

4. Zusammenfassung

In Tab. 7 sind die Ergebnisse der in Tab. 1 erwähnten Arbeiten und der vorliegenden zusammengefaßt, und zwar diesmal in Prozenten der experimentellen Ergebnisse. Aus dieser geht deutlich hervor, wie wichtig die Hinzunahme der vollen L-Schale beider Atome war, auch wenn die Ergebnisse mit denjenigen der beiden anschließenden Arbeiten nicht zu konkurrieren vermögen. Diese verwenden Einelektronenfunktionen von JAMES und COOLIDGE-Typ (ohne r_{12}). Allerdings fallen bei der ersten die Schwingungsdaten nicht so günstig aus wie hier.

Sämtliche numerischen Berechnungen wurden im Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

¹³ F. E. HARRIS u. H. S. TAYLOR, *Physica* **30**, 105 [1964].

Verfasser	Gesamtenergie	Dipolmoment
MILLER et al. ²	99,82%	—
KARO, OLSON ³	99,05%	102,85%
PLATAS, MATSEN ⁴	98,91%	89,46%
Vorliegende Arbeit	99,14%	101,1 %
BROWNE, MATSEN ⁹	99,82%	100,83%
HARRIS, TAYLOR ¹³	99,61%	—

Tab. 7. Zum Vergleich mit anderen Autoren.

Teile der Programme konnten der Programmbibliothek des Rechenzentrums entnommen werden, andere wurden vom Verfasser geschrieben.

Herrn Professor Dr. B. KOCKEL danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit. Außerdem sei dem Deutschen Akademischen Austauschdienst und dem Isländischen Wissenschaftsfond für finanzielle Unterstützung gedankt.

Eine VB-Berechnung des CH-Moleküls

N. GRÜN

Institut für Theoretische Physik der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1228—1234 [1967]; eingegangen am 11. April 1967)

Der Grundzustand und die tiefsten angeregten Zustände des CH-Moleküls werden mit der VB-Methode+CI berechnet. Als Einelektronenfunktionen werden SLATER-Funktionen benutzt, und zwar die Funktionen der K- und L-Schale von C und die Funktion der K-Schale von H. Der Abfallparameter der 1s-Funktion vom Wasserstoffatom wird bei den Berechnungen zum Grundzustand variiert. Potentialkurven zum Grundzustand und zu den höheren Zuständen werden gezeichnet und daraus mit Hilfe eines Polynoms vierten Grades spektroskopische Daten gewonnen. Das Dipolmoment zum Grundzustand wird berechnet.

Es sind bisher nur wenige Versuche unternommen worden, die leichteren Hydride mit der VB+CI-Methode zu berechnen ¹⁻³, obwohl diese Methode in chemischer Hinsicht — Beteiligung der verschiedenen Strukturen an der Bindung — anschaulicher ist als die MO-Methode. Will man aber für die Gesamtenergie ein ähnlich gutes Resultat erreichen wie mit LCAO-MO-Berechnungen, so steigt, schon bei so einfachen Molekülen wie CH, die Zahl der im CI-Ansatz zu berücksichtigenden Strukturen stark an und die Anschaulichkeit geht wieder verloren. Eine VB-Berechnung sollte sich daher bei der Auswahl der AO-Basisfunktionen auf die tiefsten Schalen der am Molekül beteiligten Atome beschränken. Bei einer früheren Berechnung der Moleküle NH und OH ³ wur-

den bei O und N die K- und L-Schalen benutzt, beim Wasserstoff nur die K-Schale. Die Ergebnisse waren zumindest qualitativ zufriedenstellend. Das ermutigte dazu, dieselbe Methode zur Berechnung von CH zu verwenden.

Als AO's werden SLATER-Funktionen benutzt. Für das C-Atom sind das die Funktionen: s mit einem Exponentialparameter k für ein Elektron der K-Schale. $s' = [s, \bar{s}]$, x , y und z für die Elektronen der L-Schale. \bar{s} , x , y und z hängen von einem Parameter j ab. x , y und z sind die Funktionen für 2p-Elektronen in x -, y - und z -Richtung eines Koordinatensystems, dessen Ursprung im C-Kern sitzt und dessen z -Richtung auf den H-Kern zeigt. Zusätzlich werden noch die von einem Parameter γ ($\gamma < j$) abhän-

¹ A. J. FREEMAN, *J. Chem. Phys.* **28**, 230 [1958].

² J. HIGUCHI, *J. Chem. Phys.* **22**, 1339 [1954].

³ N. GRÜN, *Z. Naturforsch.* **21 a**, 1869 [1966].



