

# Zustandsfunktionen und Elektronenaffinitäten einfach negativer Ionen

Von N. GRÜN

Institut für Theoretische Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen  
(Z. Naturforschg. 19 a, 358—363 [1964]; eingegangen am 7. Dezember 1963)

In dieser Arbeit wird versucht, für die einfach negativen Ionen  $\text{Li}^-$  bis  $\text{F}^-$  Näherungsfunktionen für die Grundterme anzugeben. Mit Hilfe des Variationsverfahrens wurden die in ihnen enthaltenen Parameter und die Elektronenaffinität bestimmt.

Direkte theoretische Rechnungen für negative Ionen existieren nur wenige. Mit wellenmechanischen Variationsmethoden wurden bisher  $\text{H}^-$  und  $\text{Li}^-$  behandelt<sup>1-3</sup>. Naturgemäß existieren die meisten und auch genauesten Arbeiten von dem einfachsten negativen Ion  $\text{H}^-$ . Wie das Ergebnis von der Zahl der zu variierenden Parameter abhängt, zeigt folgende Zusammenstellung:

|              |       |       |      |       |       |
|--------------|-------|-------|------|-------|-------|
| $n =$        | 1     | 3     | 6    | 11    | 24    |
| $\Delta E =$ | -0,75 | 0,688 | 0,72 | 0,749 | 0,754 |

( $n$ : Parameterzahl,  $\Delta E$ : Elektronenaffinität in eV).

Mit der Parameterzahl wächst die Rechenarbeit stark an. Bei Atomen oder Ionen mit drei oder mehr Elektronen ist die Zahl der Parameter stark zu beschränken, damit das Ergebnis zu dem geleisteten Arbeitsaufwand noch in einem vernünftigen Verhältnis steht.

Für die neutralen Atome Li bis Neon wählte KOCKEL<sup>3</sup> einen Ansatz mit zwei zu variierenden Parametern. Die Gesamtfunktion wurde aus Eielektronenfunktionen aufgebaut, die sich für die einzelnen Elektronen folgendermaßen darstellen (ohne Normierungs- und Orthogonalisierungsfaktoren):

$$\begin{array}{ccc} 1s & 2s & 2p \\ e^{-kr} & r e^{kar}, e^{-kr} & r \cdot e^{-kar} Y_1^m(\vartheta, \varphi) \end{array}$$

Linearkombination

Die Abweichung der Ergebnisse von den Resultaten in entsprechenden früheren Arbeiten von MORSE, YOUNG und HAURWITZ<sup>4</sup>, DUNCANSON und COULSON<sup>5</sup> sowie TUBIS<sup>6</sup>, die Ansätze mit vier Parametern machten, sind minimal. Ein Versuch, mit denselben zwei

Parametern für einfach negative Ionen auszukommen, schlug fehl. In der Arbeit von KOCKEL<sup>3</sup> wurde gezeigt, daß der Einbau des zusätzlichen Elektrons „weiter draußen“ — was sich in der Einführung eines neuen Parameters auswirkt — die Existenz von  $\text{Li}^-$  liefert. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, genügt die Einführung dieses dritten Parameters, um die Existenz der Ionen  $\text{Li}^-$ ,  $\text{C}^-$ ,  $\text{O}^-$  und  $\text{F}^-$  zu belegen. Für  $\text{Be}^-$ ,  $\text{B}^-$  und  $\text{N}^-$  ergab sich mit den verwendeten Funktionen keine eindeutige Aussage.

## A. Die Eielektronenfunktionen

Als Eielektronenfunktionen wurden gewählt:

1. Für ein 1s-Elektron:

$$\sqrt{k^3/\pi} e^{-kr} \quad (\text{Abkürzung } s).$$

2. Für ein 2s-Elektron:

$$(\sqrt{1-A^2})^{-1} (\bar{s} - A s) \quad (\text{Abkürzung } s')$$

mit  $s = \sqrt{k^5 \alpha^5 / (3\pi)} r e^{-kar}$  und  $A = (s, \bar{s})$ <sup>7</sup>.

