

langen Polyens ist dann an jedem C-Atom ein restliches π -Elektron, und das herausgegriffene π -Elektron befindet sich im Feld einer Kette von neutralen C-Atomen ($C^0 C^0 C^0$ -Modell).

Im zweiten Grenzmodell wird wie im $C^0 C^1$ -Modell des Äthylens angenommen, daß am Atom, an dem sich das herausgegriffene π -Elektron befindet, keine anderen π -Elektronen seien, an allen anderen C-Atomen jedoch je ein π -Elektron ($C^0 C^1 C^0$ -Modell). In diesem Modell wird der Ausweicheffekt der anderen π -Elektronen vom herausgegriffenen Elektron überschätzt, die Abstoßungsenergie also unterbewertet.

In einem dritten Modell wird wie im $C^{1/4} C^{3/4}$ -Modell des Äthylens angenommen, daß an jedem Punkt die potentielle Energie durch den Mittelwert der potentiellen Energie der beiden Grenzmodelle gegeben sei ($C^0 C^{1/2} C^0$ -Modell).

Für die Energie des untersten π -Elektronenzustandes ergibt sich nach dem ersten bzw. zweiten Modell

¹⁹ Im Grenzmodell $C^0 C^0 C^0$ ist die Ionisierungsenergie so klein, daß die beiden letztgenannten Zustände im nicht-ionisierten System fehlen.

– 2,3 eV bzw. – 16,4 eV; der Mittelwert aus diesen Beträgen, – 9,4 eV, stimmt mit dem Betrag, der aus dem letzten Modell folgt, – 9,6 eV, gut überein. Für die Energie des obersten besetzten und des untersten unbesetzten Zustandes ergeben sich nach dem Modell $C^0 C^1 C^0$ die Werte – 12,4 eV und – 10,9 eV, für die Anregungsenergie also der Wert¹⁹ 1,5 eV; nach dem $C^0 C^{1/2} C^0$ -Modell sind die entsprechenden Werte – 5,5 eV und – 4,2 eV; für die Anregungsenergie resultiert also der Wert 1,3 eV, der sich nur wenig von dem oben gegebenen vom Grenzmodell $C^0 C^1 C^0$ gelieferten Betrag unterscheidet und mit dem von SCHEIBE²⁰ aus experimentellen Daten extrapolierten Wert 1,4 eV gut übereinstimmt. Für die Ionisierungsenergie des unendlich langen Polyens folgt der Wert $I_\pi = 5,5$ eV, falls wiederum $-I_\pi$ der Energie des obersten besetzten Zustandes gleichgesetzt wird. Der Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von SCHEIBE²⁰ aus experimentellen Daten extrapolierten Wert 6,6 eV.

²⁰ G. HOHLNEICHER u. G. SCHEIBE, Tetrahedron **19**, Suppl. 2, 189 [1963].

Berechnungen am HF-Molekül*

Von S. PEYERIMHOFF

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Gießen
(Z. Naturforschg. **18 a**, 1197–1204 [1963]; eingegangen am 31. August 1963)

Für das HF-Molekül wird die Dissoziationsenergie berechnet durch einen 3-Determinantenansatz, der später durch d-Funktionen und durch eine Konfiguration, welche die Differenz der Korrelationsenergie von F und F^- berücksichtigt, erweitert wird. Als Einelektronenfunktionen werden SLATER-Funktionen mit für das F-Atom optimalen Abschirmkonstanten verwendet. Es wird diskutiert, welche Ergebnisse mit einer entsprechenden Rechnung bei den anderen Hydriden zu erwarten sind. Die Potentialkurve für HF als modifizierte Neonkonfiguration wird berechnet, und daraus werden spektroskopische Daten entnommen.

In den letzten Jahren wurden eine Reihe von nichtempirischen Berechnungen an einfachen Molekülen durchgeführt¹. Bei den Hydriden LiH, BeH, BH, CH, NH, OH, FH stellte man dabei fest, daß die berechneten und experimentell ermittelten Dissoziationsenergien für die ersten in dieser Reihe recht gut übereinstimmen; dann wird die Abweichung größer, und bei der Berechnung des HF-Moleküls erhält man nur noch etwa 30% des experimentellen Wertes. Deshalb sollte untersucht werden, in welcher Weise man zu einem genaueren Wert für die

Dissoziationsenergie gelangt. Außerdem erhob sich die Frage, mit welcher Genauigkeit man Aussagen über das HF-Molekül erhalten kann, wenn man HF nur als Neonkonfiguration betrachtet.

1. Rechenmethode und erster Ansatz für die Zustandsfunktion

Die Dissoziationsenergie von HF wird als Differenz der Gesamtenergie des Moleküls HF und der Gesamtenergie der getrennten Atome F und H er-

¹ L. C. ALLEN u. A. M. KARO, Rev. Mod. Phys. **32**, 275 [1960].



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.

rechnet. Die Berechnung des HF-Moleküls erfolgt mit Hilfe der Valenzstrukturmethode beim experimentellen Kernabstand² $R_e = 1,7328$ a. E.

Als Einelektronenfunktionen werden die um den Fluor- bzw. Wasserstoffkern definierten SLATER-Funktionen verwendet.