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.

gigen Funktionen \bar{x} , \bar{y} und \bar{z} bzw. $x' = [x, \bar{x}]$, $y' = [y, \bar{y}]$ und $z' = [z, \bar{z}]$ verwendet. Diese Funktionen werden eingeführt, um bei den 2p-Elektronen eine radiale Korrelation berücksichtigen zu können. Sie werden allerdings nur zur Korrektur der Struktur $C-H^+$ benutzt. Die SLATER-Funktion des 1s-Elektrons vom Wasserstoff wird mit h bezeichnet. Der Exponentialparameter ist λ . Für die Parameter k und j werden die für den 3P -Grundzustand des neutralen C-Atoms optimalen Werte eingesetzt⁴. γ und λ werden variiert. Es ist im einzelnen: $k=5,6734$; $j=1,592$; $\gamma=0,56$; $0,8$; $1,04$; $\lambda=1$; $1,2$; $1,4$.

1. Die möglichen Zustände und Funktionen

In Tab. 1 sind die verwendeten Elektronenkonfigurationen, die dazu möglichen Zustände und die Zahl der Funktionen zu diesen Zuständen zusammengefaßt.

Berechnet werden von den möglichen Zuständen nur $^4\Sigma^-$, $^2\Delta$, $^2\Pi$, $^2\Sigma^-$ und $^2\Sigma^+$. Sie sind nach HERZBERG⁵ stabil und liegen am tiefsten. Die Anzahl der zur Berechnung dieser Terme benutzten Zustandsfunktionen ist in Tab. 1 durch Fettdruck gekennzeichnet. Die letzte Spalte der Tab. 1 enthält die üblichen chemischen Strukturformeln. $C_{\bar{p}}H$ in der ersten Zeile bedeutet, daß Funktionen, die eine p-valente Bindung beschreiben, nur aus der ersten Konfiguration entstehen. $C_{\bar{s}s}H$ deutet dasselbe für 2s-valente Bindung an. Die 10. Konfiguration wird nur bei dem Grundzustand benutzt.

Die einzelnen Zustandsfunktionen zu einer bestimmten Konfiguration und zu einer bestimmten Termart lassen sich nach bekannten Methoden finden. Deshalb werden hier nur die 24 $^2\Pi$ -Funktionen

aufgeschrieben. Statt der Funktion h wird eine auf s , s' und z (wenn nötig auch auf z') orthogonale Einelektronenfunktion verwendet. Damit sind alle aufgeschriebenen Funktionen orthonormiert. In den SLATER-Determinanten sind die Einelektronenfunktionen zum Spin α und β durch einen Punkt getrennt. Die immer mit beiden Spins auftretende Funktion s wird nicht hingeschrieben, s' nur, wenn sie nur einmal auftritt. Zur genaueren Kennzeichnung sind die Nummern der Konfigurationen der Tab. 1, aus denen die einzelnen Funktionen entstehen, mit angegeben.

Die Funktionen zu $^2\Pi$:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= (1/\sqrt{2}) (|xh' \cdot z| + |xz \cdot h'|) & 1 \\ \psi_2 &= (1/\sqrt{6}) (|xh' \cdot z| - |xz \cdot h'| + 2|zh' \cdot x|) & 1 \\ \psi_3 &= |xz \cdot z| & 2 \\ \psi_4 &= |xy \cdot y| & 2 \\ \psi_5 &= |xh' \cdot h'| & 3 \\ \psi_6 &= (1/\sqrt{2}) (|s'xz \cdot h'z| + |h'xz \cdot s'z|) & 4 \\ \psi_7 &= (1/\sqrt{2}) (|s'xy \cdot h'y| + |h'xy \cdot s'y|) & 4 \\ \psi_8 &= (1/\sqrt{6}) (|s'xz \cdot h'z| - |h'xz \cdot s'z| + 2|s'h'z \cdot xz|) & 4 \\ \psi_9 &= (1/\sqrt{6}) (|s'xy \cdot h'y| - |h'xy \cdot s'y| + 2|s'h'y \cdot xy|) & 4 \\ \psi_{10} &= (1/\sqrt{2}) (|s'yz \cdot xy| + |xyz \cdot s'y|) & 5 \\ \psi_{11} &= (1/\sqrt{6}) (|s'yz \cdot xy| - |xyz \cdot s'y| + 2|s'xy \cdot yz|) & 5 \\ \psi_{12} &= (1/\sqrt{2}) (|s'xh' \cdot h'z| + |h'xz \cdot s'h'|) & 6 \\ \psi_{13} &= (1/\sqrt{6}) (|s'xh' \cdot h'z| - |h'xz \cdot s'h'| - 2|s'h'z \cdot h'x|) & 6 \\ \psi_{14} &= (1/\sqrt{2}) (|h'yz \cdot xy| + |xyz \cdot h'y|) & 7 \end{aligned}$$