3. Für die 2p-Elektronen des neutralen Atoms:

$$\begin{aligned} &\sqrt{k^5 \alpha^5 / \pi} \cdot r e^{-kar} \sin \vartheta \cos \varphi \quad (\text{Abkürzung } x), \\ &\sqrt{k^5 \alpha^5 / \pi} \cdot r e^{-kar} \sin \vartheta \sin \varphi \quad (\text{Abkürzung } y), \\ &\sqrt{k^5 \alpha^5 / \pi} \cdot r e^{-kar} \cos \vartheta \quad (\text{Abkürzung } z). \end{aligned}$$

4. Das zusätzliche Elektron wurde ebenfalls als 2p-Elektron angesetzt, und dementsprechend lauten die Funktionen:

$$\begin{aligned} &\sqrt{k^5 \beta^5 / \pi} \cdot r e^{-k\beta r} \sin \vartheta \cos \varphi \quad (\text{Abkürzung } \bar{x}), \\ &\sqrt{k^5 \beta^5 / \pi} \cdot r e^{-k\beta r} \sin \vartheta \sin \varphi \quad (\text{Abkürzung } \bar{y}), \\ &\sqrt{k^5 \beta^5 / \pi} \cdot r e^{-k\beta r} \cos \vartheta \quad (\text{Abkürzung } \bar{z}). \end{aligned}$$

<sup>1</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen 1950, 1. Bd., 1. Teil, S. 213.

<sup>2</sup> E. H. HILLERAS, Phys. Rev. **103**, 829 [1956].

<sup>3</sup> B. KOCKEL, Z. Naturforschg. **16 a**, 1021 [1961].

<sup>4</sup> P. M. MORSE, L. A. YOUNG u. E. S. HAURWITZ, Phys. Rev. **48**, 948 [1935].

<sup>5</sup> W. E. DUNCANSON u. C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc., Edinburgh **62**, 37 [1942].

<sup>6</sup> A. TUBIS, Phys. Rev. **102**, 1049 [1956].

<sup>7</sup> ( $a, b$ ) bedeutet wie üblich  $\int a b \, d\tau$ .



Um zu  $x, y, z$  orthogonale Funktionen zu erhalten, wurde

$$x' = \frac{\bar{x} - N x}{\sqrt{1 - N^2}}, \quad y' = \frac{\bar{y} - N y}{\sqrt{1 - N^2}} \quad \text{und} \quad z' = \frac{\bar{z} - N z}{\sqrt{1 - N^2}}$$

mit  $N = (z, \bar{z})$  eingeführt.

Das bisherige gilt nicht für  $\text{Li}^-$ . Hier besteht die Möglichkeit, das zusätzliche Elektron als  $s_3$ -Elektron anzusetzen.

## B. Die Auswahl der Terme und die Gesamtfunktion

Die Elektronenaffinität ist definiert als die Energiedifferenz zwischen der Energie  $E_0$  im Grundzustand des neutralen Atoms und der Energie  $E_1$  im tiefsten Term des (einfach) negativ geladenen Ions:  $E = E_0 - E_1$ . Für die neutralen Atome sind die Terme für den Grundzustand alle bekannt und den einschlägigen Tabellen zu entnehmen. Notfalls können sie leicht aus der Elektronenkonfiguration bestimmt werden. Bei negativen Ionen liegt der Fall nicht ganz so einfach, denn die Ionen werden in ihrem Aufbau nicht den Atomen gleicher Elektronenzahl gleichen, was durch die Hinzunahme eines neuen Parameters für das zusätzliche Elektron schon ausgedrückt wird. Trotzdem erwies es sich am günstigsten, für den Grundzustand des negativen Ions denselben Term zu nehmen, wie für den Grundzustand des im Periodensystem folgenden neutralen Atoms. Dementsprechend wurden für die einzelnen Ionen folgende Terme gewählt:

$\text{Li}^-$ :  $^1\text{S}$ ;  $\text{Be}^-$ :  $^2\text{P}$ ;  $\text{B}^-$ :  $^3\text{P}$ ;  $\text{C}^-$ :  $^4\text{S}$ ;  $\text{N}^-$ :  $^3\text{P}$ ;  
 $\text{O}^-$ :  $^2\text{P}$ ;  $\text{F}^-$ :  $^1\text{S}$ .

Die Gesamtzustandsfunktion wurde als SLATER-Determinante bzw. als Linearkombination von SLATER-Determinanten angesetzt. Wenn man eine Determinante durch Hinschreiben einer Zeile andeutet und die Einelektronenfunktionen zum Spin  $\frac{1}{2}\hbar$  durch einen Punkt von denen zum Spin  $-\frac{1}{2}\hbar$  trennt, so ergibt sich mit den oben eingeführten Abkürzungen im einzelnen:

1. Das negative Ion  $\text{F}^-$  (Term  $^1\text{S}$ ). — Für  $\text{F}^-$  wurde die Zustandsfunktion als

$$\psi = |xyz \cdot x\bar{y}\bar{z}| + |xyz \cdot x\bar{y}z| + |xyz \cdot \bar{x}y\bar{z}| + |xyz \cdot \bar{x}yz| + |x\bar{y}\bar{z} \cdot xyz| + |x\bar{y}z \cdot xyz| + |\bar{x}y\bar{z} \cdot xyz|$$

gewählt, also mit jeweils einer zu den p-Funktionen nicht orthogonalen  $\bar{p}$ -Funktion. In jeder SLATER-

