

Absolutberechnung der Normalfrequenzen des Hydrogendifluoridions

HERMANN HARTMANN und KARL HENSEN

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 16. Juni 1966

Mit Hilfe eines einfachen quantenmechanischen Näherungsansatzes wird versucht, Bindungsabstände und Normalfrequenzen des Hydrogendifluoridions sowie des entsprechenden deuterierten Ions zu berechnen. Hierbei wird die Elektronenwechselwirkung der beiden Fluoridionen untereinander durch einen der Statistik entlehnten Ausdruck berücksichtigt. Die Methode liefert für die Abstände gute, für die Normalfrequenzen durchaus befriedigende Ergebnisse.

On the basis of a quantum mechanical treatment the bond distances and the normal frequencies of the hydrogen difluoride ion and its deuterated analogue are calculated. The electronic interaction of the two fluoride ions is approximated by a statistical calculation. The results are in fairly good agreement with the experimental values.

Sur la base d'un traitement quantique simple, le calcul des distances de liaison et des fréquences normales est tenté pour l'ion de bifluorure d'hydrogène et son analogue deutéré. L'interaction électronique des deux ions fluorures est approximée au moyen d'un calcul statistique. Les résultats sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales.

Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wird zur Behandlung des Hydrogendifluoridions eine Methode übernommen, die sich — wie HARTMANN und MOSCH [4] am Beispiel des Berylliumcarbids zeigen konnten — für die Beschreibung von Kristallgittereigenschaften geeignet erwies.

Das Molekülion HF_2^- wird hierbei zusammengesetzt aus zwei Fluoridionen mit je einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung der Elektronen und einem verbindenden Proton, wie in Fig. 1 dargestellt. Die einzelnen Fluoridionen werden im Rahmen der Slaterschen Theorie der Ionen behandelt, wobei die effektive Kernladungszahl als Variationsparameter in den Ausdruck für die Gesamtenergie des Molekülions eingeht.

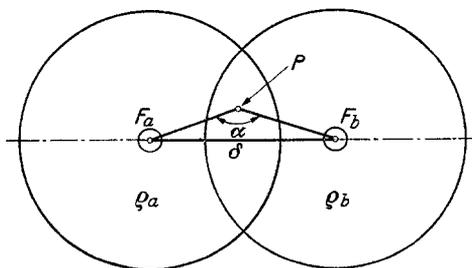


Fig. 1. Hydrogendifluoridion (nicht in Gleichgewichtslage). F_a und F_b : Fluorrümpfe mit der Ladung $Z=7$, ρ_a und ρ_b : Elektronendichteverteilung der beiden Fluoridionen, P : Proton

Während sich die Wechselwirkung des Protons mit den Fluoridionen nach der klassischen Elektrostatik ergibt, wird der Wechselwirkung zwischen den beiden Fluoridionen durch einen der statistischen Theorie entnommenen Ansatz Rechnung getragen. Diese von LENZ-JENSEN [2] eingeführte Störungsrechnung ergibt je einen Term für den potentiellen und den kinetischen Anteil der Wechselwirkungsenergie. Die auftretenden Austauschanteile der Wechselwirkungsenergie bleiben bei unseren Überlegungen unberücksichtigt. Den ladungsverschiebenden Kräften, die das eingeführte Proton auf die Elektronenhüllen der F^- -Ionen ausübt, sind Kraftkomponenten, welche aus der Durchdringung der beiden Fluoridionen resultieren, entgegengerichtet. Diese Tatsache läßt die Vernachlässigung der Polarisation zumindest teilweise gerechtfertigt erscheinen.

Berechnung der Energie

Die Gesamtenergie des freien Hydrogendifluoridions ergibt sich als Summe der folgenden Anteile E_1 bis E_4 .