Nr.	verwendete Konfigurat.	Molekülzustände								Struktur		
		${}^6\Sigma^-$	${}^4\Delta$	${}^4\Pi$	${}^4\Sigma^+$	${}^4\Sigma^-$	${}^2\Phi$	${}^2\Delta$	${}^2\Pi$		${}^2\Sigma^-$	${}^2\Sigma^+$
1.	$s^2s'^2p^2h$			1		1		1	2	1	2	$C_{\bar{p}}H$
2.	$s^2s'^2p^3$					1		1	2	1	1	$C-H^+$
3.	$s^2s'^2ph^2$								1		1	C^+H^-
4.	$s^2s'p^3h$	1	1	2	1	3		2	4	3	2	$C_{\bar{s}s}H$
5.	$s^2s'p^4$			1		1		1	2	1	2	$C-H^+$
6.	$s^2s'p^2h^2$			1		1		1	2	1	2	C^+H^-
7.	s^2p^4h			1		1		1	2	1	2	$C-H$
8.	s^2p^5								1		1	$C-H^+$
9.	$s^2p^3h^2$					1		1	2	1	1	C^+H^-
10.	$s^2s'^2p^2p'$		1	2	1	2	1	3	6	3	4	$C-H^+$

Tab. 1. Die verwendeten Konfigurationen und die dazu möglichen Molekülzustände. Die Zahlen geben die Anzahl der möglichen Funktionen. Verwendet werden nur die fett gedruckten Terme und Funktionsanzahlen.

⁴ B. KOCKEL, Z. Naturforsch. **16 a**, 1021 [1961].

⁵ G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, D. van Nostrand Company, Inc., Princeton, N.J. 1961.

$$\psi_{15} = (1/\sqrt{6}) (|h'yz \cdot xy| - |xyz \cdot h'y| + 2|h'xy \cdot yz|)$$

$$\psi_{16} = |xyz \cdot yz|$$

$$\psi_{17} = |h'xz \cdot h'z|$$

$$\psi_{18} = |h'xy \cdot h'y|$$

$$\psi_{19} = (1/\sqrt{2}) (|xz' \cdot z| + |zz' \cdot x|)$$

$$\psi_{20} = (1/\sqrt{6}) (|xz' \cdot z| - |zz' \cdot x| + 2|xz \cdot z'|)$$

$$\psi_{21} = (1/2) (|xx' \cdot x| + |yy' \cdot x| + |xy' \cdot y| - |yx' \cdot y|)$$

$$\psi_{22} = (1/\sqrt{6}) (|xy' \cdot y| - |yy' \cdot x| + 2|xy \cdot y'|)$$

$$\psi_{23} = (1/\sqrt{6}) (|xx' \cdot x| + |yx' \cdot x| - 2|zx' \cdot z|)$$

$$\psi_{24} = (1/\sqrt{3}) (|xx' \cdot x| + |yx' \cdot y| + |zx' \cdot z|)$$

2. Die Berechnung des Grundzustands ${}^2\Pi$ beim experimentellen Kernabstand

Setzt man die Gesamtfunktion an als $\psi_{\text{ges}} = \sum c_i \psi_i$, so erhält man den besten Erwartungswert der Energie aus

$$\det(H_{ij} - \delta_{ij} E) = 0, \quad H_{ij} = \int \psi_i H \psi_j d\tau.$$

H ist der HAMILTON-Operator in der bekannten BORN-OPPENHEIMER-Näherung. Die so berechneten Energiewerte sind für verschiedene Ansätze in der Gesamtfunktion in Tab. 2 zusammengefaßt.

Die Rechnungen wurden beim experimentellen Kernabstand $R = 2,1161$ jeweils für drei λ -Werte durchgeführt. Das optimale λ wurde durch quadratische Interpolation bestimmt. Statt der so erhaltenen optimalen Gesamtenergie ist in Tab. 2 die Bindungsenergie in eV angegeben. $\Delta E = E$ (getrennte, neutrale Atome im Grundzustand) $- E$ (Molekül). Dabei wird die Energie der getrennten, neutralen Atome mit demselben Satz von Einelektronenfunktionen berechnet. Von den in Tab. 1 aufgeführten Konfigu-

rationen gehen nur die 1., 4. und 7. Konfiguration in neutrale Atome über. Es entstehen für C: $s^2s'2p^2$, $s^2s'p^3$ und s^2p^4 . Funktionen zu $s^2s'p^3$ haben keine Wechselwirkung mit Funktionen zu den anderen beiden Konfigurationen. Zum Grundzustand 3P von C lassen sich bilden:

$$\Phi_1 = |ss'xz \cdot ss'| \quad \text{aus} \quad s^2s'2p^2$$

$$\text{und} \quad \Phi_2 = |sxyz \cdot sy| \quad \text{aus} \quad s^2p^4.$$

Die Funktion Φ_1 allein liefert mit den anfangs eingeführten Parametern $E({}^3P) = -37,6218$ DRy. In Ansätzen für das Molekül, in denen keine Funktionen zur 7. Konfiguration enthalten sind, wird zur Bildung von ΔE

$$E({}^3P \text{ von C} + {}^2S \text{ von H}) = -38,1218 \text{ DRy}$$

verwendet.