Determinante sind hier wie in den folgenden Fällen die 1s- und 2s-Funktionen nicht mit hingeschrieben worden. Obige Formel meint also:

$$\psi = |ss'xyz \cdot ss'x\bar{y}\bar{z}| + \text{ usw.}$$

2. Das  $\text{O}^-$ -Ion (Term  $^2\text{P}$ ). — Für dieses Ion wurde ausführlicher gerechnet, indem von folgenden vier Funktionen ausgegangen wurde:

$$\psi_1 = |xyz \cdot yz| \quad (\text{also eine Determinante ohne } \bar{p}\text{-Funktion});$$

$$\psi_2, \psi_3, \psi_4 \quad \text{gemäß Tab. 1.}$$

| SLATER-Determinante<br>zu $^2\text{P}$ | $\psi_2$<br>(aus $^3\text{P}$ ) | $\psi_3$<br>(aus $^1\text{D}$ ) | $\psi_4$<br>(aus $^1\text{S}$ ) |
|--|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| $ xyz' \cdot yz $                      | 1                               | 3                               |                                 |
| $ xy'z \cdot yz $                      | 1                               | 3                               |                                 |
| $ x'y z \cdot yz $                     |                                 | 4                               | 1                               |
| $ xyz \cdot yz' $                      | 2                               |                                 |                                 |
| $ xyz \cdot y'z $                      | 2                               |                                 |                                 |
| $ xx'z \cdot xz $                      |                                 | 2                               | -1                              |
| $ xx'y \cdot xy $                      |                                 | 2                               | -1                              |
| $ yy'z \cdot xz $                      | -1                              | 3                               |                                 |
| $ yzz' \cdot xy $                      | -1                              | 3                               |                                 |
| Normierungsfaktor:                     | $\frac{1}{\sqrt{12}}$           | $\frac{1}{\sqrt{60}}$           | $\frac{1}{\sqrt{3}}$            |

Tab. 1. Die Funktionen  $\psi_2, \psi_3$  und  $\psi_4$  zum Term  $^2\text{P}$  von  $\text{O}^-$ .

Sie entstehen, wenn man von den  $^3\text{P}$ -,  $^1\text{D}$ - und  $^1\text{S}$ -Zuständen des neutralen Sauerstoffs ausgehend durch Hinzunahme eines  $p'$ -Elektrons (orthogonal zu  $p$ ) einen  $^2\text{P}$ -Zustand des Ions aufbaut. Berechnet wurden dann die drei Linearkombinationen:

$$\text{a) } \psi_I = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \quad \text{mit festen Koeffizienten}$$

$$c_1 = \sqrt{3} N / \sqrt{1 + 2 N^2}, \quad c_2 = \sqrt{(1 - N^2) / (1 + 2 N^2)}.$$

Diese Funktion ist gleich der Funktion  $\psi_2$  der Tab. 1, wenn man dort  $p'$  durch die nicht orthogonalisierten  $\bar{p}$  ersetzt.

$$\text{b) } \psi_{II} = a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2,$$

$$\text{c) } \psi_{III} = a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2 + a_3 \psi_3 + a_4 \psi_4$$

mit variablen Koeffizienten.

3. Für das  $\text{N}^-$ -Ion wurde die  $^3\text{P}$ -Funktion

$$\psi = a_1 |xyz \cdot y| + \frac{a_2}{\sqrt{12}} (3 |xyz \cdot y'| + |xyy' \cdot z| + |xy'z \cdot y| - |yy'z \cdot x|)$$

untersucht mit variablen Koeffizienten  $a_1$  und  $a_2$ . Die Energiewerte ergaben sich stets größer als die

Energie des neutralen N im Grundzustand, so daß also nicht geschlossen werden kann, ob das N<sup>-</sup>-Ion existiert oder nicht existiert.

4. Für das C<sup>-</sup>-Ion wurden <sup>4</sup>S-Funktionen gebildet. Alle p- und  $\bar{p}$ -Elektronen haben den gleichen Spin.