Fluor:

$$1s: \quad s = \sqrt{k^3/\pi} \cdot e^{-kr},$$

$$2s: \quad \bar{s} = \sqrt{j^5/3\pi} \cdot r \cdot e^{-jr},$$

$$2p: \quad x; y; z = \sqrt{j^5/\pi} \cdot r \cdot e^{-jr} \cdot (\sin \vartheta \cos \varphi; \sin \vartheta \sin \varphi; \cos \vartheta)$$

Wasserstoff:

$$1s: \quad h = \pi^{-1/2} \cdot e^{-hr}.$$

Die Bedeutung der Größen $r, r', \vartheta, \varphi$ geht aus Abb. 1 hervor. Für k und j werden die nach früheren Rechnungen³ für das F-Atom optimalen Werte

$$k = 8,6506 \text{ (a. E.)}^{-1} \text{ und } j = 2,5551 \text{ (a. E.)}^{-1}$$

verwendet.

Außerdem ist es zweckmäßig, an Stelle von \bar{s} mit der zu s orthogonalen Funktion $s' = [s, \bar{s}]$ und an Stelle von h mit der Funktion $h' = [h, s, s', z]$ zu rechnen⁴.

Bei der Berechnung des Moleküls werden in einem linearen Ansatz zunächst die 3 Konfigurationen

$$F \overline{(p)} H, \text{ d. h. p-koivalent; } F^+ H^+; F^+ H^-$$

berücksichtigt. Deutet man eine SLATER-Determinante nur durch eine ihrer Zeilen an und vereinbart, daß in ihr die Funktionen vor einem Punkt zur einen, die nach dem Punkt zur anderen Spinfunktion gehören sollen, so lauten die dazugehörigen Zustandsfunktionen:

$$\begin{aligned} \psi_I &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |s s' x y z \cdot s s' x y h'| \\ &\quad + |s s' x y h' \cdot s s' x y z| \}, \\ \psi_{II} &= |s s' x y z \cdot s s' x y z|, \\ \psi_{III} &= |s s' x y h' \cdot s s' x y h'|. \end{aligned}$$

Die Gesamtfunktion für das Molekül erhält man dann als

$$\psi = c_I \psi_I + c_{II} \psi_{II} + c_{III} \psi_{III},$$

wobei die Koeffizienten c_I, c_{II}, c_{III} aus der Minimalbedingung für die Energie bestimmt werden.

² Es werden stets, falls nicht besonders angegeben, atomare Einheiten a. E., d. h. die Längeneinheit $5,2917 \cdot 10^{-9}$ cm und die Energieeinheit 27,21 eV benutzt.

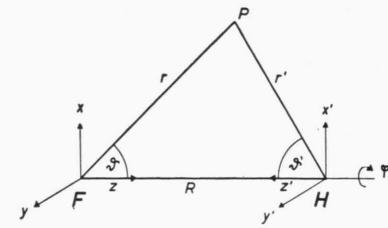


Abb. 1. Koordinatenwahl beim HF-Molekül.

2. Erweiterung des Ansatzes durch d-Funktionen

Man kann annehmen, daß – klassisch gesehen – die Elektronenbahnen im Molekül im Vergleich zu denen im freien Atom so verändert werden, daß dabei die Elektronendichte im Molekül zwischen den beiden Atomen vergrößert wird. Durch die drei Konfigurationen wird bereits eine Änderung der z - und h -Bahn berücksichtigt; eine Änderung der 2s-Bahn erfolgte schon in früheren Arbeiten. Es liegt nahe, daß man auch eine Änderung der x - und y -Bahn berücksichtigen muß, die wohl so erfolgt, daß diese Bahnen zum H-Kern hin verschoben sind. Rechnerisch läßt sich diese Verschiebung dadurch erreichen, daß man der x - bzw. y -Funktion eine passende d -Funktion überlagert. Die Gesamtfunktion ψ für das Molekül wird daher durch Hinzunahme einer 4. Konfiguration, die d -Funktionen enthält,

$$\psi_{IV} =$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{8}} \{ & |s s' x y z \cdot s s' x d^- h'| + |s s' x y z \cdot s s' d^+ y h'| \\ & + |s s' x d^- z \cdot s s' x y h'| + |s s' d^+ y z \cdot s s' x y h'| \\ & + |s s' x y h' \cdot s s' x d^- z| + |s s' x y h' \cdot s s' d^+ y z| \\ & + |s s' x d^- h' \cdot s s' x y z| + |s s' d^+ y h' \cdot s s' x y z| \} \end{aligned}$$

erweitert. Dabei ist

$$d^+; d^- = \sqrt{\frac{2\alpha^7}{3\pi}} r^2 e^{-\alpha r} \sin \vartheta \cos \vartheta (\cos \varphi; \sin \varphi).$$

Für α wurde als erster Wert die gleiche Abschirmzahl wie bei der p-Funktion, nämlich $\alpha = j = 2,5551$ (a. E.)⁻¹, gewählt; als weiterer Wert $\alpha R_e = 6$ ($\alpha = 3,4626$ (a. E.)⁻¹), wodurch dann der wahrscheinliche Radius der p- und d-Bahn etwa übereinstimmt.

³ B. KOCKEL, Z. Naturforsch. **16a**, 1021 [1961].

