

Berechnung der Gitterenergie der Alkalihydrogenfluoride KHF_2 , RbHF_2 und CsHF_2

A. NECKEL, P. KUZMANY und G. VINEK

Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Z. Naturforsch. 26 a, 569–574 [1971]; eingegangen am 5. Dezember 1970)

In the paper of NECKEL, KUZMANY, and VINEK⁵ a procedure was proposed for the calculation of the electrostatic interaction energy of a crystal lattice provided the multipole moments of the particles are known. In the present paper a method for calculating multipole moments using LCAO-MO-wave functions is discussed. The multipole moments for the $[\text{FHF}]^-$ -ion and the Madelung energy of KHF_2 , RbHF_2 and CsHF_2 are evaluated. The results are compared with calculations obtained by using a point charge model. For KHF_2 , RbHF_2 and CsHF_2 the total lattice energies are evaluated.

Einleitung

Die Gitterenergie U_0 eines Ionenkristalls kann nach BORN und MAYER¹ durch die Berechnung der einzelnen Energiebeiträge gemäß

$$U_0 = U_M + U_D - U_R - U_Z \quad (1)$$

(U_M : Madelung-Energie², U_D : van der Waals-Energie, U_R : Abstoßungsenergie, U_Z : Nullpunktsenergie) ermittelt werden, wobei die Madelung-Energie U_M den weitaus größten Beitrag zu U_0 liefert.

Um die nichtsphärisch-symmetrische Ladungsverteilung des $[\text{FHF}]^-$ -Ions bei der Berechnung der Gitterenergie der Alkalihydrogenfluoride KHF_2 , RbHF_2 und CsHF_2 zu berücksichtigen, hat WADDINGTON³ die Ladungsverteilung des $[\text{FHF}]^-$ -Ions durch die Überlagerung einer Punktladung mit einem Quadrupol dargestellt. Dieser Autor nahm eine Abschätzung der Ion-Quadrupol-Energie für das Gitter vor und berechnete die Quadrupol-Quadrupol-Energie durch Summation der Beiträge nächster und übernächster Nachbarn.

Ersetzt man die reale Ladungsverteilung eines Gitterbausteines durch ein System von Punktladungen, so kann man, wie NECKEL und VINEK⁴ zeigen konnten, die elektrostatische Wechselwirkungsenergie durch eine Multipolentwicklung darstellen und eine exakte Summation über das Gitter durchführen. Zu Vergleichszwecken werden auch in der vor-

liegenden Arbeit die nach diesem Verfahren für KHF_2 , RbHF_2 und CsHF_2 erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt.

NECKEL, KUZMANY und VINEK⁵ haben eine Methode entwickelt, in der, vom Punktladungsmodell abgehend, die reale Ladungsverteilung zylindersymmetrischer Gitterbausteine bei der Berechnung der Madelung-Energie berücksichtigt wird. Da auch dieses Verfahren, das zur Berechnung der Madelung-Energie von KHF_2 , RbHF_2 und CsHF_2 herangezogen werden soll, eine Multipolentwicklung darstellt, ist zunächst eine Berechnung der Multipolmomente für das Hydrogenfluorid-Ion erforderlich.

Berechnung der Multipolmomente für das Hydrogenfluorid-Ion

Das Multipolmoment n -ter Ordnung, $Q^{(n)}$, setzt sich aus einem Elektronenbeitrag $Q_E^{(n)}$ und einem Kernbeitrag $Q_K^{(n)}$ zusammen

$$Q^{(n)} = Q_E^{(n)} + Q_K^{(n)} \quad (2)$$

Das Multipolmoment $Q_E^{(n)}$ der Elektronenverteilung ist nach Gl. (I, A 3)⁶ definiert durch

$$Q_E^{(n)} = - \int \dots \int \Phi^* \left\{ \sum_{i=1}^N r_i^n P_n(z_i/r_i) \right\} \Phi d\tau_1 \dots d\tau_N, \quad (3)$$

wobei Φ die Wellenfunktion des N -Elektronensystems ist; x_i , y_i , z_i bzw. r_i , ϑ_i , φ_i sind die Ko-

Sonderdruckanforderungen an Univ.-Doz. Dr. A. NECKEL, Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Währingerstraße 42, A-1090 Wien/Österreich.