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (|xy\bar{z}| + |x\bar{y}z| + |\bar{x}yz|) \quad (\bar{x} \text{ nicht orthogonal zu } x),$$

$$\psi_2 = a_1 |xyz| + a_2 \frac{1}{\sqrt{3}} (|xyz'| + |xy'z| + |x'yz|) \quad (x' \text{ orthogonal zu } x; a_1, a_2 \text{ variabel}).$$

5. Für das B<sup>-</sup>-Ion wurden die beiden <sup>3</sup>P-Funktionen

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|x\bar{z}| + |\bar{x}z|) \quad (\bar{x} \text{ nicht orthogonal zu } x),$$

$$\psi_2 = a_1 |xz| + a_2 \frac{1}{\sqrt{2}} (|xz'| + |x'z|) \quad (x' \text{ orthogonal zu } x; a_1, a_2 \text{ variabel})$$

untersucht.

Die Energie ergab sich stets größer als die Energie des neutralen B im Grundzustand, so daß auch hier nicht auf die Existenz des B<sup>-</sup>-Ions geschlossen werden konnte.

6. Für das Be<sup>-</sup>-Ion wurden die <sup>2</sup>P-Zustände

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|ss'x \cdot ss'| + |ss'\bar{x} \cdot ss'|)$$

( $\bar{x}$  nicht orthogonal zu  $x$ ; die  $s$ -Funktionen wurden der Klarheit halber hier mit hingeschrieben),

$$\psi_2 = a_1 |ss'x \cdot ss'| + a_2 |ss'\bar{x} \cdot ss'| \quad (x' \text{ orthogonal zu } x)$$

angesetzt. Auch hier war keine Aussage möglich, da die errechneten Energiewerte wieder stets größer waren als die Energie im Grundzustand des neutralen Be.

7. Für das Li<sup>-</sup>-Ion wurde eine dritte  $s$ -Funktion  $s_3$  verwendet und die Ansätze

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|ss' \cdot ss_3| + |ss_3 \cdot ss'|) \quad (s_3 \text{ nicht orthogonal zu } s'),$$

$$\psi_2 = a_1 |ss' \cdot ss'| + a_2 \frac{1}{\sqrt{2}} (|ss' \cdot ss_3'| + |ss_3' \cdot ss'|) \quad (s_3' \text{ orthogonal zu } s'; a_1, a_2 \text{ variabel})$$

gewählt.

### C. Rechnung und Ergebnisse

Mit den angegebenen Funktionen wurde der Erwartungswert der Energie  $E = (\psi, H\psi)$  gebildet. Die dabei auftretenden Integrale sind alle einfach zu berechnen. Die Energie hängt von den Parametern  $k$ ,  $\alpha$  und  $\beta$ , aber trotzdem in recht komplizierter Weise, ab. Die Gleichungen zur Minimalisierung der Energie  $\partial E / \partial k = 0$ ,  $\partial E / \partial \alpha = 0$  und  $\partial E / \partial \beta = 0$  sind daher praktisch nicht nach  $k$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  auflösbar. Nur bei einfachsten Ansätzen (bei der Zustandsfunktion zu F<sup>-</sup>, bei Ansatz  $\psi_1$  von O<sup>-</sup> und bei den Ansätzen  $\psi_1$  der anderen Ionen) nimmt  $E$  in bezug auf die Abhängigkeit von dem Parameter  $k$  die einfache Form an:  $E = k^2 f_1(\alpha, \beta) + k f_2(\alpha, \beta)$ . Hier kann man leicht das optimale  $k$  bestimmen. Es wurde folgendermaßen vorgegangen: Der Parameter  $\alpha$  wurde aus den Berechnungen<sup>3</sup> für neutrale Atome entnommen, auf drei Stellen abgerundet und festgehalten. Das Abrunden hat, wie sich zeigte, keinen Einfluß auf den mit vier Stellen nach dem Komma angegebenen Energiewert für neutrale Atome. Die Berechtigung für diese Wahl von  $\alpha$  liegt darin, daß ein „weit draußen“ eingebautes Elektron „die Dichteverteilung“ der schon vorhandenen Elektronen kaum beeinflusst. (Nur bei Li<sup>-</sup>