⁴ $[a, b]$ bedeutet Linearkombination aus a und b .

3. Berücksichtigung der Korrelationsenergie

Bekanntlich unterscheidet sich die exakte, nicht-relativistische Energie eines Systems und der niedrigste Erwartungswert für dieses System, den man mit einer SLATER-Determinante berechnen kann, um einen bestimmten Betrag, die sog. Korrelationsenergie. Diese Differenz kommt dadurch zustande, daß im Ansatz der Zustandsfunktion nicht berücksichtigt wird, daß sich die Elektronen bei ihrer Bewegung ausweichen. Die Korrelationsenergie zwischen zwei Elektronen auf der gleichen Bahn beträgt nach Abschätzungen⁵ einige eV; bei Elektronen auf verschiedenen Bahnen ist sie klein.

Würde nun das HF-Molekül lediglich durch die Struktur F^-H^+ beschrieben, so müßte man, um den richtigen Wert der Dissoziationsenergie — die ja als Differenz zwischen der Energie des Moleküls und der der getrennten Atome berechnet wird — zu erhalten, zum berechneten Energiewert des Moleküls die Korrelationsenergie von F^- , zu dem der Atome die von F hinzuaddieren, und der gesamte Unterschied der Korrelationsenergie von F^- und F käme zur vorher berechneten Dissoziationsenergie noch hinzu. In Wirklichkeit wird sich bei der Berechnung der Bindungsenergie nur ein Bruchteil dieses Unterschiedes — je nach dem (beim HF allerdings beträchtlichen) Gewicht der Ionenstruktur — bemerkbar machen⁶.

Eine Möglichkeit, diesen Unterschied, der durch den Einbau des sechsten p-Elektrons im F-Atom zustande kommt, rechnerisch zu berücksichtigen, besteht darin, daß man diesem p-Elektron erlaubt, auf eine andere Bahn auszuweichen, d. h. daß man es „weiter draußen“ einbaut³. (In ähnlicher Weise wurden schon beim He-Atom 67% der Korrelationsenergie dadurch erfaßt, daß man bei den beiden 1s-Funktionen des He verschiedene Abschirmkonstanten verwendete⁷.)

Für die Molekülberechnung wird also eine weitere Konfiguration $(F^-)^*H^+$ verwendet, wobei das Ion $(F^-)^*$, bei dem eines der p-Elektronen weiter draußen ist, durch die Funktion

$$\begin{aligned} \psi_V = \frac{1}{\sqrt{6}} \{ & |ss'xyz \cdot ss'xyz'| + |ss'xyz \cdot ss'xyz| \\ & + |ss'xyz \cdot ss'xy'z| + |ss'xy'z \cdot ss'xyz| \\ & + |ss'xyz \cdot ss'x'y'z| + |ss'x'y'z \cdot ss'xyz| \} \end{aligned}$$

⁵ J. W. RICHARDSON, J. Chem. Phys. **35**, 1829 [1961].

⁶ Der Einfluß von F^+H^- ist sehr klein.

⁷ M. KOTANI, K. OHNO u. K. KAYAMA, Handbuch der Physik, Bd. 37/2, Verlag Springer 1961, S. 146.

beschrieben wird. Dabei ist $z' = \lfloor z, z \rfloor$, $y' = \lfloor y, \bar{y} \rfloor$, $x' = \lfloor x, \bar{x} \rfloor$ und

$$x; y; z = \sqrt{\frac{\gamma^5}{\pi}} r e^{-\gamma r} (\sin \vartheta \cos \varphi; \sin \vartheta \sin \varphi; \cos \vartheta)$$

mit dem nach GRÜN⁸ für $(F^-)^*$ optimalen Wert $\gamma = 0,8$ (a. E.)⁻¹.

4. Ergebnisse und Diskussion

Wählt man in der Säkulargleichung, die bei der Energieberechnung auftritt, als Energienullpunkt die Gesamtenergie der getrennten Atome F und H ($-99,4420$ a. E.), so erhält man daraus sofort als tiefsten Eigenwert die Dissoziationsenergie.

Berücksichtigt man zunächst die drei ersten Konfigurationen, so ergibt sich als Säkulardeterminante:

$$\begin{vmatrix} 0,45515 - E & -0,43581 & -0,26783 \\ -0,43581 & 0,32724 - E & 0,03499 \\ -0,26783 & 0,03499 & 1,13856 - E \end{vmatrix}.$$

Daraus folgt

$$\psi = 0,6723 \psi_I + 0,7291 \psi_{II} + 0,1281 \psi_{III}$$

und eine Dissoziationsenergie

$$E_D = -0,0685 \text{ a. E.} \triangleq -1,864 \text{ eV.}$$

Die Hinzunahme der 4. Konfiguration ergibt eine Dissoziationsenergie von $-0,0692$ a. E., wenn $\alpha R_e = 6$, bzw. $-0,0694$ a. E., wenn $\alpha = j$ ist.