¹ M. BORN u. M. GÖPPERT-MAYER, Handbuch der Physik, 2. Aufl., Berlin 1933, Band 24/2, Kap. 4/38, S. 710 ff.

² In der vorliegenden Arbeit wird die gesamte elektrostatische Wechselwirkungsenergie als Madelung-Energie bezeichnet.

³ T. C. WADDINGTON, Trans. Faraday Soc. 54, 25 [1958].

⁴ A. NECKEL u. G. VINEK, Z. Physik. Chem. 42 (3/4), 129 [1964].

⁵ A. NECKEL, P. KUZMANY u. G. VINEK, Z. Naturforsch. 26 a, 561 [1971]; voranstehende Arbeit.

⁶ Formeln, die sich auf die Arbeit⁵ beziehen, sind durch I gekennzeichnet.



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.

dinaten des i -ten Elektrons und $P_n(z_i/r_i)$ die Legendre-Polynome. Als Ursprung des Koordinatensystems wird der Schwerpunkt des Ions, d. h. für $[\text{FHF}]^-$ der H-Kern gewählt. Das $[\text{FHF}]^-$ -Ion ist linear, besitzt eine zylindersymmetrische Ladungsverteilung und ein Symmetriezentrum. Wegen des Vorliegens eines Symmetriezentrums verschwinden alle Multipolmomente ungerader Ordnung und es treten nur die Momente der 2^m -Pole (Ladung, Quadrupol, Hexadecapol usw.) auf.

Der Beitrag der Kerne, $Q_K^{(n)}$, ist gegeben durch

$$Q_K^{(0)} = 2 q_F + q_H, \quad (4a)$$

$$Q_K^{(n)} = 2 q_F d^n \quad (n > 0), \quad (4b)$$

wobei q_F die Kernladung von Fluor ($q_F = 9$), q_H die Kernladung von Wasserstoff ($q_H = 1$) und $2d$ der Abstand der beiden Fluor-Atome ($2d = 4,252 \text{ aE} = 2,2416 \text{ \AA}$) ist.

Für die Berechnung der Multipolmomente $Q_E^{(n)}$ des $[\text{FHF}]^-$ -Ions wird der Funktionensatz IV von CLEMENTI und MCLEAN⁷ benutzt. Diese Wellenfunktionen sind für das freie $[\text{FHF}]^-$ -Ion berechnet. Die Wellenfunktionen für das Ion im Kristall werden wegen der Polarisierungseffekte verschieden sein von den Wellenfunktionen für das freie (gasförmige) Ion. Dieser Einfluß wird in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt.

CLEMENTI und MCLEAN⁷ berechneten Wellenfunktionen für das $[\text{FHF}]^-$ -Ion nach der SCF-LCAO-MO-Methode. Im Grundzustand besitzt das $[\text{FHF}]^-$ -Ion die Elektronenkonfiguration

$$(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 \\ (3\sigma_u)^2 (1\pi_g)^4: 1\Sigma_g^+.$$

Die Molekülorbitale Ψ werden als eine Linearkombination von Symmetrieorbitalen dargestellt, die selbst wiederum durch eine Linearkombination von Atomorbitalen $\psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi)$ vom Slater-Typ (STO) gegeben sind

$$\psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = N_{n,l,m} r^{n-1} e^{-\zeta r} P_l^{|m|}(\cos \vartheta) \Phi_m(\varphi), \\ N_{n,l,m} = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right]^{1/2}, \quad (5) \\ \Phi_m(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} e^{im\varphi}.$$

Im Falle orthonormaler Molekülorbitale Ψ_S kann das Multipolmoment $Q_E^{(n)}$ als Erwartungswert einer

Summe von Einelektronen-Operatoren [vgl. Gl. (3)] als Summe der Beiträge $Q_{E,S}^{(n)}$ der einzelnen (besetzten) Molekülorbitale dargestellt werden:

$$Q_E^{(n)} = \sum_S p_S Q_{E,S}^{(n)} \quad (6)$$

p_S : Besetzungszahl des Molekülorbitals S .