Die Zustandsfunktion Ψ für ein Fluoridion wird angesetzt als

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{8!}} \sum_{r=1}^{8!} (-1)^r P_r \{ \varphi(200 \frac{1}{2} | 1) \cdot \varphi(200 \frac{1}{2} | 2) \dots \varphi(21\bar{1} \frac{1}{2} | 8) \}, \quad (1)$$

wobei sich die Dichteverteilung zu

$$\varrho = \sum_{i=1}^8 \varphi_i^* \varphi_i = \frac{Z_0^3}{8\pi} e^{-Z_0 r} (Z_0^2 r^2 - 2 Z_0 r + 2) \quad (2)$$

ergibt.

Die φ_i sind wasserstoffähnliche Funktionen zur Hauptquantenzahl $n = 2$ mit einer durch Variationsrechnung zu ermittelnden effektiven Kernladungszahl Z_0 .

Die $1s$ -Elektronenzustände gehen nur insoweit in die Rechnung ein, als die sie besetzenden Elektronen die Kernladungszahl der Fluorkerne um zwei reduzieren.

Alle Größen werden je nach dem, auf welches der beiden Zentren sie sich beziehen, mit dem Index a bzw. b versehen.

Da für beide F^- -Ionen gleiche effektive Kernladungszahlen angenommen werden, gilt $Z_0 = Z_{0a} = Z_{0b}$.

1. Elektronenenergie der beiden getrennten Fluoridionen in der Abschirmfeldnäherung unter Einbeziehung der Elektronenwechselwirkung:

$$\begin{aligned} E_1 = & \int \Psi_a^* \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^8 \Delta_i - \sum_{i=1}^8 \frac{Z_0}{r_i} \right) \Psi_a d\tau + \int \Psi_a^* \left(-\sum_{i=1}^8 \frac{Z-Z_0}{r_i} \right) \Psi_a d\tau + \\ & + \int \Psi_a^* \left(\sum_{i,j>i} \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi_a d\tau + \int \Psi_b^* \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^8 \Delta_i - \sum_{i=1}^8 \frac{Z_0}{r_i} \right) \Psi_b d\tau + \\ & + \int \Psi_b^* \left(-\sum_{i=1}^8 \frac{Z-Z_0}{r_i} \right) \Psi_b d\tau + \int \Psi_b^* \left(\sum_{i,j>i} \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi_b d\tau. \end{aligned} \quad (3)$$

2. Energie des im Abstand R_1 vom Zentrum des einen und im Abstand R_2 vom Zentrum des anderen Fluoridions befindlichen Protons gegenüber den Fluorrümpfen und den beiden um sie zentrierten Elektronenwolken:

$$E_2 = \frac{Z}{R_1} - 4\pi \left(\frac{1}{R_1} \int_0^{R_1} \varrho_a r_a^2 dr_a + \int_{R_1}^{\infty} \varrho_a r_a dr_a \right) + \frac{Z}{R_2} - 4\pi \left(\frac{1}{R_2} \int_0^{R_2} \varrho_b r_b^2 dr_b + \int_{R_2}^{\infty} \varrho_b r_b dr_b \right). \quad (4)$$

3. Potentielle Wechselwirkungsenergie der Fluoridionen untereinander [2]:

$$E_3 = \frac{Z^2}{\delta} - \int \frac{Z}{r_a} \varrho_b d\tau - \int \frac{Z}{r_b} \varrho_a d\tau - \frac{1}{2} \int V_a \varrho_b d\tau - \frac{1}{2} \int V_b \varrho_a d\tau \quad (5)$$

mit $\delta = (R_1^2 + R_2^2 - 2 R_1 R_2 \cos \alpha)^{1/2}$.

V ist das durch die Ladungsverteilung ϱ erzeugte Potential.