Wie zu erwarten ist, erhält man mit den optimalen Werten für die Abschirmkonstanten k und j einen besseren Wert der Dissoziationsenergie als mit den einfacheren Abschirmkonstanten $k = 8,67$ und $j = 2,6$ bzw. $k = 8,67$ und der Abschirmzahl 2,661 für die 2s- und 2,55 für die 2p-Funktion, die KASTLER⁹ verwendete. Er erhielt bei Berücksichtigung der beiden ersten Konfigurationen eine Dissoziationsenergie von $-0,0380$ a. E. bzw. $-0,0471$ a. E., während sich mit den hier benutzten Werten für k und j und den beiden gleichen Konfigurationen ein Wert von $-0,0493$ a. E. ergibt.

Durch Hinzunahme der 4. Konfiguration wird die berechnete Bindungsenergie nur geringfügig verbessert; erwartungsgemäß liegt der erhaltene Wert bei $\alpha = j$ etwas höher als bei dem größeren Wert $\alpha = 3,4626$. Vergleicht man dieses Ergebnis, das die

⁸ N. GRÜN, Diplomarbeit, Gießen 1963.

⁹ D. KASTLER, J. Chim. Phys. **50**, 556 [1953].

d-ähnlichen Funktionen liefern, mit denen ähnlicher Berechnungsarten in früheren Arbeiten über HF, so ist die Größenordnung dieser Verbesserung gut verständlich. KASTLER⁹ erhielt durch eine Änderung der 2s-Bahn, die durch Hinzunahme von 3 Konfigurationen berücksichtigt wurde, eine Erhöhung seiner vorher berechneten Bindungsenergie um 0,0057 a. E. und RANSIL¹⁰ erhielt mit einer etwas anderen Rechnung durch Einführung von verschiedenen Abschirmkonstanten für die 2s-, die x-, y- und die z-Bahn eine Verbesserung um 0,005 a. E.

Bei einer Rechnung mit $F_{(p)}^-H$, F^-H^+ und der Konfiguration $(F^-)^*H^+$ erhält man als Säkulardeterminante, wenn man den gleichen Energienullpunkt zugrunde legt¹¹:

$$\begin{vmatrix} 0,55791 - E & -0,29793 & -0,08461 \\ -0,29793 & 0,32724 - E & -0,54365 \\ -0,08461 & -0,54365 & 0,68447 - E \end{vmatrix},$$

und daraus eine Dissoziationsenergie von

$$E_D = -0,1822 \text{ a. E.} \triangleq -4,957 \text{ eV}$$

sowie

$$\psi = 0,36955 \psi_I + 0,77047 \psi_{II} + 0,51942 \psi_V.$$

Mit der zusätzlichen Konfiguration F^+H^- ergibt sich ein Wert von $-0,1851 \text{ a. E.} \triangleq -5,036 \text{ eV}$ ¹².

Wie diese Rechnung zeigt, erhält man durch Hinzunahme der Struktur $(F^-)^*H^+$ einen erheblich besseren Wert für die Dissoziationsenergie; die Abweichung vom experimentellen Wert (6,08 eV) beträgt jetzt nur noch 17% gegenüber 65% – 70% in früheren HF-Berechnungen. Der Einfluß der Konfiguration F^+H^- wird durch die Struktur $(F^-)^*H^+$ verringert, was verständlich ist, da schon das „weiter draußen“ befindliche Elektron des $(F^-)^*$ die Elektronendichte beim H-Kern vergrößert.

Aus einer Linearkombination der Funktionen ψ_F und $\psi_{(F^-)^*}$ ergibt sich weiterhin, wenn die Koeffizienten im gleichen Verhältnis (0,77047/0,51942) stehen, wie in der Funktion, die das Molekül beschreibt, eine Elektronenaffinität von

$$(E_{F^-} - E_F) = -0,140 \text{ a. E.}$$

¹⁰ B. RANSIL, Rev. Mod. Phys. **32**, 239 [1960].

¹¹ Bei dieser Rechnung ist h' auch noch zu z' orthogonal, wodurch sich alle Werte der Determinante, die Integrale mit einer h' -Funktion enthalten, gegenüber den früheren Werten geändert haben.

¹² Einige Integralwerte wurden hierbei nicht genau ermittelt, so daß sich dieser Energiewert bei genauerer Rechnung noch geringfügig ändern kann.

in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert $-0,133$ a. E. (bzw. 0,15 a. E. nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, 6. Aufl.), während sich eine Elektronenaffinität von $+0,367$ a. E. ergibt, wenn F^- nur durch die Funktion ψ_F beschrieben wird.

Diese große Verbesserung der Dissoziationsenergie ist wohl als plausibel anzusehen, da der jetzt erhaltene Energiewert für die Ionenstruktur (negatives Fluor-Ion-Proton) gegenüber dem hier gewählten Energienullpunkt beträchtlich genauer ist als der sehr ungenaue, ohne $(F^-)^*H^+$ erhaltene Wert, was deutlich aus der berechneten Elektronenaffinität hervorgeht, und da sich weiterhin bei einer I. c. c.-Berechnung, bei der außer dem experimentellen Wert für die Elektronenaffinität noch weitere, den einzelnen Strukturen zugeordnete experimentelle Werte eingehen, eine Dissoziationsenergie von $-5,59$ eV ergibt (HURLEY¹³).

Auch bei den anderen Hydriden muß man durch eine Struktur $(A^-)^*H^+$ eine beträchtliche Verbesserung der berechneten Dissoziationsenergie erwarten, wenn, wie beim HF, der Anteil der Ionenstruktur Einfluß hat und eine deutliche Differenz der Korrelationsenergien zwischen Ion und Atom vorhanden ist.