Die Beiträge $Q_{E,S}^{(n)}$ sind gegeben durch

$$Q_{E,S}^{(n)} = - \int \Psi_S^* \{ r^n P_n(z/r) \} \Psi_S d\tau. \quad (7)$$

Da Ψ_S durch eine Linearkombination von STOs gegeben ist

$$\Psi_S = \sum_i c_i \psi_i, \quad (8)$$

kann $Q_{E,S}^{(n)}$ in folgender Form dargestellt werden

$$Q_{E,S}^{(n)} = - \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \psi_i^* \{ r^n P_n(\cos \vartheta) \} \psi_j d\tau.$$

Die Lösung der in Gl. (9) auftretenden Ein- bzw. Zweizentrenintegrale wird im Anhang beschrieben.

Für die Gesamtmomente $Q^{(n)}$ erhält man mit Hilfe der Wellenfunktionen von CLEMENTI und MCLEAN die in Tab. 1 angegebenen Werte. In dieser Tabelle sind auch die Multipolmomente angegeben, die man auf Grund eines Punktladungsmodells erhält, in dem an den Fluoratomen die Ladungen e_F und am H-Atom die Ladung $-(1 + 2e_F)$ lokalisiert wird. Für e_F erhält man nach HAMANO⁸ $-0,781$ Elementarladungen.

Tab. 1. Multipolmomente $Q^{(n)}$ für das $[\text{FHF}]^-$ -Ion in atomaren Einheiten.

Moment (n)	berechnet nach	
	Wellenfunktionen von CLEMENTI und MCLEAN ⁷	Punktladungsmodell mit $e_F = -0,781 \text{ aE}$
0.	- 1,00000	- 1,00000
2.	- 6,27620	- 7,06005
4.	- 23,4488	- 31,9106
6.	- 90,0955	- 144,232
8.	- 331,821	- 651,910

Berechnung der Madelung-Energie

Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie E pro Elementarzelle eines Kristalls kugel- oder zylindersymmetrischer Gitterbausteine ist durch Gl. (I, 27) gegeben. Bei Kenntnis von E erhält man die Madelung-Konstante M_{r_0} nach

$$M_{r_0} = - \frac{E}{p} \frac{r_0}{e_0^2}, \quad (10)$$

⁷ E. CLEMENTI u. A. D. MCLEAN, J. Chem. Phys. **36**, 745 [1962].

⁸ H. HAMANO, Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 741 [1957].

p : Anzahl der Moleküle (Formelgewichte) pro Elementarzelle, r_0 : ein charakteristischer Abstand, auf den die Madelung-Konstante bezogen ist, e_0 : Elementarladung.

Mißt man bei der Berechnung von E nach (I, 27) alle auftretenden Ladungen in e_0 , alle Längen in Einheiten von r_0 und alle Multipolmomente in Einheiten von $r_0^n e_0$, so ergibt sich die (dimensionslose) Madelung-Konstante zu

$$M_{r_0} = -E/p. \quad (11)$$

Daraus erhält man die Madelung-Energie pro Mol

$$U_M = M_{r_0} (e_0^2/r_0) N_L. \quad (12)$$

Madelung-Energie der Alkalihydrogenfluoride

Die Verbindungen KHF_2 , RbHF_2 und CsHF_2 besitzen tetragonal raumzentrierte Elementarzellen der Raumgruppe D_{4h}^{18} mit den in Tab. 2 angegebenen Abmessungen.