4. Änderung der kinetischen Energie der Elektronen infolge Überlappung:

$$E_4 = \kappa_k \int [(\varrho_a + \varrho_b)^{5/3} - \varrho_a^{5/3} - \varrho_b^{5/3}] d\tau \quad \text{mit} \quad \kappa_k = 2,87123. \quad (6)$$

Die Energieanteile E_1 , E_2 und E_3 lassen sich einfach berechnen, die benötigten Zweizentrenintegrale sind von GOMBAS [3] angegeben. Das den kinetischen Anteil der Wechselwirkungsenergie beschreibende Integral wird in der Hellmannschen Näherung gelöst [5]:

$$\int [(\varrho_a + \varrho_b)^{5/3} - \varrho_a^{5/3} - \varrho_b^{5/3}] d\tau \approx (2^{5/3} - 2) \int \varrho_a^{5/6} \varrho_b^{5/6} d\tau. \quad (7)$$

Der dann noch im Integranden vorkommende Faktor $(Z_0^2 r^2 - 2 Z_0 r + 2)^{5/6}$ wird durch ein Polynom dritten Grades in $Z_0 \cdot r$ ersetzt und die Koeffizienten so bestimmt, daß Funktionswert, erste, zweite und dritte Ableitung der Potenzreihe an der Stelle $Z_0 \cdot r = 9$ (Punkt, der ungefähr in der Mitte zwischen den beiden Fluoridionen liegt) gleich den entsprechenden Werten des ursprünglichen Ausdrucks sind:

$$(Z_0^2 r^2 - 2 Z_0 r + 2)^{5/6} \approx -0,399288 \cdot 10^{-2} Z_0^3 r^3 + 0,387000 Z_0^2 r^2 + 0,653733 Z_0 r - (8) \\ - 1,903656.$$

Die Rechnung führt zu den folgenden Gln. (9) bis (13), wobei N die Anzahl der berücksichtigten Elektronen je Fluoridion ist.

Weiterhin gilt: $\gamma = Z_0 \cdot \delta = Z_0 \cdot (R_1^2 + R_2^2 - 2 R_1 R_2 \cos \alpha)^{1/2}$.

$$E_1 = -2 Z_0^2 - 4 Z_0 (Z - Z_0) + 2 \cdot 4,53906 \cdot Z_0 \quad (9)$$

$$E_2 = \frac{Z-N}{R_1} + \frac{Z-N}{R_2} + e^{-Z_0 R_1} \left(\frac{Z_0^3 R_1^2}{2} + 2 Z_0^2 R_1 + 6 Z_0 + \frac{8}{R_1} \right) + \\ + e^{-Z_0 R_2} \left(\frac{Z_0^3 R_2^2}{2} + 2 Z_0^2 R_2 + 6 Z_0 + \frac{8}{R_2} \right) \quad (10)$$

$$E_3 = \frac{(Z-N)^2}{\delta} + \frac{2Z-N}{\delta} e^{-\gamma} [8 + 6\gamma + 2\gamma^2 + \frac{1}{2}\gamma^3] - \frac{Z_0}{8} e^{-\gamma} [39,7500 + \\ + 39,7500\gamma + 9,91666\gamma^2 + 7,33333\gamma^3 + 0,933333\gamma^4 + 0,0833333\gamma^5 + \\ + 0,00714286\gamma^6] \quad (11)$$

$$E_4 = 2,78123 \cdot (2^{5/3} - 2) \cdot \frac{e^{-5/6\gamma}}{Z_0^2} [0,134608 + 0,112173\gamma + 0,503595 \cdot 10^{-1}\gamma^2 + \\ + 0,538526 \cdot 10^{-2}\gamma^3 + 0,211132 \cdot 10^{-2}\gamma^4 + 0,581823 \cdot 10^{-3}\gamma^5 + \\ + 0,320528 \cdot 10^{-4}\gamma^6 - 0,376364 \cdot 10^{-6}\gamma^7 + 0,884831 \cdot 10^{-9}\gamma^8] \quad (12)$$

$$E_{\text{gesamt}} = \sum_{k=1}^4 E_k. \quad (13)$$

Bestimmung der Gleichgewichtslage

Unter der Voraussetzung, daß die Lage des Protons zwischen den beiden Fluoridionen durch ein *einfaches* Minimum ($R_1 = R_2$) bestimmt wird, ergeben die Bedingungen

$$\frac{\partial E}{\partial R_1} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial Z_0} = 0 \quad (14)$$

im Gleichgewicht für das Molekül eine lineare Anordnung der Atome und als Gleichgewichtswerte (in at.E.) für die Gesamtenergie $-45,43$, die effektive Kernladungszahl $4,764$ und den Proton-Fluor-Abstand $1,969$, dessen experimenteller Wert im KHF_2 -Kristall $2,151$ beträgt [7].