Der Einfluß der Ionenstruktur nimmt, wie sich auf verschiedene Weise zeigen läßt, in der Reihe vom FH zum LiH ab. So erhielt HURLEY¹³ bei seinen I. c. c.-Berechnungen mit fünf Konfigurationen für die Ionenstruktur der einzelnen Hydride eine Besetzungszahl¹⁴, die von 0,510 beim FH auf 0,224 beim BH abnimmt.

Ein deutlicher Unterschied in der Korrelationsenergie zwischen Ion und Atom muß außer beim F auch beim O, N und Li auftreten, da bei diesen beim Übergang vom Atom zum negativen Ion, also durch den Einbau eines weiteren Elektrons, eine Bahn doppelt besetzt wird. Beim LiH spielt die Ionenkonfiguration eine kleine Rolle. Deshalb ist anzunehmen, daß beim LiH die bis jetzt berechneten Werte der Dissoziationsenergie gut sind, und daß eine Struktur $(Li^-)^*H^+$ keinen wesentlichen Einfluß mehr haben dürfte¹⁵. Dagegen ist beim OH und NH zu er-

¹³ A. C. HURLEY, Proc. Roy. Soc., Lond. A **248**, 119 [1958].

¹⁴ Als Besetzungszahlen bezeichnet er die Quadrate der Koeffizienten in der Gesamtfunktion mit nicht orthonormierter h -Funktion.

¹⁵ Allerdings darf beim LiH auch die Struktur Li^+H^- nicht vernachlässigt werden.

warten, daß man durch eine Struktur $(A^-)^*H^+$ einen erheblich genaueren Wert für die Dissoziationsenergie erhält, und daß die bis jetzt ohne Berücksichtigung der Korrelationsenergie berechneten Werte vom experimentellen Wert ähnlich stark abweichen wie beim HF. Dies wird auch durch frühere Rechnungen bestätigt: man findet in der Literatur^{1, 13} bei Berechnungen der Hydride mit Hilfe der Valenzstrukturmethode einschließlich Konfigurationswechselwirkung Werte für die Dissoziationsenergie, die beim OH und NH etwa 25% des experimentellen Wertes betragen, während man beim CH zwischen 44% und 69%, beim BH um 70% und beim LiH zwischen 64% und 88% des experimentellen Wertes erhielt.

5. HF als Neonkonfiguration

Die Berechnung der Potentialkurve des HF-Moleküls mit einer Funktion ψ wie in Abschnitt 1 ist sehr umfangreich. Betrachtet man das HF-Molekül als neonähnliches Molekül, d. h. also so, als ob alle 10 Elektronen beim Fluor-Kern sind und das Proton seinen Platz irgendwo in der Elektronenwolke hat, so entspricht dieses Bild gerade der Ionenkonfiguration F^-H^+ , die einen wesentlichen Beitrag bei der Beschreibung des Gesamt moleküls leistet. Daher kann man erwarten, daß die für eine solche Neonkonfiguration berechnete Potentialkurve, die man ohne großen Rechenaufwand erhält, beim HF eine gute Näherung darstellt. Ähnliche Berechnungen lieferten bei den neonähnlichen Molekülen CH_4 , NH_3 , CH_3^- ebenfalls gute Ergebnisse¹⁶.

Der einfachste Ansatz für die Neonkonfiguration ist die Funktion

$$\Phi_1 = |s s' x y z \cdot s s' x y z|.$$

Dieser Ansatz wird durch zwei weitere Funktionen

$$\Phi_2 = |s s' x y z^* \cdot s s' x y z^*| \quad \text{und}$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |s s' x y z^* \cdot s s' x y z| + |s s' x y z \cdot s s' x y z^*| \}$$

erweitert. Sie berücksichtigen eine Verschiebung der p-Elektronen zum H-Kern hin durch Hinzunahme der Funktion

$$\bar{z} = \sqrt{\frac{\gamma^5}{\pi}} r e^{-\gamma r} \cos \vartheta \quad (\gamma < j)$$

¹⁶ H. HARTMANN u. G. GLIEMANN, Z. Phys. Chem., N.F. **19**, 29 [1959].

mit etwas größerer Reichweite als die z -Funktion, wobei man zweckmäßigerweise wieder mit der zu orthogonalen Funktion $z^* = [z, \bar{z}]$ rechnet.

Die Gesamtfunktion lautet dann:

$$\Phi = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + c_3 \Phi_3.$$

Für den Parameter γ in der \bar{z} -Funktion werden die Werte 1,8; 2,0 und 2,25 gewählt.

Um die Potentialkurve zu erhalten, wird die Gesamtenergie für 15 verschiedene Kernabstände berechnet. Abb. 2 zeigt die so erhaltenen Potentialkurven; der Energiewert im Minimum der Kurve wurde jeweils als Energienullpunkt betrachtet.

