

Erste Mitteilung über Absolutrechnungen nach der neuen SCF-MO-LC(LCGO)-Methode am Benzol und Cyclopentadienylanion

G. DIERCKSEN und H. PREUSS

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München

(Z. Naturforsch. **21 a**, 863 [1966]; eingegangen am 20. Mai 1966)

Unter Berücksichtigung aller 42 bzw. 36 Elektronen wurden C_6H_6 und $C_5H_5^-$ in der Gleichgewichtskonstellation der Atome berechnet. Bei dem Verfahren handelt es sich um eine neue Modifikation der bekannten SCF-MO-LCGO-Methode¹. Dabei werden reine GAUSS-Funktionen durch vorgegebene Koeffizienten, die aus Rechnungen an kleineren Systemen entnommen werden (Baukastenprinzip), zu fixierten linearen Ansätzen zusammengefaßt (Gruppen), die dann im MO-Ansatz linear kombiniert werden.

Am C_6H_6 wurde eine Rechnung mit 78 GAUSS-Funktionen durchgeführt, die zu 54 Gruppen zusammengefaßt waren. Es ergab sich eine Elektronenenergie von $-431,27$ at. E. (Gesamtenergie $-227,27$ at. E.) und eine erste Ionisierungsenergie von $-8,5$ eV. Die besten bisher bekannten Absolutrechnungen² ergaben eine Elektronenenergie von $-423,537$ at. E. und eine erste Ionisierungsenergie von $-7,8$ eV. Die gemessene Ionisierungsenergie liegt bei ungefähr $-9,4$ eV³.

Am $C_5H_5^-$ wurden drei Rechnungen durchgeführt mit 55, 65 bzw. 75 GAUSS-Funktionen, die jeweils zu 40, 45 bzw. 50 Gruppen zusammengefaßt waren. Die beste Rechnung lieferte eine Elektronenenergie von $-337,92$ at. E. (Gesamtenergie $-189,42$ at. E.) und eine erste Ionisierungsenergie (Elektronenaffinität des C_5H_5) von $-0,9$ eV⁴. Aus dem Gang der Ionisierungsenergien innerhalb der drei Rechnungen im Vergleich

zu Rechnungen am Benzol wird auf eine Elektronenaffinität des C_5H_5 von $1,0$ eV geschlossen.

Die Rechnungen am Benzol wie auch am Cyclopentadienylanion ($C_5H_5^-$) ergaben die bemerkenswerte Tatsache, daß den π -Zuständen σ -Zustände eingelagert sind. Es handelt sich dabei um einen Effekt, der unabhängig von der Anzahl der verwendeten GAUSS-Funktionen ist. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den Voraussetzungen des HMO-Verfahrens, welches diesbezüglich modifiziert werden sollte⁵, um diese Tatsache wenigstens näherungsweise zu berücksichtigen, wenn auch nur im Rahmen des nicht fundierten halbempirischen Vorgehens.

Wir haben hier ein Beispiel dafür, wie Modellansätze durch neue Absolutrechnungen modifiziert und korrigiert werden müssen.

Die Rechenzeiten an der IBM 7090 betrugen für das Benzol 9 h und für das Cyclopentadienylanion (3 Rechnungen) 2,7 h, 4,5 h und 7,5 h. Weitere Rechnungen an größeren Systemen, wie z. B. C_5H_5Li , $(C_5H_5)_2Be$ und Heterocyclen laufen zur Zeit, bzw. sind in Vorbereitung. Das Verfahren erlaubt auf der IBM 7090 Systeme bis zu ungefähr 76 Elektronen und 30 Zentren zu behandeln und liefert, bei beliebig vorzugebenden Kernlagen im Raum, außer der Gesamt- und Elektronenenergie (Energiehyperfläche, Kraftkonstante), Näherungswerte für die Elektronendichte, gegebenenfalls in Form einer graphischen Darstellung, eine Reihe von Ionisierungsenergien (Affinitäten), die ersten Anregungsenergien mit den dazugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten, sowie Näherungswerte für ein eventuell vorhandenes Dipolmoment.

Trotz der allgemeinen Anwendbarkeit und der umfangreichen Informationslieferung ist das Verfahren mit dem augenblicklich vorliegenden *Programmsystem SCF-MO-LC(LCGO)* leicht zu handhaben.

¹ H. PREUSS, Z. Naturforsch. **11 a**, 823 [1956]; **19 a**, 1335 [1964]; **20 a**, 17, 21, 1290 [1965].

² J. M. SCHULMAN u. J. W. MOSKOWITZ, J. Chem. Phys. **43**, 3287 [1965].

³ M. E. WACKS u. V. H. DIBELER, J. Chem. Phys. **31**, 1557 [1959].

⁴ Messungen und halbempirische Abschätzungen führen zu einer Elektronenaffinität der gleichen Größenordnung (private Mitteilung von Herrn Prof. H. HARTMANN, Frankfurt a. M.).

⁵ R. HOFFMANN, J. Chem. Phys. **39**, 1397 [1963].

Xe-133 Diffusion in UN Single Crystals

NOBORU OI

Central Research Laboratory
Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.
Kawasaki, Japan

(Z. Naturforsch. **21 a**, 863–864 [1966]; received 14 May 1966)

No report has so far been published on the Xe diffusion in UN single crystals while the Xe diffusion in UO_2 ^{1–4} and uranium carbide⁵ single crystals has

been reported by some workers. Release of Xe-133 from UN single crystals in the temperature range of $1300-2400^\circ C$ in He atmosphere was studied in this work.