Der Ansatz $\Phi = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2$ ergibt

$$E({}^3P \text{ von C} + {}^2S \text{ von H}) = -38,1403 \text{ DRy}.$$

Die Koeffizienten c_i zu den verschiedenen Ansätzen werden nicht angegeben. Wegen der Einführung von $h' = \text{Linearkombination aus } h, s, s', z \text{ (und eventuell } z')$, die zur einfachen Berechnung der Energie vorteilhaft ist, geben sie nicht die Bedeutung der einzelnen Konfigurationen direkt wieder. Es müßte zuerst eine Umrechnung vorgenommen werden, d. h. h' muß in seine Bestandteile zerlegt werden. Im folgenden und in Abschnitt 3 ist das in einigen Fällen durchgeführt worden. Die dann nicht mehr orthogonalen Koeffizienten werden mit einem Querstrich \bar{c}_i geschrieben. (Es gilt nicht mehr $\sum \bar{c}_i^2 = 1$, sondern nur noch $\int \psi^* \psi d\tau = 1$.) In den nicht orthogonalen Funktionen ist für h' überall h zu setzen.

Der einfachste Ansatz

$$\psi_{\text{ges}} = c_1 \psi_1 + c_3 \psi_3 = \bar{c}_1 \bar{\psi}_1 + \bar{c}_3 \bar{\psi}_3$$

Die Gesamtfunktion ist Linear-komb. aus	Gesamtenergie in DRy			durch quadr. Interpolation über λ $\lambda_{\text{opt.}}$ $\Delta E/\text{eV}$	
	$\lambda = 1$	$\lambda = 1,2$	$\lambda = 1,4$		
ψ_1, ψ_3	-38,1631	-38,1791	-38,1718	1,237	1,57
ψ_1 bis ψ_6	-38,1771	-38,1971	-38,1936	1,271	2,09
ψ_1 bis ψ_{18}	-38,1996	-38,2191	-38,2148	1,264	2,173
ψ_1 bis ψ_{24}	-38,2036	-38,2245	-38,2246	1,302	2,363
$\gamma = 0,56$		$\lambda = 1,302$			
		-38,2266			
$\gamma = 0,8$		-38,2269			
$\gamma = 1,04$		-38,2242			
Interpolation über γ bei $\lambda = 1,302$; $\gamma_{\text{opt.}} = 0,706$; $\Delta E = 2,362$ eV					

Tab. 2. Die Resultate der Energieberechnung für ${}^2\Pi$ bei $R = 2,1161$ at. E. ΔE in der ersten und zweiten Zeile bezieht sich auf $E({}^3P \text{ von C}) = -37,6218$ DRy, die anderen Werte auf $E({}^3P) = -37,6403$ DRy.

liefert für $\lambda=1$ eine Bindungsenergie von 1,124 eV. Die Koeffizienten sind $\bar{c}_1=0,8653$ und $\bar{c}_3=0,2355$. Das zeigt, daß der Anteil der kovalenten Funktion ($\bar{\psi}_1$) wesentlich größer ist als der Anteil der polaren Funktion ($\bar{\psi}_3$). Im Vergleich zu den Molekülen OH und NH³ ist der polare Anteil verringert. Die Variation des Parameters λ bringt eine deutliche Verbesserung in der Bindungsenergie.

Die ersten vier Konfigurationen der Tab. 1 sollten die wichtigsten sein. Im Ansatz $\psi_{\text{ges}} = \sum_1^6 c_i \psi_i$ sind nur Funktionen zu diesen Konfigurationen enthalten. Das Endergebnis von 2,09 eV bedeutet 57,2% des experimentellen Wertes von 3,65 eV. Die sehr geringe Verbesserung in der Bindungsenergie bei $\psi_{\text{ges}} = \sum_1^{18} c_i \psi_i$ auf 2,18 eV im Vergleich zu $\psi_{\text{ges}} = \sum_1^6 c_i \psi_i$ ist natürlich durch die notwendige Berücksichtigung von Konfigurationsüberlagerung beim C-Atom begründet. Mit diesem Ansatz wurde bei $\lambda=1,264$ eine Gesamtenergie von $-38,2203$ DRy erreicht. Das sind 99,29% des Experiments. Tab. 3 bringt einen Vergleich der Ergebnisse mit diesem Ansatz und den Resultaten anderer Autoren.