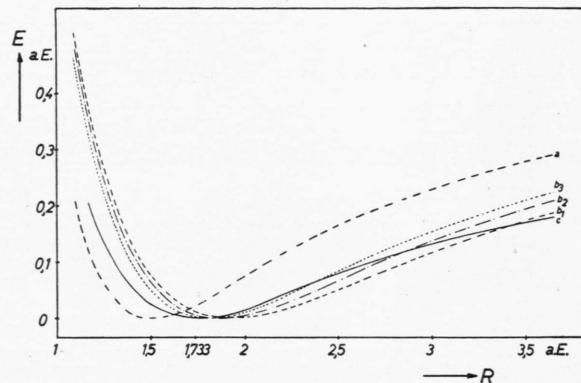


Abb. 2. Potentialkurve für HF. a: berechnet mit Φ_1 ; b₁: berechnet mit Φ , $\gamma = 1,8$ (a. E.)⁻¹; b₂: berechnet mit Φ , $\gamma = 2,0$ (a. E.)⁻¹; b₃: berechnet mit Φ , $\gamma = 2,25$ (a. E.)⁻¹; c: MORSE-Kurve.

Die Potentialkurve a erhält man bei einer Rechnung mit der Funktion Φ_1 allein; die Potentialkurven b₁, b₂, b₃ mit der Funktion Φ und den Parameterwerten $\gamma = 1,8; 2,0; 2,25$ in der \bar{z} -Funktion. Gleichzeitig ist die aus experimentell bestimmten Daten¹⁷ berechnete MORSE-Kurve c eingetragen.

Bei der Rechnung zeigt sich, daß zwar die Energiewerte der Potentialkurve erwartungsgemäß höher liegen als der Wert der Gesamtenergie der getrennten Atome (Energieminimum mit Φ_1 bei -99,140 a. E. gegenüber einer Gesamtenergie von -99,442 a. E. bei den getrennten Atomen), so daß man keine Aussage machen kann über die Größe der Bindungsenergie. Die Form der Potentialkurven stimmt aber mit der MORSE-Kurve gut überein.

Die Potentialkurve a, die man durch die unveränderte Konfiguration F^-H^+ erhält, verläuft zu steil;

¹⁷ D. STEELE, E. LIPPINCOTT u. J. VANDERSLICE, Rev. Mod. Phys. **34**, 239 [1962].

ihr Minimum liegt bei einem zu kleinen Kernabstand ($R_0 = 1,5$ a. E.). Dies ist zu erwarten, da in diesem Fall die gesamte Elektronenwolke kugelsymmetrisch um den F-Kern sitzt, und man das Proton – anschaulich gesehen – näher an den F-Kern heranschieben kann, bis der Gleichgewichtsabstand erreicht wird, als wenn die Elektronendichte in Richtung F-Kern – Proton größer ist. Letzteres ist im Ansatz Φ durch den Zusatz Φ_2 , Φ_3 berücksichtigt; daher stimmen die Potentialkurven b_1 , b_2 und b_3 mit der MORSE-Kurve bedeutend besser überein.

Aus der Form der Potentialkurve lassen sich die verschiedenen spektroskopischen Daten bestimmen. Beschreibt man die Potentialkurve durch ein Polynom:

$$E(R - R_0) = a_0 + a_1(R - R_0) + a_2(R - R_0)^2 + a_3(R - R_0)^3 + \dots,$$

(R : Abstand F-Kern – Proton, R_0 : Gleichgewichtsabstand, E : Energie)
so erhält man aus dessen Koeffizienten folgende

Größen:

Kraftkonstante $k = 3,1135 \cdot 10^6 a_2$ in dyn/cm

Schwingungsfrequenz

$$\omega_0 = \left(\frac{k}{\mu_A \cdot 5,8883 \cdot 10^{-2}} \right)^{1/2} \text{ in cm}^{-1}$$

(μ_A ist die reduzierte Masse in Atomgewichtseinheiten)

Anharmonizitätskonstante

$$\omega_0 x_0 = 3,1538 \cdot 10^{17} \frac{a_3^2}{\omega_0^4 \cdot \mu_A^3} \text{ in cm}^{-1}$$

Rotationskonstante $B_0 = 16,856 \frac{1}{\mu_A \cdot R_0^2} \text{ in cm}^{-1}$ (R_0 in Å).

Zur Berechnung dieser Daten aus den Polynomkoeffizienten wurde jeweils durch die drei bzw. vier tiefsten Punkte der Potentialkurve eine Kurve 2. bzw. 3. Grades gelegt; außerdem wurden Polynome höheren Grades mit dem GAUSSschen Ausgleichsverfahren durch mehrere Punkte berechnet und dann die Mittelwerte der entsprechenden Koeffizienten gebildet. Die Ergebnisse zeigt Tab. 1.

		R_0 in a. E.	k 10^5 dyn/cm	ω_0 cm^{-1}	$\omega_0 x_0$ cm^{-1}	B_0 cm^{-1}
exp.		1,7328	9,65	4137	88,7	20,95
b_1 $\gamma = 1,8$	Polynom-Grad 2		8,67	3940		
	3		8,15	3820		
	höher	1,92	8,5	3900	117	17,17
b_2 $\gamma = 2,0$	2		8,56	3910		
	3		10,15	4260		
	höher	1,86	10,1	4246	144	18,36
b_3 $\gamma = 2,25$	2		11,36	4500		
	3		11,23	4480		
	höher	1,81	11,0	4435	167	19,4
a	3		18,27	5715		
	höher	1,5	19	5830	276	28,2
MORSE	2		8,98	4007		
	3		9,83	4192		
	höher	1,733	10,2	4270	106	21,1
FRAGA RANSIL	1 Det. C. I.	1,8	10,6	4337	305	19,45
		1,742	14,38	5050	160,7	20,73
KARO ALLEN	1 Det.	2	11,95	4620		15,35
		3	9,62	4145	(38,4)	16,05
	C. I. (7)	2	11,48	4525		14,61
		3	8,064	3795	(55)	15,07

Tab. 1.