UN single crystals prepared by arc melting U in 280 psi N_2 environment followed by heating to remove U_2N_3 were obtained from the Battelle Memorial Institute. About ten pieces, each 5–10 mg in weight were sealed in polyethylene capsules or in evacuated quartz ampoules and were irradiated in the TTR-1 (neutron flux $\approx 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$) for two hours.

¹ F. FELIX, T. LAGERWALL, P. SCHMELING, and K. E. ZIMEN, 3rd Conf. Peaceful Uses on Atomic Energy, Geneva, 28/P/472 [1964].

² R. M. CARROLL, R. B. PEREZ, and O. SISMAN, J. Amer. Ceram. Soc. **48**, 58 [1956].

³ R. H. BARNES, M. K. KANGILASKI, J. B. MELEHAN, and F. A. ROUGH, BMI-1533 [1961].

⁴ N. OI, Z. Naturforsch. **20 a**, 1569 [1965].

⁵ L. R. ZUMWALT, L. R. GETHARD, and P. E. ANDERSON, Nucl. Sci. Eng. **21**, 1 [1965].



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 digitalized 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.

They were then cooled for 3–5 days and were used. The annealing experiments were carried out in the heating apparatus already used in our experiments on Xe diffusion in UO_2 single crystals⁴. It is a glass bulb with a sealed in coiled tungsten filament, inside diameter 5 mm. The specimen was placed on a UO_2 boat and was then inserted into the coil and was heated while passing He. Xe-133 released from the specimen was adsorbed in a charcoal trap at liquid N_2 temperature. The total Xe content of the specimen was determined by dissolving the specimen in molten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ and collecting the Xe in the charcoal trap. Some examples of the relationship between the square root of the annealing time ($\text{min}^{1/2}$) and the amount of Xe released (cpm) are shown in Fig. 1. The release was found to be linear with $t^{1/2}$ at least up to 40–70 min. No initial burst was observed, but data scattered considerably. Longer annealing which sometimes resulted in an abnormal gas burst was avoided. Such bursts may be caused by the reaction of UN with UO_2 or by UN decomposition at higher temperatures.

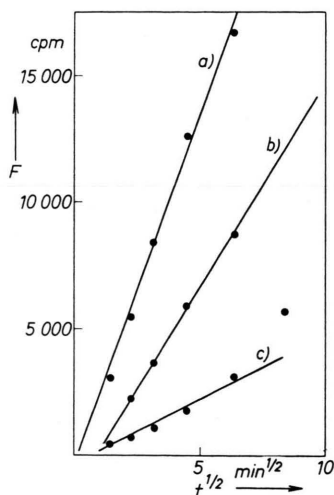


Fig. 1. Fractional release, F and $t^{1/2}$ relationship.
a) 2000 °C (wt. 5.14 mg), b) 1500 °C (wt. 7.12 mg),
c) 1700 °C (wt. 5.06 mg).

Diffusion coefficients D were calculated from the fractional release F and the annealing time t by the equation⁶

$$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} 6 \exp \left\{ -D n^2 \pi^2 t / a^2 \right\} / n^2 \pi^2$$

where a is the radius of the equivalent sphere. The actual evaluation of D was done by the approximation

(valid if $D t / a^2 \ll 1$)⁷

$$F = 2 \sqrt{D t} / \pi \cdot S / V$$

where S/V is the surface to volume ratio of the sample which was evaluated from the weight of the sample by assuming a cube for the shape of the crystal.

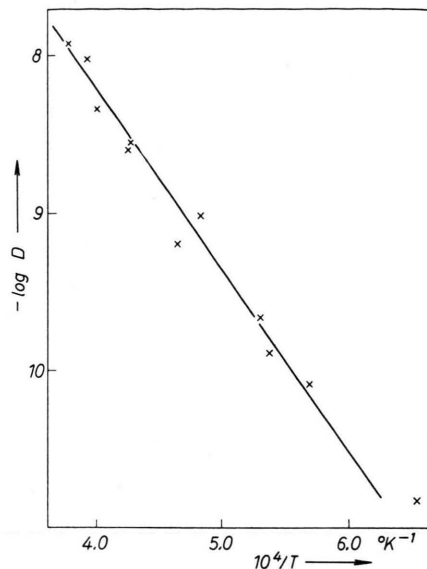


Fig. 2. Diffusion coefficients of Xe-133 in UN single crystals. The solid lines represents $D = 2.05 \times 10^{-4} \exp(-51\,400/RT)$.

Fig. 2 shows our results. The data scatter somewhat more than those obtained by us⁴ for the Xe diffusion in UO_2 . The relation

$$D = 2.05 \times 10^{-4} \exp(-51\,400/RT)$$

was obtained by means of the least square method. The units of D and RT are cm^2/sec and cal/mole respectively.

MELEHAN and GATES⁸ studied the in-pile release of Xe-133 from sintered UN at 1000–1600 °C and they obtained

$$D = 3 \times 10^{-6} \exp(-60\,000/RT)$$

The disagreement with our result on UN single crystals is considerable.

Acknowledgement

The author wishes to express his sincere thanks to Dr. R. W. ENDEBROCK of the Battelle Memorial Institute for the gift of UN single crystals.

⁶ H. S. CARSLAW and J. C. JAEGER, *Conduction of Heat in Solid*, Chapter 9, Oxford Univ. Press, Oxford 1947.

⁷ W. INTHOFF and K. E. ZIMEN, *Trans. Chalmers Univ. Technol.*, Gothenburg, No. 176 [1956].

⁸ J. B. MELEHAN and J. E. GATES, BMI-1701 [1964].