$\bar{c}_1 = 0,66085$	zu $s^2s'p^3h$
$\bar{c}_2 = -0,04713$	
$\bar{c}_5 = 0,12796$	zu $s^2s'p^3h^2$
$\bar{c}_{10} = 0,00443$	zu $s^2s'p^4$
$\bar{c}_{11} = -0,00057$	
$\bar{c}_{14} = -0,05895$	zu s^2p^4h
$\bar{c}_{15} = 0,08720$	
$\bar{c}_{17} = -0,02859$	zu $s^2p^3h^2$
$\bar{c}_{18} = -0,01771$	

Die Gesamtfunktion ist mit diesen Koeffizienten auf 1 normiert. Das Übergewicht der kovalenten Funktion $\bar{\psi}_1$ ist deutlich ersichtlich. Der relativ große Beitrag von $s^2s'p^3h$ (\bar{c}_6 bis \bar{c}_9) ist eine Andeutung des vierwertigen Kohlenstoffs ($s'p^3$ -Hybridisierung).

Tab. 3 zeigt zunächst die große Lücke in der Gesamtenergie im Vergleich zum Experiment. Diese rührt hauptsächlich von dem in keiner Rechnung voll berücksichtigten Beitrag der Elektronenkorrelation her. Bei gleicher Anzahl von SLATER-AO's hängt das Ergebnis nur schwach von den Parametern (abgesehen von λ) und der Methode ab. Zum Beispiel erhält KRAUSS⁶ mit SLATER-Parametern $-38,163$ DRy ohne CI, während der einfachste Ansatz dieser Arbeit (Tab. 2, erste Zeile, $\lambda=1$) $-38,164$ DRy liefert. Bei voller Berücksichtigung der 18 CI-Funktionen erhalten KRAUSS und WEHNER⁷ $-38,203$ DRy und diese Arbeit liefert $-38,200$ DRy ($\lambda=1$). Daß die Gesamtenergie mit H.F.-Funktionen besser wird, ist zu erwarten.

Die Ergebnisse von CADE und HUO⁸ zeigen, daß mit einer solch ausführlichen Rechnung zwar die Molekülenergie verbessert werden kann, sich aber in der Bindungsenergie wenig ändert, da die Energie der neutralen Atome, mit demselben Satz von Basisfunktionen berechnet, entsprechend ansteigt.

Als Beispiel für die Koeffizienten bei nicht orthogonalen Funktionen sind im folgenden diejenigen zum Ansatz $\psi_{\text{ges}} = \sum_1^{18} c_i \psi_i = \sum_1^{18} \bar{c}_i \bar{\psi}_i$ für $\lambda=1,2$ aufgeschrieben worden.

$\bar{c}_3 = 0,20120$	zu $s^2s'p^3$
$\bar{c}_4 = -0,02601$	
$\bar{c}_6 = 0,15577$	zu $s^2s'p^3h$
$\bar{c}_7 = -0,04069$	
$\bar{c}_8 = 0,04515$	
$\bar{c}_9 = -0,01097$	
$\bar{c}_{12} = 0,04493$	zu $s^2s'p^3h^2$
$\bar{c}_{13} = 0,02584$	
$\bar{c}_{16} = 0,03283$	zu s^2p^5

Bei OH und NH³ gab die Einführung einer der Konfiguration 10 entsprechenden Elektronenanzahl eine erhebliche Verbesserung der Bindungsenergie. Dort wurde aber schon betont, daß diese Korrelationskorrektur der polaren Struktur stark

⁶ M. KRAUSS, J. Chem. Phys. **28**, 1021 [1958].

⁷ M. KRAUSS u. J. F. WEHNER, J. Chem. Phys. **29**, 1287 [1958].

⁸ W. HUO u. P. E. CADE, University of Chicago, personal communication.

Ref.	Methode	$E_{\text{ges}}/\text{DRy}$	$\Delta E/\text{eV}$
6	LCAO-MO-SCF (SLATER-AO's; SLATER-Parameter)	- 38,164	1,2
7	LCAO-MO-SCF (SLATER-AO's; SLATER-Parameter) + 18 CI	- 38,203	1,7*
2	LCAO-MO-SCF (SLATER-AO's für 1 s; HARTREE-FOCK-AO's für 2 s, 2 p; 1 s _C und 1 s _H orthogonal angenommen)	- 38,261	2,75 (2,32)*
8	LCAO-MO-SCF (18 SLATER-AO's bei C, 6 SLATER-AO's bei H; Variation der Parameter)	- 38,279	2,47*
(a)	VB + 18 CI (SLATER-AO's; beste Atomparameter)	- 38,200	1,61*
(a)	VB + 18 CI (SLATER-AO's; beste Atomparameter für C, $\lambda = 1,264$)	- 38,220	2,19*
(a)	VB + 18 CI (SLATER-AO's; beste Atomparameter für C; $R = 2,26$)	- 38,223	2,26*
	Experiment	- 38,492	3,65

* CI bei C ist mitberücksichtigt.