|                 | Funktion<br>bzw.<br>Ansatz | Term           | $k$    | $\alpha$ | $\beta$ | $k\alpha$ | $k\beta$ | $-E$    | $\Delta E$ | $-E_0$                           |
|-----------------|----------------------------|----------------|--------|----------|---------|-----------|----------|---------|------------|----------------------------------|
| Li <sup>-</sup> | $\psi_1$                   | <sup>1</sup> S | 2,6866 | 0,2448   | 0,0932  | 0,6577    | 0,2504   | 7,4212  | 0,0033     | 7,4179<br>(zu $\alpha = 0,237$ ) |
| C <sup>-</sup>  | $\psi_2$                   | <sup>4</sup> S | 2,6855 | 0,245    | 0,0873  | 0,6579    | 0,2344   | 7,4213  | 0,0034     | 37,6218                          |
|                 | $\psi_1$                   |                | 5,6752 | 0,281    | 0,1072  | 1,5947    | 0,6084   | 37,6573 | 0,0355     |                                  |
| O <sup>-</sup>  | $\psi_2$                   | <sup>2</sup> P | 5,6701 | 0,281    | 0,0987  | 1,5933    | 0,5596   | 37,6589 | 0,0371     | 74,5406                          |
|                 | a)                         |                | 7,6623 | 0,292    | 0,0896  | 2,2374    | 0,6865   | 74,5406 | 0,0004     |                                  |
|                 | b)                         |                | 7,6557 | 0,292    | 0,0813  | 2,235     | 0,6224   | 74,5445 | 0,0043     |                                  |
| F <sup>-</sup>  | c)                         | <sup>1</sup> S | 7,6613 | 0,292    | 0,0817  | 2,2371    | 0,6259   | 74,5583 | 0,0181     | 98,9420                          |
|                 |                            |                | 8,6805 | 0,295    | 0,0923  | 2,5607    | 0,8014   | 99,1027 | 0,1607     |                                  |

Tab. 2. Zusammenfassung der Ergebnisse.  $E$ ,  $\Delta E$ ,  $E_0$  in DRy.

wurde eine Ausnahme gemacht und auch  $\alpha$  variiert.) Der Parameter  $\beta$  (und für die komplizierten Ansätze auch  $k$ ) wurde numerisch variiert, d. h. der Energiewert  $E$  wurde für verschiedene Werte von  $\beta$  berechnet, bis sich ein Minimum für  $E$  ergab. Zur genaueren Ermittlung der optimalen Parameter  $k$  und  $\beta$  und der Energiewerte  $E$  wurde bei Vorliegen eines Minimums quadratisch interpoliert. Die Rechnungen lieferten die Existenz von  $\text{Li}^-$ ,  $\text{C}^-$ ,  $\text{O}^-$  und  $\text{F}^-$ . Die Ergebnisse sind in Tab. 2 enthalten.

In Tab. 3 sind mit  $r_p$  und  $r_{\bar{p}}$  die Abstände vom Kern eingetragen, in denen die p- bzw. die  $\bar{p}$ -Funktionen das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben.

|               | $\text{Li}^-(\psi_2)$ | $\text{C}^-(\psi_2)$ | $\text{O}^-(\psi_{III})$ | $\text{F}^-$ |
|---------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|--------------|
| $r_p$         | 1,520                 | 0,6276               | 0,4470                   | 0,3905       |
| $r_{\bar{p}}$ | 4,266                 | 1,787                | 1,598                    | 1,248        |

Tab. 3.  $r_p = \frac{1}{k\alpha}$ ,  $r_{\bar{p}} = \frac{1}{k\beta}$ ;  $r_p$ ,  $r_{\bar{p}}$  in at. Einh.

## D. Diskussion; die experimentellen Ergebnisse

### a) Stabilität negativer Ionen

Für das Extradielektron des einfach negativen Ions ist die einzige Quelle der Bindung die COULOMB-Anziehung des Kerns. Die Bindungsverhältnisse für das zusätzliche Elektron sind deshalb ungünstig, weil die anderen Elektronen das Kernfeld schon fast vollständig abschirmen. Sind bei dem neutralen Atom die inneren Schalen besetzt, so wäre das zusätzliche Elektron nach dem PAULI-Prinzip gezwungen, einen Platz auf einer äußeren Schale einzunehmen. Auf Grund der relativ kurzen Reichweite der bindungsbedingenden COULOMB-Kraft des Kerns wird es nicht zur Bildung eines negativen Ions kommen. Dieser Fall liegt bei den Edelgasen vor. Daher tritt z. B.  $\text{He}^-$  nicht auf. Ähnlich ist die Lage bei abgeschlossenen Untergruppen. Es ist daher unwahrscheinlich, bei  $\text{Be}^- (1s)^2(2s)^2$  eine Bindung zu erhalten. Bei den neutralen Atomen sind diejenigen mit abgeschlossenen Schalen in bezug auf die Ionisierung am stabilsten. Die Halogene besitzen die Möglichkeit, durch Aufnahme eines Elektrons eine Edelgaskonfiguration zu bilden. Es ist also zu erwarten, daß Fluor eine verhältnismäßig große Elektronenaffinität besitzt. Ermöglicht es das zusätzliche Elektron, eine abgeschlossene Untergruppe zu bilden, so sind diese Ionen ebenfalls wahrscheinlich (z. B.  $\text{Li}^-$ ).