N	$s\bar{s}$	0,233337	$\bar{s}h$	0,37212	W	zz	sh	0,06784	W	sx	xh	0,01231	
	sh	0,055318	$x\bar{x}$	0,21704		zz	$\bar{s}h$	0,37583		sz	$s\bar{z}$	0,00291	
	$\bar{s}h$	0,479862	$z\bar{z}$	0,29325		zz	$z\bar{z}$	0,34670		sz	sh	0,00119	
	zh	0,306408	zh	0,38046		zz	zh	0,23101		sz	$\bar{s}z$	0,04498	
	$z\bar{z}$	0,449643	$\bar{z}h$	0,48969		zz	$\bar{z}h$	0,25180		sz	$\bar{s}z$	0,01024	
	$\bar{z}h$	0,544554	W ss , $\bar{s}s$ 5,40663			$z\bar{z}$	$\bar{s}s$	0,09320		sz	$\bar{s}h$	0,00606	
K	ss	37,41644	$\bar{s}s$	0,92822	W	$z\bar{z}$	sh	0,02211	W	sz	zh	0,01543	
	$\bar{s}s$	1,08809	zz	1,00008		$z\bar{z}$	$\bar{s}h$	0,19230		sz	$\bar{z}h$	0,00723	
	zz	3,26427	$\bar{z}z$	0,31313		$z\bar{z}$	$z\bar{z}$	0,17616		$s\bar{z}$	sh	0,00012	
	$\bar{z}z$	0,320	hh	0,625		$z\bar{z}$	zh	0,12197		$s\bar{z}$	$\bar{s}z$	0,00524	
	hh	0,5	W ss , $\bar{s}s$ 1,26877			$z\bar{z}$	$\bar{z}h$	0,18782		$s\bar{z}$	$\bar{s}z$	0,00125	
	$\bar{s}s$	-1,19105	ss	1,26877		hh	ss	0,12236		$s\bar{z}$	$\bar{s}h$	0,00075	
	sh	0,00530	ss	0,39994		hh	sz	0,01000	W	sh	$\bar{s}z$	0,00231	
	$\bar{s}h$	0,13219	ss	0,52697		hh	$\bar{s}z$	0,00133		sh	$\bar{s}z$	0,00056	
	$z\bar{z}$	0,45955	$\bar{s}s$	0,92822		hh	sh	0,02965		sh	$\bar{s}h$	0,02474	
	zh	0,22725	$\bar{s}s$	0,38915		hh	$\bar{s}z$	0,10352		sh	zz	0,02060	
	$\bar{z}h$	0,21741	$\bar{s}s$	0,50073		hh	$\bar{z}z$	0,05466		sh	zh	0,01402	
V	ss	8,65060	xx	0,89229		hh	zh	0,27519		sh	$\bar{s}z$	0,0137	
	$\bar{s}s$	1,27755	xx	0,38148		hh	$\bar{z}z$	0,22574		sh	$\bar{s}z$	0,00925	
	zz	1,27755	xx	0,48741		hh	zh	0,23568		sh	$\bar{s}z$	0,06757	
	$\bar{z}z$	0,4	zz	0,40448		hh	$\bar{z}h$	0,35531		sh	$\bar{s}h$	0,04408	
	hh	0,52781	zz	0,52738		ss	ss	0,13982		sh	zh	0,09543	
	$\bar{s}s$	0,87157	zz	0,42703		ss	sz	0,02966		sh	$\bar{s}h$	0,03894	
	sh	0,23988	W ss , $\bar{s}s$ 0,77044			ss	$\bar{s}z$	0,00029		$s\bar{z}$	sh	0,01850	
	$\bar{s}h$	0,45384	ss	0,19537		ss	sh	0,00834		$s\bar{z}$	zh	0,03781	
	$z\bar{z}$	0,37715	ss	0,45134		ss	$\bar{s}z$	0,20516		$s\bar{z}$	$\bar{s}h$	0,03561	
	zh	0,24020	ss	0,37645		ss	zh	0,02723		sh	$z\bar{z}$	0,14079	
V'	$\bar{z}h$	0,24479	ss	0,23994		ss	$\bar{z}h$	0,16811		sh	zh	0,12081	
	ss	0,57710	ss	0,24477		ss	$z\bar{z}$	0,05390		sh	$\bar{s}h$	0,138	
	$\bar{s}s$	0,57248	W $\bar{s}s$, $s\bar{s}$ 0,28547			ss	zh	0,00715		xx	$x\bar{z}$	0,01717	
	xx	0,53335	$\bar{s}s$	0,06767		ss	$\bar{z}z$	0,13275		xx	xh	0,00968	
	zz	0,65073	$\bar{s}s$	0,36863		ss	zh	0,11612		xx	$\bar{x}z$	0,01150	
	$\bar{x}\bar{x}$	0,330	$\bar{s}s$	0,32380		ss	$\bar{z}h$	0,1860		xx	$\bar{x}h$	0,00649	
	$\bar{z}\bar{z}$	0,434	$\bar{s}s$	0,21329		ss	zh	0,02826		$x\bar{z}$	xh	0,00416	
V'	hh	1	$\bar{s}s$	0,23862		ss	$\bar{z}z$	0,13275		$x\bar{x}$	$z\bar{z}$	0,11844	
	$\bar{s}s$	0,13466	W xx , $s\bar{s}$ 0,28547			ss	sh	0,10289		$x\bar{x}$	zh	0,07851	
	sz	0,01601	xx	0,06758		ss	$\bar{s}z$	0,08676		zz	zh	0,09054	
	$\bar{s}z$	0,00206	xx	0,36503		ss	zh	0,05554		zz	$\bar{z}h$	0,10993	
	sh	0,03295	xx	0,31235		ss	$\bar{z}h$	0,05706		zh	$\bar{z}h$	0,125	
	$\bar{s}z$	0,17990	xx	0,20443		ss	zh	0,03394		$x\bar{x}$	$z\bar{z}$	0,11956	
	$\bar{s}z$	0,09739	xx	0,23203		ss	$\bar{s}h$	0,08676		$x\bar{x}$	zh	0,08112	