Tab. 3. Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit (a) beim Ansatz $\psi_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^{18} c_i \psi_i$ mit den Resultaten anderer Autoren.

von dem Gewicht der polaren Struktur im Gesamtansatz abhängt. Die Tab. 2 zeigt, daß die Verbesserung bei Mitnahme der 10. Konfiguration gering ist. Das ist eine weitere Bestätigung des geringen polaren Bindungsanteils bei CH.

3. Die Potentialkurven; die höheren Zustände

Für die Berechnung der Potentialkurve zum Grundzustand 2II wird die 10. Konfiguration weggelassen. Die Parameter für k und j sind dieselben wie vorher. λ wird gleich 1,264 gesetzt. R wird von 1,6 bis 2,6 in Schritten von 0,2 variiert. Für die höheren Terme werden alle Funktionen zu den ersten neun Konfigurationen der Tab. 1 benutzt und die Parameter des Grundzustands übernommen. In Abb. 1 sind die so berechneten Energiewerte über R aufgetragen. Zusätzlich ist (auf der Höhe des Minimums der Kurve zu 2II) die MORSE-Kurve für den Grundzustand mit Daten aus HERZBERG⁵ eingezeichnet.

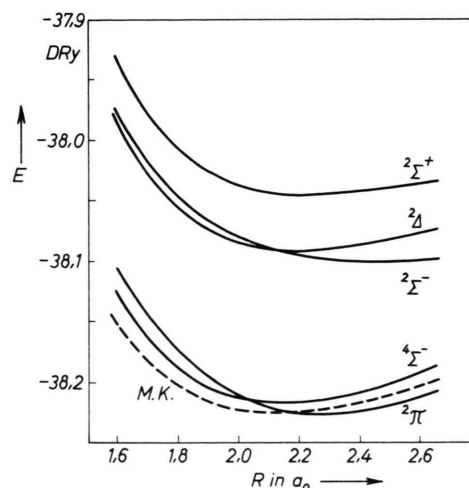


Abb. 1. Die Potentialkurven zu den verschiedenen Termen von CH. Die Funktionen: siehe Text und Abschnitt 1. Die Parameter: $k=5,6734$; $j=1,592$; $\lambda=1,264$. M.K. ist die MORSE-Kurve zum Grundzustand.

Term	R_0	$E_{\text{min}}/\text{DRy}$	k in 10^5 dyn/cm	ω_0 in cm^{-1}	$\omega_0 x_0$ in cm^{-1}
2II	2,2598	- 38,2232	4,392	2832	54
Experiment	2,1161		4,4844	2861,2	64,3
MORSE-Kurve	2,1164		4,5463	2881	84
$4\Sigma^-$	2,125	- 38,2170	6,0074	3312	79
$^2\Delta$	2,1876	- 38,0913	4,4978	2866	115
Experiment	2,0836		4,6725	2921	90,4
$^2\Sigma^-$	2,46	- 38,0984			
Experiment	2,2414		3,54	2543	374
$^2\Sigma^+$	2,223	- 38,0447	3,723	2608	148
Experiment	2,1036		4,3676	2824	106

Tab. 4. Nach den Kurven der Abb. 1 mit Hilfe eines Polynoms vierten Grades berechnete Daten zu den verschiedenen Termen im Vergleich mit dem Experiment.

Konfiguration	2II	${}^4\Sigma^-$	2A	${}^2\Sigma^-$	${}^2\Sigma^+$
$s^2s'p^2h$	\bar{c}_1 0,6540 \bar{c}_2 - 0,0588	\bar{c}_1 0,4257	\bar{c}_1 0,5237	\bar{c}_1 0,6425	\bar{c}_1 0,5504 \bar{c}_2 - 0,0116
$s^2s'p^3$	\bar{c}_3 - 0,2230 \bar{c}_4 - 0,0272	\bar{c}_2 0,2554	\bar{c}_2 0,2886	\bar{c}_2 0,2939	\bar{c}_3 0,3022
$s^2s'p^2h^2$	\bar{c}_5 0,1185				\bar{c}_4 0,0570
$s^2s'p^3h$	\bar{c}_6 0,1525 \bar{c}_7 - 0,0389 \bar{c}_8 0,0432 \bar{c}_9 - 0,0102	\bar{c}_3 0,3862 \bar{c}_4 0,1757 \bar{c}_5 0,1909	\bar{c}_3 0,3351 \bar{c}_4 0,1876	\bar{c}_3 0,2793 \bar{c}_4 0,0474 \bar{c}_5 0,0758	\bar{c}_5 0,3017 \bar{c}_6 0,1616
$s^2s'p^4$	\bar{c}_{10} 0,0022 \bar{c}_{11} - 0,0062	\bar{c}_6 0,1067	\bar{c}_5 - 0,2758	\bar{c}_6 0,0845	\bar{c}_7 0,0094 \bar{c}_8 - 0,0869
$s^2s'p^2h^2$	\bar{c}_{12} 0,0432 \bar{c}_{13} 0,0226	\bar{c}_7 0,0709	\bar{c}_6 - 0,0503	\bar{c}_7 - 0,0028	\bar{c}_9 0,0163 \bar{c}_{10} - 0,0404
s^2p^4h	\bar{c}_{14} - 0,0578 \bar{c}_{15} 0,0854	\bar{c}_8 0,0898	\bar{c}_7 - 0,1072	\bar{c}_8 0,1377	\bar{c}_{11} - 0,1095 \bar{c}_{12} - 0,0981
s^2p^5	\bar{c}_{16} 0,0348				\bar{c}_{13} - 0,0713
$s^2p^3h^2$	\bar{c}_{17} - 0,0238 \bar{c}_{18} - 0,0168	\bar{c}_9 0,0005	\bar{c}_8 0,0052	\bar{c}_9 - 0,0002	\bar{c}_{14} 0,0104

