

NOTIZEN

Moleküleigenschaften des F_2 nach dem SCF-MO-LC(LCGO)-Verfahren

R. JANOSCHEK und H. PREUSS

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München

(Z. Naturforsch. **24 a**, 674—675 [1969]; eingegangen am 14. März 1969)

Das F_2 wurde unter Berücksichtigung aller Elektronen mit dem ALLGEMEINEN PROGRAMMSYSTEM/SCF-MO-LC(LCGO)-VERFAHREN für einige Kernlagen behandelt. Im Energieminimum ergab sich eine Gesamtenergie von $-198,1137$ at. E., ein Gleichgewichtsabstand von $1,408$ Å sowie eine Ionisierungsenergie von $17,40$ eV. Die Schwingungsfrequenz wurde zu 1118 cm^{-1} berechnet. Nach einer Abschätzungsformel ergab sich weiter die Bindungsenergie des F_2 -Moleküls zu $1,62$ eV (Dissoziationsenergie $1,54$ eV).

The F_2 -molecule has been calculated by means of the GENERAL SCF-MO-LC(LCGO) PROGRAM SYSTEM for some nuclear configurations. In the minimum energy there was found a total energy of $-198,1137$ atomic units, an equilibrium distance of $1,408$ Å as well as an ionization energy of $17,40$ eV. The frequency of vibration gave 1118 cm^{-1} . After an estimation formula the bond energy for the F_2 -molecule led to $1,62$ eV (dissociation energy $1,54$ eV).

Das F_2 -Molekül gehört zu den zweiatomigen Molekülen, die bei der Dissoziation in Elektronensysteme mit ungerader Elektronenzahl zerfallen. Bei der Bestimmung der Dissoziationsenergie tritt die Schwierigkeit auf, daß das Molekül selbst nach einem closed shell-Verfahren berechnet werden kann, was für die Dissoziationsprodukte nicht möglich ist. Dies ist einer der Gründe, warum bei der Bestimmung der Dissoziationsenergie die Korrelationsenergie eine wichtige Rolle spielt. Wenn es also nicht möglich ist, die Energie als Funktion des Kernabstandes für alle Abstände genau zu berechnen, so kann eine sinnvolle Abschätzung der Dissoziationsenergie nur dann erwartet werden, wenn die Näherungen im Molekül sowie in den Dissoziationsprodukten von gleicher Güte sind.

In der Literatur ist dieses Molekül schon des öfteren behandelt worden¹, wobei neben der Gesamtenergie die Bindungsabstände, Schwingungsfrequenzen, Quadrupelmomente und Feldgradienten berechnet worden sind.

Ergebnisse

Die Berechnungen wurden mit dem ALLGEMEINEN PROGRAMMSYSTEM/SCF-MO-LC(LCGO)-VERFAH-

REN durchgeführt². Die verwendeten Ansätze bauten sich wie folgt auf:

$$F: \quad \begin{array}{l} 10 \text{ } \{s\}\text{-Funktionen} \\ 3 \text{ } \{p\}_{x,y,z}\text{-Gruppen} \quad (2) \end{array}$$

Insgesamt wurden 56 Gauß-Funktionen, die zu 38 Gruppen zusammengefaßt waren, verwendet.

Die Rechenzeit pro Kernlage betrug 3 h auf der IBM 7090.

Die Gesamtenergien für drei Kernabstände berechneten sich zu:

R [at. E.]	2,81	2,66	2,51
ε [at. E.]	$-198,1086$	$-198,1137$	$-198,1086$

Daraus ergibt sich im Minimum bei einem Kernabstand von $R=1,408$ Å eine Gesamtenergie von $-198,1137$ at. E. Die Ionisierungsenergie beträgt im Rahmen des Koopmansschen Theorems $17,40$ eV. Aus der Potentialkurve ergibt sich darüber hinaus eine Schwingungsfrequenz von 1118 cm^{-1} .

Die Bindungsenergie wurde nach der folgenden Formel

$$B = -\varepsilon(F_2) + 2 \varepsilon(F^-) - 2 J_{\text{exp}}(F^-) \quad (1)$$

abgeschätzt, in welcher $\varepsilon(F_2)$ die Gesamtenergie des Moleküls bedeutet und $\varepsilon(F^-)$ die Energie des F^- darstellt. $J_{\text{exp}}(F^-)$ bedeutet die experimentelle Ionisierungsenergie von F^- (Elektronenaffinität von F). Man erhält danach eine Bindungsenergie von $1,62$ eV, die mit den experimentellen Werten gut übereinstimmt³.