$$x' = 1,02839 \bar{s} - 0,23996 s.$$

$$x' = 1,11956 \bar{x} - 0,50340 x; y' = 1,46639 h - 0,08112 s - 0,70418 s' - 0,44931 z - 0,66782 z'.$$

Tab. 2.

Die erste Zeile enthält die experimentellen Werte; die nächsten Zeilen die aus den Potentialkurven b_1 , b_2 , b_3 und a durch Polynomnäherung 2., 3. und höheren Grades erhaltenen Daten. In der sechsten

Zeile sind zum Vergleich die nach der gleichen Methode aus der MORSE-Kurve erhaltenen Werte eingetragen. Die beiden letzten Zeilen enthalten die Daten, die durch frühere Potentialkurvenberechnungen er-

halten wurden. FRAGA und RANSIL¹⁸ führten die Rechnung mit „best limited LCAO-MO“ bei einer Konfiguration und bei mehreren Konfigurationen (C. I.) durch und bestimmten dann die in der Tabelle angegebenen Werte. KARO und ALLEN¹⁹ benutzten in ihrer SCF-LCAO-MO-Rechnung HARTREE-FOCK-Basisfunktionen und bestimmten die Energie für 5 Kernabstände mit einem einfachen Determinantenansatz und mit Konfigurationswechselwirkung von 7 Konfigurationen. Die in der Tabelle angegebenen Daten wurden wie bei den Kurven a und b durch Polynomnäherung (2. und 3. Grades) bestimmt. (Die $\omega_0 x_0$ -Werte wurden in Klammern gesetzt, da sie lediglich durch das Polynom 3. Grades berechnet wurden und deshalb sehr ungenau sein dürften.)

Man sieht, daß sich die Daten, die man aus den Kurven b_1 , b_2 und b_3 erhält, nicht erheblich unterscheiden. Den besten Wert für k und ω_0 erhält man aus der Kurve mit $\gamma = 2$; den für R_0 und für B_0 mit $\gamma = 2,25$. Die Werte für $\omega_0 x_0$ liegen durchweg zu hoch²⁰; dennoch sind sie genauer als die von FRAGA und RANSIL angegebenen.

Die hier erhaltenen Daten liegen alle – mit Ausnahme derer, die nur mit einer Konfiguration erhalten werden – in der Größenordnung der Werte, die durch komplizierte Rechnungen^{18, 19} gewonnen wurden, und sind in verhältnismäßig guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

6. Anhang

In der in Tab. 2 gegebenen Übersicht sind die numerischen Werte der Integrale, die bei der Energieberechnung mit den Funktionen ψ_I , ψ_{II} , ψ_{III} und ψ_V auftreten, zusammengestellt. Mit N werden die Normierungsintegrale bezeichnet, mit K die Integrale der kinetischen Energie, mit V bzw. V' die Integrale der potentiellen Energie (Zentrum: Fluor- bzw. Wasserkern) und mit W die Wechselwirkungsintegrale. Alle Werte gelten für die unveränderten Funktionen x , y , z , h , \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} , s , s' . Die Werte für die orthonormierten Funktionen s' , x' , y' , z' und h' können aus den hier angegebenen Werten mit Hilfe des am Schluß der Übersicht angegebenen numerischen Zusammenhangs zwischen den entsprechenden Funktionen berechnet werden.

Herrn Professor Dr. B. KOCKEL danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die stete Förderung.

¹⁸ S. FRAGA u. B. J. RANSIL, J. Chem. Phys. **35**, 669 [1961].

¹⁹ A. M. KARO u. L. C. ALLEN, J. Chem. Phys. **31**, 968 [1959].

²⁰ Für sie scheint außerdem die Auswahl der verwendeten Polynome ungünstig zu sein, da sich auch bei der Morsekurve der experimentelle Wert von $\omega_0 x_0$ nicht ergibt.