Tab. 5. Die Koeffizienten für nicht-orthogonale Funktionen bei $R=2,2$.

In Tab. 4 sind für diese Kurven die mit Hilfe eines Polynoms vierten Grades durch die Punkte zu den R -Werten 1,8; 2,0; 2,2; 2,4 und 2,6 berechneten Gleichgewichtsabstände, Minimalwerte der Energie, Kraftkonstanten, Grundschnwingungsfrequenzen und Anharmonizitätskonstanten zusammengestellt. In Tab. 5 sind für $R=2,2$ die Koeffizienten \bar{c}_i zu allen Termen bei nicht orthogonalem Funktionen enthalten.

Die folgende Zusammenstellung bringt einen Vergleich der Energiedifferenzen der einzelnen Minima von Abb. 1 in bezug auf das Minimum von 2II mit dem Experiment und den Resultaten anderer Autoren (alle Zahlen in eV) :

Term	diese Arbeit	KRAUSS ⁶	HIGUCHI ²	Experiment ⁵
2II	0	0	0	0
${}^4\Sigma^-$	0,17	- 0,06	- 0,16	?
2A	3,59	3,19	2,31	2,87
${}^2\Sigma^-$	(3,39)	4,10	3,06	3,22
${}^2\Sigma^+$	4,86	5,06	3,70	3,95

Die Näherung, die hier zur Beschreibung der verschiedenen Terme versucht wurde, ist sehr grob. Die Kurve für den Grundzustand wird am zuverlässigsten sein, aber auch hier hätte zumindest der Parameter λ mit R variiert werden müssen. Ein Vergleich mit der um $R_0({}^2II) - R_0(\text{M.K.})$ nach rechts verschobenen MORSE-Kurve zeigt, daß die Form der Potentialkurve trotzdem gut ist. Dieses wird bestätigt

durch den berechneten ω_0 -Wert (2832 cm^{-1}), der nur um 1% vom experimentellen Wert (2862 cm^{-1}) abweicht. Das Minimum der 2II -Kurve liegt um 2,26 eV unterhalb der Energie der getrennten, neutralen Atome.

${}^4\Sigma^-$ wurde experimentell (wegen des Übergangsverbotes Quartett – Dublett) nicht beobachtet. Die Lage der berechneten Kurve ist nach MULLIKEN⁹ wahrscheinlich

$$R_0({}^4\Sigma^-) < R_0({}^2II); \quad E_{\min}({}^4\Sigma^-) > E_{\min}({}^2II).$$

Die höheren Terme 2A , ${}^2\Sigma^-$ und ${}^2\Sigma^+$ werden schlecht beschrieben. Qualitativ stimmt noch, daß ${}^2\Sigma^+$ am höchsten liegt und 2A sich in dem betrachteten Bereich so von ${}^2\Sigma^-$ unterscheidet, daß 2A für große R -Werte höher liegt und für kleine R -Werte tiefer liegt als ${}^2\Sigma^-$. Das Minimum von 2A sollte aber das tiefere sein. Zum Teil kann man sicher für dieses Manko die Wahl der Parameter verantwortlich machen.

Ein Blick auf die Koeffizienten \bar{c}_i der Tab. 5 zeigt, daß bei den höheren Zuständen vor allem $s^2s'p^3h$, also die $s'p^3$ -Hybridisierung, wichtig wird. Auch s^2p^4h nimmt anteilmäßig zu.

4. Das Dipolmoment für den Grundzustand

Das Dipolmoment ergibt sich in atomaren Einheiten zu

$$\mu = R - \int \psi_{\text{ges}} \sum z_k \psi_{\text{ges}} d\tau.$$

⁹ R. S. MULLIKEN, Rev. Mod. Phys. 4, 1 [1932].

