformatie der golf functies (tweede-orde effect) gaat waarschijnlijk een rol spelen en wel speciaal in de aangeslagen toestand, daar immers de eigenschappen van de grondtoestand in het algemeen wel goed kunnen worden verklaard.

Samenvattend kunnen we zeggen, dat de kristalveld methode bij de ionen van de ijzergroep met goed gevolg is gebruikt voor de grondtoestand, maar dat zij voor de aangeslagen toestanden niet betrouwbaar is.

Over het MnO_4^- -ion en over de CrO_4^{2-} en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ionen willen we kort zijn¹¹⁾. Indien deze complexe ionen waren opgebouwd uit Mn^{7+} , Cr^{6+} en O^{2-} -ionen, die alle een edelgasachtige configuratie hebben, dan zouden we geen lijnspectra verwachten. Dat er toch lijnen in het spectrum worden gevonden kan worden toegeschreven aan een zodanige groepering der electronen dat bij het Mn en Cr nog electronen in de 3-d-schaal aanwezig zijn.

§ 5. Buitengewoon sterke kristalvelden.

We zagen, dat een kristalveld bij toenemende sterkte eerst de LS-koppeling nog intact laat, vervolgens de LS-koppeling verbreekt (J verliest zijn betekenis) en daarna de ll-koppeling vernietigt (L verliest zijn betekenis).

Het eerste geval deed zich voor de Z.A. Het derde geval was waarschijnlijk gerealiseerd bij de ionen van de ijzergroep.

We kunnen nu eens nagaan wat er gebeurt wanneer we het kristalveld nog sterker maken. In dit geval zal ook S zijn betekenis verliezen. Het is dan voor de electronen energetisch gunstig niet eerst de toestand van de maximale multipliciteit op te zoeken, maar liever eerst de kristalniveaux op te vullen met electronenparen met anti-parallelle spins en pas dan naar een maximale totale spin te streven (zie fig. 6).

We kunnen hier formeel een overgang naar de

covalente chemische binding construeren.

Hoewel we geloven dat de factoren, die de ligging der energieniveaux bij de covalente chemische binding bepalen, met onze electrostatische kristalvelden slechts de symmetrie gemeen hebben, wilden we toch wijzen op deze beschouwigswijze¹²⁾.

Men zou zo het kristalveld voor de Fe^{3+} -ionen, omringd door de O^{2-} -ionen, water of F^- -ionen, zeer sterk moeten noemen, het kristalveld voor Fe^{3+} -ionen, omringd door CN^- -ionen, daarentegen buitengewoon sterk.

Immers men vindt in het eerste geval een paramagnetisme (5 spins), dat voor een dergelijk kristalveld is te verwachten, in het cyanidecomplex een paramagnetisme van slechts één spin.

Samenvattend kunnen we zeggen, dat de zwakke en sterke kristalvelden een redelijke eerste-orde storingsrekening toelaten; dat ook bij zeer sterke kristalvelden de eerste-orde storingsrekening nog de magnetische splitsing van het grondniveau verklaren

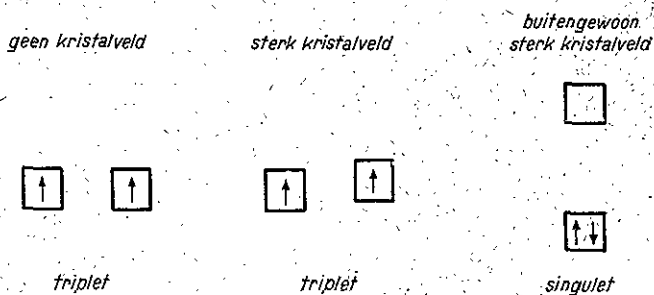


Fig. 6. De energetisch gunstigste bezetting van een tweevoudig energieniveau, waarin twee electronen ondergebracht moeten worden, als functie van de sterkte van het kristalveld (hokje: niveau; pijltje: spin). De plaats der beide niveaux is aangegeven zonder er rekening mee te houden dat paralleliteit der spins meestal met een lagere energie gepaard gaat dan antiparalleliteit. Bij zwakke en sterke kristalvelden compenseert dit laatste effect de invloed van het kristalveld (triplet-toestand); bij zeer sterke velden gaan beide spins antiparallel staan (singulet-toestand).

kan en een schatting toelaat over de ligging en aard der aangeslagen niveaux, maar dat hier in details de beschouwing onbetrouwbaar wordt door de verwaarlozing van de deforming der golf functies.

Het beschouwen van buitengewoon sterke kristalvelden in eerste-orde storingsrekening lijkt niet vruchtbaar.

1) Van Vleck, J. H., J. Phys. Chem. 41, 67 (1937).
 Hellwege, K. H., Z. Physik 117, 198 (1941).
 2) Penney, W. C., Schlapp, R., Phys. Rev. 41, 194 (1932).
 3) Bethe, H., Ann. Physik (5), 3, 133 (1929).
 4) Freed, S., Weissman, S. J., J. Chem. Phys. 8, 878 (1940).
 5) Gobrecht, H., Ann. Physik. 28, 670 (1937).
 6) Deutschbein, O., Z. Physik. 77, 489 (1932); Ann. Physik (5) 14, 712, 729 (1932); ibid. 20, 828 (1934).
 7) Finkelstein, R., Van Vleck, J. H., J. Chem. Phys. 3, 790

(1940).
 8) Deutschbein, O., Joos, G., Teltow, J., Naturwissenschaften 30, 228 (1942).
 9) Ku, Z. W., Physik. Z. 41, 291 (1940).
 10) Lehmann, H., Ann. Physik (5) 19, 99 (1934).
 11) Teltow, J., Z. physik. Chem. B 40, 397 (1938); ibid. B 43, 198, 375 (1939).
 12) Van Vleck, J. H., J. Chem. Phys. 3, 807 (1935).