Tab. 2. Gitterparameter der Alkalihydrogenfluoride.

Verbindung	a (Å)	c (Å)	Literatur
KHF_2	5,67	6,81	9, 10, 11, 12
RbHF_2	5,90	7,26	10
CsHF_2	6,14	7,84	10

Obwohl der F-F-Abstand in der Literatur⁹⁻¹² mit $2d = 2,26$ Å angegeben wird, wurde für die vorliegenden Berechnungen der Wert $2d = 2,2416$ Å verwendet, da auch die Wellenfunktionen von CLE-

MENTI und MCLEAN⁷ für diesen Abstand berechnet worden sind.

Nach Gl. (I, 27) und unter Verwendung der Multipolmomente aus Tab. 1 ergibt sich die Madelung-Konstante als Summe von Beiträgen der einzelnen Ableitungen. Diese Beiträge und die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt. In dieser Tabelle sind auch die nach dem Punktladungsmodell⁴ berechneten Werte angeführt.

Die von NECKEL und VINEK⁴ vorgeschlagene Multipolentwicklung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie erlaubt die nach dem Punktladungsmodell berechnete Madelung-Konstante in eine Potenzreihe von (d/a) zu entwickeln

$$M_a = A_0 + \{A_2(d/a)^2 + A_4(d/a)^4 + \dots\} e_F + \{B_2(d/a)^2 + B_4(d/a)^4 + \dots\} e_F^2. \quad (13)$$

Die Werte der Parameter A_i und B_i , die vom c/a -Verhältnis abhängen, sind in Tab. 4 wiedergegeben. (Um einen Vergleich mit den aus den Wellenfunktionen erhaltenen Werten zu ermöglichen, wurden die Koeffizienten derart berechnet, daß die Wechselwirkungen höchstens Momenten von 8. Ordnung entsprechen.) Gl. (13) erlaubt die Berechnung von M_a für verschiedene F-H-Abstände d und für verschiedene Partialladungen e_F am F-Atom. A_0 ist die Madelung-Konstante für punktförmige Hydrogenfluoridionen.

Wie sich zeigt, ist bei Vorliegen eines geeigneten Punktladungsmodells die Übereinstimmung zwischen den Madelung-Energien, die auf Grund des Punktladungsmodells berechnet wurden, und den

Tab. 3. Beiträge der Ableitungen zu den Madelung-Konstanten.

Ableitung	KHF_2		RbHF_2		CsHF_2	
	Wellenfunktionen	Punktladungen	Wellenfunktionen	Punktladungen	Wellenfunktionen	Punktladungen
0.	2,96838	2,96838	2,96358	2,96358	2,95041	2,95041
2.	$1,77784 \cdot 10^{-1}$	$1,99987 \cdot 10^{-1}$	$1,36837 \cdot 10^{-1}$	$1,53776 \cdot 10^{-1}$	$8,95495 \cdot 10^{-2}$	$1,00740 \cdot 10^{-1}$
4.	$-5,17960 \cdot 10^{-2}$	$-7,74204 \cdot 10^{-2}$	$-3,54805 \cdot 10^{-2}$	$-5,47731 \cdot 10^{-2}$	$-2,02993 \cdot 10^{-2}$	$-3,34202 \cdot 10^{-2}$
6.	$2,14458 \cdot 10^{-2}$	$3,31028 \cdot 10^{-2}$	$1,54754 \cdot 10^{-2}$	$2,38786 \cdot 10^{-2}$	$1,06944 \cdot 10^{-2}$	$1,65241 \cdot 10^{-2}$
8.	$-2,28209 \cdot 10^{-3}$	$-4,31406 \cdot 10^{-3}$	$-1,49165 \cdot 10^{-3}$	$-2,83709 \cdot 10^{-3}$	$-9,41245 \cdot 10^{-4}$	$-1,80180 \cdot 10^{-3}$
10.	$1,54515 \cdot 10^{-4}$	$3,41507 \cdot 10^{-4}$	$7,44790 \cdot 10^{-5}$	$1,65057 \cdot 10^{-4}$	$2,90813 \cdot 10^{-5}$	$6,51410 \cdot 10^{-5}$
12.	$-6,08548 \cdot 10^{-5}$	$-1,33450 \cdot 10^{-4}$	$-2,07891 \cdot 10^{-5}$	$-6,71514 \cdot 10^{-5}$	$-9,01471 \cdot 10^{-6}$	$-3,14538 \cdot 10^{-5}$
14.	$9,91024 \cdot 10^{-6}$	$3,11688 \cdot 10^{-5}$	$4,93498 \cdot 10^{-6}$	$1,55274 \cdot 10^{-5}$	$2,36757 \cdot 10^{-6}$	$7,44996 \cdot 10^{-6}$
16.	$-9,09175 \cdot 10^{-6}$	$-3,50922 \cdot 10^{-5}$	$-4,76580 \cdot 10^{-6}$	$-1,84035 \cdot 10^{-5}$	$-2,49446 \cdot 10^{-6}$	$-9,63345 \cdot 10^{-6}$
M_a	3,11363	3,11994	3,07898	3,08521	3,02945	3,03248
U_M	182,244	182,613	173,190	173,541	163,743	163,907