Für den Ansatz $\psi'_{ges} = \sum_1^{18} c_i \psi_i$ wurden die Dipolmomente für den experimentellen Kernabstand und für den Wert $R_0 = 2,2598$ (Tab. 4) mit $\lambda = 1,264$ berechnet. Dazu wurden die μ -Werte zu $R = 2,0$; 2,2 und 2,4 quadratisch interpoliert. Man erhält so:

$$R = 2,1161 \text{ at. E.: } \mu = 1,5 \text{ Debye;}$$

$$R = 2,2598 \text{ at. E.: } \mu = 1,43 \text{ Debye.}$$

Experimentell liegen keine Werte vor. Aus ICC-Rechnungen resultieren $1,61 \text{ D}^{10}$ und $1,54 \text{ D}^7$. Diese Werte liegen im allgemeinen etwas zu hoch. Andere theoretische Rechnungen liefern $1,639 \text{ D}^8$, $1,97 \text{ D}^2$ und $0,93 \text{ D}^6$.

¹⁰ A. C. HURLEY, Proc. Roy. Soc. London **248 A**, 119 [1958].

Das Mikrowellenrotationsspektrum des SnO

THOMS TÖRRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1234—1236 [1967]; eingegangen am 19. Mai 1967)

The rotational transition $J=1 \rightarrow 2$ of 7 natural isotopic species of SnO has been observed at a temperature of about 850°C . The transition frequencies are described in terms of the DUNHAM coefficients Y_{01} , Y_{11} , Y_{21} , and Y_{02} . The internuclear distance r_e and the dissociation energy D have been calculated from the spectrum.

In zwei früheren Arbeiten^{1,2} ist über die Mikrowellenspektren von PbO und GeO berichtet worden. Die Untersuchungen wurden jetzt mit der Messung des Spektrums von SnO fortgesetzt. Wie bei den beiden zuerst untersuchten Substanzen war auch beim SnO die Messung in einem konventionellen STARK-Effekt-Spektrometer mit heizbarer Absorptionszelle wegen chemischer Schwierigkeiten nicht möglich. Die Substanz reagiert mit den heißen Wänden der Absorptionszelle. Außerdem zerfällt das SnO in der Gasphase teilweise, so daß sich kein stationärer Dampfdruck einstellen kann. Die Messungen wurden deshalb mit dem Molekülstrahl-Absorptions-Spektrometer durchgeführt, das sich bei ähnlichen Schwierigkeiten bei den Messungen am PbO und GeO bewährt hat.

Die Spektren wurden bei einer Temperatur von etwa 850°C registriert. Dabei konnte sowohl reines SnO als auch ein Gemisch von Sn und SnO_2 als Ausgangssubstanz verwendet werden. Die Substanzen reagieren nach der Gleichung $2 \text{ SnO} \rightleftharpoons \text{Sn} + \text{SnO}_2$ miteinander. Bei der Temperatur von 850°C liegt das Gleichgewicht dieser Reaktion auf der rechten Seite. Da jedoch der Dampfdruck des SnO wesentlich höher ist als der von Sn und SnO_2 , verdampft nur das SnO und wird so aus der Reaktion herausgenommen. Auf diese Weise werden Sn und SnO_2

vollständig in SnO umgesetzt. Ein gleiches Verhalten wurde schon beim GeO beobachtet und dort zur Darstellung der Substanz benutzt. Beim Verdampfen des SnO tritt ein heftiges Sprühen der Substanz auf. Dadurch setzt sich der Schlitz des Molekülstrahlrofens relativ rasch zu, und die Meßzeit wird auf etwa eine halbe Stunde begrenzt. In der Gasphase zerfällt SnO teilweise. Der entstehende Sauerstoff führt zu einer Druckverbreiterung der Absorptionslinien und damit zu einem Verlust an Nachweisempfindlichkeit. Er muß daher laufend abgepumpt werden. Trotz dieser Schwierigkeiten konnte der Übergang am $\text{Sn}^{122}\text{O}^{16}$, das eine relative Häufigkeit von 4,7% hat, mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von 3 registriert werden.

Zwischen 42 366 und 42 527 MHz wurden 12 Absorptionslinien gefunden, die 7 Isotopenkombinationen zugeordnet werden müssen. Nur bei den beiden stärksten Isotopenkombinationen $\text{Sn}^{120}\text{O}^{16}$ und $\text{Sn}^{118}\text{O}^{16}$ mit relativen Häufigkeiten von 32,9% und 24,0% war eine Messung im Schwingungszustand $v=2$ möglich. Die Besetzungszahl und damit die Intensität des Überganges nimmt von einem Schwingungszustand zum nächsten um den Faktor 3 ab. Die gemessenen Frequenzen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

¹ T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **19 a**, 1426 [1964].

² T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **21 a**, 287 [1966].