Bei den neutralen Atomen sind die Terme mit der größten Multiplizität am tiefsten, d. h. der gesamte Energieinhalt des Gebildes ist größer bei Parallelstellung der Spins. Von den übrigen negativen Ionen werden daher diejenigen stabil sein, bei denen das zusätzliche Elektron nicht gezwungen ist, einen schon vorhandenen Spin abzusättigen ( $\text{C}^-$ ) oder wo der Anteil an schon gepaarten Spins groß ist. Bei N ( $4S$ ) konnten die Spins der vorhandenen 2p-Elektronen sich parallel einstellen. N wird daher schwerlich ein Elektron anlagern. Bei  $\text{O}^-$  war schon ein Spin abgesättigt und seine Bildung ist deshalb wahrscheinlicher.  $\text{B}^-$  ist nach obigem auch zu erwarten. Das konnte durch diese Arbeit aber nicht belegt werden. Der Einfluß der vorhandenen Elektronen macht sich unter anderem darin bemerkbar, daß eine „radiale Korrelation“ auftritt. Das zusätzliche Elektron ist in bezug auf die Verteilung seiner Aufenthaltswahrscheinlichkeit den anderen, innerhalb derselben Gruppe (2p-Elektronen) schon vorhandenen, nicht völlig gleichberechtigt. Wie der Vergleich von  $r_p$  und  $r_{\bar{p}}$  in Tab. 3 zeigt, wird das Elektron weiter außen angelagert.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Bildung der Ionen  $\text{Li}^-$ ,  $\text{B}^-$ ,  $\text{C}^-$ ,  $\text{O}^-$  und  $\text{F}^-$  wahrscheinlich ist, während  $\text{He}^-$ ,  $\text{Be}^-$  und eventuell  $\text{N}^-$  nicht auftreten sollten. Diese Aussage stimmt bis auf  $\text{B}^-$  mit den Resultaten der durchgeführten Rechnungen überein<sup>8</sup>.

### b) Experimentelle Ergebnisse

Im Massenspektrographen konnten die Ionen  $\text{H}^-$ ,  $\text{Li}^-$ ,  $\text{B}^-$ ,  $\text{C}^-$ ,  $\text{O}^-$  und  $\text{F}^-$  beobachtet werden, was die Aussagen von Abschnitt a) bestätigt.

Die experimentellen Daten für die Elektronenaffinitäten ergeben sich im wesentlichen nach fünf Methoden.

1. Die halbempirische Methode der Extrapolation. Aus den bekannten Ionisierungsspannungen einer isoelektronischen Reihe wird die Elektronenaffinität extrapoliert.

Tab. 4 zeigt einige Ergebnisse. Die Zahlen in der Kopfzeile verweisen auf die Literaturstellen. Die ersten vier Spalten aus den Arbeiten<sup>9</sup> bis<sup>12</sup> geben die mit einem quadratischen Ansatz

$$\Delta E = \alpha(Z - \sigma)^2 + \gamma, \quad Z = \text{Kernladungszahl}$$

erreichten Affinitäten. Spalte 5 nach Arbeit<sup>12</sup> soll

<sup>8</sup> Vgl. Tab. 2.

| aus Arbeit | 9    | 10    | 11   | 12     | 12          | 13   |
|------------|------|-------|------|--------|-------------|------|
| Li         | 0,3  | 0,49  | 0,47 | 0,38   | $\sim 0,39$ |      |
| Be         | -0,6 | -0,65 | -0,8 | -0,81  | $< 0$       |      |
| B          | 0,1  | 0,26  | -0,1 | -0,089 | $\sim 0$    | 0,82 |
| C          | 1,37 | 1,55  | 0,9  | 0,83   | $> 0,83$    | 1,21 |
| N          | 0,04 | -0,23 | -0,6 | -0,6   | $< 0$       | 0,54 |
| O          | 3,8  | 1,68  | 1,0  | 0,69   | $> 0,7$     | 1,47 |
| F          | 3,9  | 3,82  | 2,9  | 2,93   | $\sim 3$    | 3,62 |

Tab. 4. Extrapolierte Elektronenaffinitäten in eV.

die wahrscheinliche Lage von  $\Delta E$  angeben. Die letzte Spalte ist mit der Formel

$$\Delta E = \alpha(Z - \sigma)^2 + \gamma + \frac{a_1}{Z - \sigma} + \frac{a_2}{(Z - \sigma)^2}$$

berechnet.