Interessenten stehen auf Anforderung die vollständigen Rechenergebnisse zur Verfügung.

Diskussion

Vergleichen wir die im vorigen Abschnitt angegebenen wellenmechanischen Ergebnisse mit den Messungen, so ist festzustellen, daß der berechnete Bindungsabstand von $1,408$ Å mit dem experimentellen von $1,409$ Å praktisch übereinstimmt. Dieses Ergebnis deckt sich mit vielen anderen Erfahrungen mit dem SCF-MO-LC(LCGO)-Verfahren, indem mit mittleren Ansätzen überraschend gute Bindungsabstände ausgerechnet werden können. Ähnliches gilt auch für die Ionisierungsenergie, deren experimenteller Wert zwischen $14,3$ und $17,8$ eV liegt⁴.

Die errechnete Schwingungsfrequenz von 1118 cm^{-1} ist um rund 200 cm^{-1} größer als der Experimental-

¹ K. HIJIKATA, J. Chem. Phys. **34**, 221 [1961]. — S. FRAGA and B. J. RANSIL, J. Chem. Phys. **36**, 1127 [1962]. — A. C. WAHL, J. Chem. Phys. **41**, 2600 [1964]. — G. DAS and A. C. WAHL, J. Chem. Phys. **44**, 87 [1966]. — R. KAPRAL, J. Chem. Phys. **46**, 2317 [1967]. — G. DAS and A. C. WAHL, J. Chem. Phys. (to be published). — F. E. HARRIS and H. H. MICHELS, Intern. J. Quantum Chem., Slater Symposium Issue, 329 [1967].

² G. DIERCKSEN and H. PREUSS, Intern. J. Quantum Chem. **1**, 349 [1967]; sowie H. PREUSS, Z. Naturforsch. **19 a**, 1335 [1964], **20 a**, 1290 [1965].

³ Private Mitteilung von Dr. W. STRICKER, Deutsche Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt eV., Institut für Raketentreibstoffe, Stuttgart.

⁴ R. W. KISER, Tables of Ionization Potentials, United States Atomic Energy Commission 1960.



wert. Diese Abweichung ist darauf zurückzuführen, daß einmal mit diesem Verfahren die Dissoziationsprodukte nicht berechnet werden können, zum anderen dürfte dadurch auch die Korrelationsenergie in stärkerem Maße vom Kernabstand abhängen.

Zur Interpretation der Formel (1) kann folgendes gesagt werden. In der Regel erhält man mit dem SCF-Verfahren dann gute Bindungsenergiwerte, wenn auch die Dissoziationsprodukte mit dem gleichen Verfahren berechnet werden können, was soviel bedeutet, daß die rechnerische Genauigkeit beim Molekül sowie bei den Dissoziationsprodukten ziemlich gleich ist und bei der Bildung der Bindungsenergie die beiden Fehler sich nahezu kompensieren. Das gleiche ist auch in (1) geschehen, denn die methodischen Fehler bei $\varepsilon(\text{F}_2^-)$ und $\varepsilon(\text{F}^-) - J_{\text{exp}}(\text{F}^-)$ sind ebenfalls von gleicher Größen-

ordnung, indem von der Energie des F^- der experimentelle Wert der Ionisierungsenergie abgezogen wird. Mit anderen Worten, nach (1) ist an Stelle von $\varepsilon(\text{F})$ eine Energie eingesetzt worden, die in der Güte einer SCF-Energie des Fluoratoms entspricht, indem die Größe

$$2 \varepsilon(\text{F}^-) - 2 J_{\text{exp}}(\text{F}^-) \quad (2)$$

für die Dissoziationsprodukte eingesetzt wurde.

Wir danken den Programmierern und Rechnern unserer Arbeitsgruppe für die Hilfe bei der Vorbereitung der Untersuchungen sowie den Operateuren am Rechenzentrum in Garching für das verständnisvolle Entgegenkommen, und ganz besonders Herrn Dr. DIERCKSEN, der das Allgemeine Programmsystem SCF-MO-LC(LCGO)-Verfahren programmiert hat.