[kcal/
Mol]

⁹ R. M. BOZORTH, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 2128 [1923].

¹⁰ R. KRUH, K. FUWA u. T. E. MCEVER, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4256 [1956].

¹¹ L. HELMHOLZ u. M. T. ROGERS, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2590 [1939].

¹² S. W. PETERSON u. H. A. LEVY, J. Chem. Phys. **20**, 704 [1952].

Tab. 4. Koeffizienten für das Punktladungsmodell.

	KHF ₂	RbHF ₂	CsHF ₂
A_0	$2,96838 \cdot 10^0$	$2,96358 \cdot 10^0$	$2,95041 \cdot 10^0$
A_2	$-6,55370 \cdot 10^0$	$-5,45612 \cdot 10^0$	$-3,87108 \cdot 10^0$
A_4	$1,42037 \cdot 10^2$	$1,35892 \cdot 10^2$	$1,27053 \cdot 10^2$
A_6	$-1,34023 \cdot 10^2$	$-1,27297 \cdot 10^2$	$-1,18272 \cdot 10^2$
A_8	$-2,26044 \cdot 10^2$	$-2,03514 \cdot 10^2$	$-1,64679 \cdot 10^2$
B_2	0,0	0,0	0,0
B_4	$9,87228 \cdot 10^1$	$1,05043 \cdot 10^2$	$1,13333 \cdot 10^2$
B_6	$7,38248 \cdot 10^2$	$6,70016 \cdot 10^2$	$5,80808 \cdot 10^2$
B_8	$-3,32421 \cdot 10^3$	$-3,00320 \cdot 10^3$	$-2,60706 \cdot 10^3$
B_{10}	$6,14863 \cdot 10^3$	$4,42154 \cdot 10^3$	$2,59987 \cdot 10^3$
B_{12}	$-6,14944 \cdot 10^4$	$-4,98472 \cdot 10^4$	$-3,76748 \cdot 10^4$
B_{14}	$3,67594 \cdot 10^5$	$3,19398 \cdot 10^5$	$2,67799 \cdot 10^5$
B_{16}	$-1,05924 \cdot 10^7$	$-1,04902 \cdot 10^7$	$-1,03924 \cdot 10^7$

Werten, die aus den Multipolmomenten erhalten wurden, recht gut. Die Verbesserung, die durch Berücksichtigung der nichtsphärisch-symmetrischen Ladungsverteilung des Hydrogenfluoridions erzielt wurde, beträgt etwa 5–8 kcal/Mol. Es zeigte sich, daß im allgemeinen der Beitrag der Multipolmomente höherer Ordnung sehr rasch abnimmt, so daß eine Berücksichtigung von Multipolmomenten höchstens 8. Ordnung ausreicht.