Diese Werte können nur qualitativ von Bedeutung sein, denn die Extrapolationsformeln sind zum Teil empirisch. Falls sie theoretisch abgeleitet wurden<sup>13</sup>, mußten sie willkürlich abgebrochen werden, da nur wenige experimentelle Daten zur Bestimmung der Konstanten zur Verfügung stehen. Die Formeln sind äußerst empfindlich auf kleine Fehler in den spektroskopischen Daten, was die Abweichungen in den einzelnen Spalten der Tab. 4 erklärt.

2. Methode: Berechnung der Gitterenergie von Ionenkristallen und Anwendung des sogenannten BORN-HABERSCHEN Kreisprozesses.

3. Methode: Die elektrische Bestimmung von Ladungsträgern aus einem Vorrat thermisch dissoziierter und ionisierter Gase oder Salzdämpfe bekannten Druckes und bekannter Temperatur läßt Schlüsse auf die Konzentration dieser Ladungsträger am Orte ihrer Entstehung zu. Unter Voraussetzung und Absolutrechnung thermischer Gleichgewichtszustände läßt sich hieraus die Ionisierungsspannung der beteiligten Anionen ermitteln.

4. Methode: Ermittlung der minimalen Beschleunigungsspannung von Elektronen, die durch Stoßdissoziation von Gasmolekeln die betreffenden Anionen gerade noch zu bilden vermögen.

5. Methode: Ablösung des Extraelektrons durch Licht und Bestimmung der Grenzfrequenz, bei der diese Ablösung eintritt.

| Me-thode       | 2    | 3    | 4                    | 5            |                           |
|----------------|------|------|----------------------|--------------|---------------------------|
| O <sup>-</sup> |      | 2,34 | $2,2 \pm 0,2$        |              |                           |
| F <sup>-</sup> | 4,34 |      |                      |              |                           |
| C <sup>-</sup> |      |      | $1,13 \pm 0,15^{12}$ | $1,25^{14}$  |                           |
| O <sup>-</sup> |      |      | $1,42 \pm 0,05^{15}$ | $1,465^{15}$ |                           |
|                |      |      |                      | $\pm 0,005$  |                           |
| F <sup>-</sup> |      |      |                      |              | $3,62^{13}$<br>$\pm 0,09$ |

Tab. 5. Experimentelle Ergebnisse mit Methode 2, 3, 4, 5 in eV.

Die ersten beiden Zeilen von Tab. 5 sind aus LANDOLT-BÖRNSTEIN<sup>1</sup> entnommen. Die Literaturangaben dazu sind auch dort zu finden.

|    | wahrscheinlichster Wert | diese Arbeit |
|----|-------------------------|--------------|
| Li | 0,54                    | 0,093        |
| Be | $< 0$                   | $< 0 ?$      |
| B  | $> 0$                   | ?            |
| C  | 1,2                     | 1,01         |
| N  | $< 0$                   | $< 0 ?$      |
| O  | 1,465                   | 0,5          |
| F  | 4,34/3,62               | 4,37         |

Tab. 6.

In Tab. 6 sind die wahrscheinlichsten Werte für  $\Delta E$  und die Resultate dieser Arbeit nebeneinandergestellt. Qualitativ gibt diese Arbeit bis auf B<sup>-</sup> die experimentellen Ergebnisse richtig wieder, wenn man aus der Tatsache, daß sich bei Be<sup>-</sup> und N<sup>-</sup> mit den gemachten Ansätzen kein Energiewert finden ließ, der kleiner war als die Energie im Grundzustand der entsprechenden neutralen Atome, auf  $\Delta E < 0$  schließt. Zum Quantitativen ist zu sagen: Sind  $E_{0e}$  und  $E_e$  die exakten Werte für die Energien des neutralen Atoms und des negativen Ions im Grundzustand,  $E_0$  und  $E$  die in dieser Arbeit angegebenen Näherungswerte, so ist sowohl  $|E_0| < |E_{0e}|$  als auch  $|E| < |E_e|$ , ja sogar  $|E| < |E_{0e}|$ . Trotzdem ist anzunehmen, daß diejenigen Kräfte, die das negative Ion bilden, die Differenz  $E_0 - E$  so beeinflussen, daß wenigstens näherungsweise

$$E_0 - E = E_{0e} - E_e$$

<sup>9</sup> G. GLOCKLER, Phys. Rev. **46**, 111 [1939].

<sup>10</sup> E. LISITZIN, Soc. Sci. Fenn., Comment. Phys.-Math. 10 H, 4 [1938].

<sup>11</sup> D. R. BATES, Proc. Roy. Irish Acad. A **51**, 153 [1947].

<sup>12</sup> L. M. BRANSCOMB, Adv. Electr. Electron Phys. **9**, 43 [1957].