Die mit Hilfe obigen Modells berechnete Bildungsenergie des HF_2^- -Ions aus $\text{HF}(\text{g})$ und $\text{F}(\text{g})$ führt mit 263 kcal/Mol zu einem erheblich zu großen Wert gegenüber dem von WADDINGTON [9] mit 58 ± 5 kcal/Mol angegebenen. Diese Tatsache läßt für die berechneten Normalfrequenzen zu große Daten erwarten.

Berechnung der Normalfrequenzen

Bezeichnet man mit ΔR_1 bzw. ΔR_2 die Auslenkung der Fluoridionen aus der Gleichgewichtslage in Bindungsrichtung sowie mit $\Delta \alpha$ die Abweichung des Valenzwinkels von 180° und entwickelt man die Energie in eine Taylorreihe, so ergibt sich bei Vernachlässigung der Differentiale höherer als zweiter Ordnung*

$$E - E_0 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial R_k^2} \right)_0 (\Delta R_k)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Z_0^2} \right)_0 (\Delta Z_0)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \alpha^2} \right)_0 (\Delta \alpha)^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial R_1 \partial R_2} \right)_0 \Delta R_1 \Delta R_2 + \sum_{k=1}^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Z_0 \partial R_k} \right)_0 \Delta Z_0 \Delta R_k. \quad (15)$$

(Da $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial Z_0 \partial \alpha} \right)_0 = 0$ und $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial R_k \partial \alpha} \right)_0 = 0$, brauchen diese Entwicklungsglieder nicht betrachtet zu werden.)

Berücksichtigt man die implizite Abhängigkeit der effektiven Kernladungszahl von den Abständen R_1 und R_2 , so folgt

$$\Delta Z_0 \approx - \left(\frac{\frac{\partial^2 E}{\partial R_k \partial Z_0}}{\frac{\partial^2 E}{\partial Z_0^2}} \right)_0 (\Delta R_1 + \Delta R_2). \quad (16)$$

Aus Gl. (15) ergibt sich dann mit $\left(\frac{\frac{\partial^2 E}{\partial R_k \partial Z_0}}{\frac{\partial^2 E}{\partial Z_0^2}} \right)_0 = c$

der Ausdruck

$$E - E_0 = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial R_k^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Z_0^2} \right)_0 c^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Z_0 \partial R_k} \right)_0 c \right] \cdot \sum_{k=1}^2 (\Delta R_k)^2 + \left[\left(\frac{\partial^2 E}{\partial Z_0^2} \right)_0 c^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial R_1 \partial R_2} \right)_0 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Z_0 \partial R_k} \right)_0 \cdot 2c \right] \Delta R_1 \Delta R_2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \alpha^2} \right)_0 (\Delta \alpha)^2. \quad (17)$$

* Index $_0$ bedeutet „an der Gleichgewichtsstelle“.

Die numerischen Werte der vorkommenden Differentialquotienten sind in at.E.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial R_k^2}\right)_0 &= 0,40856 \\ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Z_0^2}\right)_0 &= 4,26470 \\ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Z_0 \partial R_k}\right)_0 &= 0,24613 \\ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial R_1 \partial R_2}\right)_0 &= 0,23299 \\ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \alpha^2}\right)_0 &= 0,14441 . \end{aligned}$$

Nach HERZBERG [6] sind die Normalfrequenzen eines gestreckten dreiatomigen Moleküls XY_2 gegeben durch:

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{a_{11} + a_{12}}{m_y}} ; & \nu_2 &= \frac{1}{2\pi R} \sqrt{\frac{2(m_x + 2m_y)a_{33}}{m_x m_y}} ; \\ \nu_3 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{m_x + 2m_y}{m_x \cdot m_y} (a_{11} - a_{12})} . \end{aligned} \quad (18)$$

m_x = Masse des Protons,

m_y = Masse eines Fluoridions,

R = Gleichgewichtsabstand zwischen Fluoridion und Proton.