An Analytical Formula for Continuous Absorption Coefficient for Negative Hydrogen Ion

T. TIETZ

Department of Theoretical Physics, University of Łódź,
Łódź-Poland

(Z. Naturforsch. **24 a**, 675–676 [1969]; received 14 November 1968)

The paper deduces an analytical expression for the continuous absorption coefficient of H^- . As known H^- absorption plays an important role in many stellar atmospheres. The coefficient has been calculated by several authors^{1–13} the most accurate numerical calculations being of CHANDRASEKHAR¹⁰ and JOHN¹².

The previous theoretical calculations have been carried out with many parameter ground states wave functions e. g. CHANDRASEKHAR and ELBERT used a HART and HERZBERG 20-parameter ground state wave function and a Hartree approximation for the continuum wave function.

A very simple expression for the coefficient has also been given by the author¹³. In order to derive an analytical expression for the continuous absorption coefficient of H^- we use the following ansatz for the 2-electron wave function which describes the bound state of H^- ion, namely:

$$\Psi_b(r, r') = \varphi_0(r) \varphi_1(r') \quad (1)$$

where
$$\varphi_1(r') = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r'} \quad (2)$$

is the 1s-function of neutral hydrogen. Exchange is neglected. The choice of ansatz (1) with φ_1 given by Eq. (2) leads to the following differential equation for φ_0 :

$$[\nabla^2 - 2V(r) + 2E_0] \varphi_0 = 0. \quad (3)$$

This equation is written in atomic units and $2|E| = k_0^2$; E_0 is the bound state having an energy equal in magnitude to the accepted electron affinity of hydrogen atom. The potential appearing in the last equation is known and given by:

$$V(r) = -e^{-2r}(1 + 1/r). \quad (4)$$

Since Eq. (3) cannot be solved exactly if $V(r)$ is given by the last equation we adopt for $V(r)$ the following approximate potential:

$$V(r) = -\frac{b e^{-ar}(1 + d e^{-ar})}{(1 - e^{-ar})(1 + c e^{-ar})} \quad (5)$$

where a , b , c and d are constants. Our approximate potential $V(r)$ has the advantage that with it one can solve exactly the Schrödinger Eq. (3) and obtain the ground state wave function

$$\varphi_0(r) = \frac{N_0}{2\sqrt{\pi}} \frac{e^{-k_0 r}(1 - a^{-ar})(1 + c e^{-ar})}{r} \quad (6)$$

where

$$b = \frac{a}{2} (1 - c) (2k_0 + a) \quad \text{and} \quad d = \frac{4c(k_0 + a)}{(1 - c)(2k_0 + a)} \quad (7)$$

and N_0 is the radial normalization constant given by

$$N_0^2 = \left[\frac{2(k_0 + a)}{a^2} \right] \cdot \left[\frac{k_0(2k_0 + a)(2k_0 + 3a)(k_0 + 2a)}{2k_0 + 3a(k_0 + 2a) + 4ck_0(k_0 + 2a) + c^2k_0(2k_0 + a)} \right]. \quad (8)$$

¹ C. K. JEN, Phys. Rev. **43**, 540 [1935].

² H. S. W. MASSEY and R. A. SMITH, Proc. Roy. Soc. London **A 17**, 155 [1936].

³ H. S. W. MASSEY and D. R. BATES, J. Astrophys. **91**, 202 [1940].

⁴ R. E. WILLIAMS, J. Astrophys. **96**, 438 [1942].

⁵ L. S. HEINRICH, J. Astrophys. **99**, 59 [1943].

⁶ S. CHANDRASEKHAR, Rev. Mod. Phys. **16**, 301 [1944]; J. Astrophys. **100**, 176 [1944].

⁷ S. CHANDRASEKHAR, J. Astrophys. **128**, 114 [1956].

⁸ S. GELTMAN, Phys. Rev. **104**, 346 [1956].

⁹ S. CHANDRASEKHAR, J. Astrophys. **128**, 114 [1958].

¹⁰ S. CHANDRASEKHAR and D. D. ELBERT, J. Astrophys. **128**, 633 [1958].

¹¹ S. J. SMITH and D. S. BURCH, Phys. Rev. **116**, 1125 [1959].

¹² T. L. JOHN, Monthly Notices, Roy. Astron. Soc. **121**, 41 [1960].

¹³ T. TIETZ, Phys. Rev. **124**, 493 [1961].