<sup>13</sup> H. R. JOHNSON u. F. ROHRICH, J. Chem. Phys. **30**, 1608 [1959].

<sup>14</sup> M. L. SEMANN u. L. M. BRANSCOMB, Phys. Rev. **125**, 1602 [1962].

<sup>15</sup> L. M. BRANSCOMB, D. S. BURCH, S. I. SMITH u. S. GELTMAN, Phys. Rev. **111**, 504 [1958].



gilt. Das wird um so mehr der Fall sein, wenn  $E_0$  den Wert  $E_{0e}$  und  $E$  den Wert  $E_e$  gleich gut approximieren. Bei  $\text{Li}^-$  und  $\text{O}^-$  sind die Funktionen, die  $E$  liefern, schlechtere Approximationen als diejenigen, die  $E_0$  liefern. Bei  $\text{C}^-$  werden sie fast gleich gut bzw. schlecht sein. Bei  $\text{F}^-$  kann man sagen, daß wegen

der Edelgaskonfiguration der Elektronen  $E_e$  besser durch  $E$  approximiert wird als  $E_{0e}$  durch  $E_0$ . Der Wert 4,37 ist daher etwas zu groß.

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

## The Infra-Red Absorption Spectra of the Addition Complexes of Quinoline with Copper Salts

By C. S. WILLIAMS and K. F. FOUCHE

Department of Chemistry, University of Potchefstroom, Potchefstroom, South Africa  
(Z. Naturforschg. **19 a**, 363—370 [1964]; eingegangen am 26. September 1963)

The infra-red spectra of a number of halide, acetate and thiocyanate quinoline and quinolinium complexes of copper have been recorded for the first time. The significance of the frequency shifts of the quinoline bands in the complexes and the influence of the electronegativity of the halide ion on the frequency shifts in the monoquinoline cuprous halide complexes are discussed. Evidence is presented that the  $\text{Cu}(\text{NCS})_2 \cdot 2 \text{Q}$  complex is probably binuclear.

The infra-red spectrum of pure quinoline (quinoline hereafter denoted by Q) has been frequently studied and tentative assignments were given for most of the observed bands<sup>1-3</sup>. In contrast to the extensively studied pyridine complexes, the infra-red spectra of the quinoline complexes with metal salts have received no attention at all.

A number of quinoline and quinolinium complexes with copper (I) and copper (II) halides, thiocyanate, acetate and nitrate have been synthesized. The infra-red spectra of the complexes were recorded in the range 4000 to 637  $\text{cm}^{-1}$ . Small systematic changes in the positions of the main quinoline bands of the complexes were detected and correlated with the corresponding bands of pure quinoline liquid and with the electronegativity of the halide ion in the complex. Unfortunately the range of the spectrometer was unsufficient to detect the Me-Q stretching vibration which occurs below 600  $\text{cm}^{-1}$ . The infra-red spectra of the thiocyanate quinoline complexes of Cu (II) and Cu (I) show that they are probably binuclear and mononuclear respectively.

### Results and discussion

#### Quinoline

The infra-red spectrum of quinoline (liq.) is shown in Fig. 1 and the frequencies of vibrations are given in Table 1. The values of K. K. DEB<sup>2</sup> are also included for comparison in Table 1. Except for some small numerical differences in the frequencies and the appearance of a number of small bands on the wings of the main bands, the spectra are identical. The appearance of the small bands is attributed to the superior resolving power of the instrument used in this study.

#### Quinoline in the complexes

The frequencies of the absorption bands of quinoline in the complexes  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{Q}$ ;  $\text{CuBr}_2 \cdot 2 \text{Q}$ ;  $\text{Cu}(\text{NCS})_2 \cdot 2 \text{Q}$ ;  $\text{CuCl} \cdot \text{Q}$ ;  $\text{CuBr} \cdot \text{Q}$ ;  $\text{CuI} \cdot \text{Q}$ ;  $\text{CuI} \cdot 3 \text{Q}$ ;  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Q}$ ;  $\text{Cu}(\text{NCS})_2 \cdot 2 \text{Q}$  and  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{Q}$  are also given in Table 1. The infra-red spectrum of  $\text{Cu}(\text{NCS})_2 \cdot 2 \text{Q}$  is given in Fig. 1 as a representative illustration of the spectra of these complexes.

<sup>1</sup> L. J. BELLAMY, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London 1959, p. 263.

<sup>2</sup> K. K. DEB, *Indian J. Phys.* **35**, 535 [1961].

<sup>3</sup> I. ICHISHIMA, *J. Chem. Soc. (Japan)* **71**, 443 [1950].