Die Koeffizienten a_{11} , a_{12} und a_{33} sind erklärt durch

$$\Delta E = \frac{a_{11}}{2} \sum_{k=1}^2 (\Delta R_k)^2 + a_{12} \Delta R_1 \Delta R_2 + \frac{a_{33}}{2} \sum_{l=1}^2 (\Delta \alpha_l)^2 \quad (19)$$

und ergeben sich durch Koeffizientenvergleich mit Gl. (17). Die Tabelle stellt die Resultate der Rechnung den experimentellen Daten gegenüber.

Tabelle. Berechnete und gemessene Normalfrequenzen für die Moleküle HF_2^- und DF_2^- in cm^{-1}

Schwingungstyp	HF_2^-		DF_2^-	
	ber.	gemessen in KHF ₂ Reflexion/Absorption	ber.	gemessen in KDF ₂ Reflexion
symm. Valenzschwingung	995	600* [J]	995	—
Knickschwingung	2003	1250/1222 [8]	1434	891 [8]
antisymm. Valenzschwingung	2948	1510/1450 [8]	2112	1046 [8]

* Mittelwert eines Dubletts von 595 und 604 cm^{-1} .

Diskussion der Ergebnisse

Wesentlich ist, daß die errechneten Frequenzen in der richtigen Reihenfolge liegen. Die berechneten Wellenzahlen für die symmetrische Valenzschwingung und die Knickschwingung zeigen ungefähr gleiche prozentuale Abweichungen und eine bessere Annäherung an das Experiment als für die antisymmetrische Valenzschwingung. Die größere Diskrepanz bei der antisymmetrischen Schwingung ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß eine unterschiedliche Änderung der effektiven Kernladungszahlen an den beiden Fluoridionen nicht zugelassen wurde.

Bei der oben angegebenen errechneten Bindungsenergie waren für die Wellenzahlen aller Schwingungen zu große Werte zu erwarten. Bedenkt man, daß die Ergebnisse der Rechnung für das freie Hydrogendifluoridion gelten, während die Meßwerte (abgesehen von der Bindungsenthalpie) dem im Kristallgitter eingebauten Ion zugeordnet sind, und erinnert man sich weiterhin, daß (neben den geometrischen Parametern) nur ein Variationsparameter in die Rechnung einging, so sind die Resultate als durchaus befriedigend zu werten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung eines Stipendiums an KARL HENSEN.

Literatur

- [1] COUTOURE, L., et J. P. MATHIEU: *Compt. rend.* **228**, 555 (1949).
- [2] GOMBAS, P.: *Die Statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen*, S. 143ff. Wien: Springer 1949.
- [3] — *Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik*. Basel: Birkhäuser-Verlag 1950.
- [4] HARTMANN, H., u. W. MOSCH: *Theoret. chim. Acta* **2**, 29 (1964).
- [5] HELLMANN, H.: *Z. Physik* **85**, 180 (1933).
- [6] HERZBERG, G.: *Infrared and Raman Spectra*, D. van Nostrand Company, 1962, S. 154.
- [7] IBERS, J. A.: *J. chem. Physics* **40**, 402 (1964).
- [8] KETELAAR, J. A. A., and W. VEDDER: *J. chem. Physics* **19**, 654 (1951).
- [9] WADDINGTON, T. C.: *Trans. Faraday Soc.* **54**, 25 (1958).

Dr. KARL HENSEN
Institut für physikalische Chemie
der Universität
6 Frankfurt/M. 1
Robert Mayer-Straße 11