Die beschriebene Methode kann für alle linearen, symmetrischen Moleküle und Molekülionen verwendet werden. Für nichtzentrosymmetrische lineare Moleküle treten auch Multipolmomente ungerader Ordnung auf. In diesem Fall ist zu prüfen, ob die Elementarzelle kein resultierendes Dipolmoment besitzt, da sonst die Ewaldsche Summationsmethode nicht vorbehaltlos anwendbar ist.

Berechnung der Gitterenergie

Die Dispersionsenergie U_D ist nach MAYER¹³ durch Gl. (14) gegeben:

$$U_D = \{S_6^{+-} c_{+-} + [S_6^{++} c_{++} + S_6^{--} c_{--}]\} \frac{N_L}{a^6} \quad (14)$$

Die Gittersummen S_6 wurden für die entsprechenden Gitterparameter durch direkte Summation berechnet. Für die Wechselwirkungskonstanten c wurden die von MAYER¹³ angegebenen Werte für die Alkalifluoride verwendet.

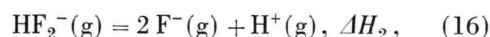
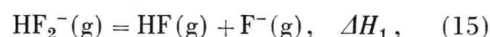
Für die Abstoßungsenergie U_R und die Nullpunktsenergie U_Z wurden die von WADDINGTON³ für die Alkalihydrogenfluoride berechneten Werte verwendet.

Die somit nach Gl. (1) ermittelten Gitterenergien sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tab. 5. Gitterenergien der Alkalihydrogenfluoride (alle Werte in kcal/Mol).

	KHF ₂	RbHF ₂	CsHF ₂
U_M	182,2	173,2	163,7
U_D	8,0	9,5	12,1
$-U_R$	-33,0	-29,6	-24,7
$-U_Z$	-1,0	-0,8	-0,7
U_0	156,2	152,3	150,4
Korrektur auf 298°K	0,9	0,9	0,9
U_{298}	157,1	153,2	151,3

Die Kenntnis der Gitterenergien erlaubt die Berechnung der Enthalpie der Reaktionen



bei 298 °K.

Wie WADDINGTON³ gezeigt hat, ist ΔH_1 gegeben durch

$$\Delta H_1 = U_{MF} - U_{MHF_2} - \Delta H_3. \quad (17)$$

U_{MF} und U_{MHF_2} sind hierbei die Gitterenergien der Alkalifluoride bzw. Alkalihydrogenfluoride bei 298 °K, und ΔH_3 ist die Enthalpie der Reaktion



Die Enthalpie ΔH_2 kann berechnet werden nach

$$\Delta H_2 = \Delta H_4 + \Delta H_1, \quad (19)$$

mit $\text{HF}(g) = \text{H}^+(g) + \text{F}^-(g)$, ΔH_4 bei 298 °K.

Die aus den Bildungsenthalpien berechneten Werte für ΔH_3 und ΔH_4 wurden der Arbeit WADDINGTONS³ entnommen, die Gitterenergien der Alkalifluoride der Arbeit von CUBICCOTTI^{14,15}. Die berechneten Werte für ΔH_1 und ΔH_2 sind in Tab. 6 wiedergegeben.

Tab. 6. Reaktions- und Bildungsenthalpien (alle Werte in kcal/Mol).

	KHF ₂	RbHF ₂	CsHF ₂
U_{MHF_2}	157,1	153,2	151,3
U_{MF}	195,2	186,6	179,3
ΔH_3	-21,8	-21,3	-25,0
ΔH_4	367,3	367,3	367,3
ΔH_1	59,9	54,7	53,0
ΔH_2	427,2	422,0	420,3

¹³ J. MAYER, J. Chem. Phys. **1**, 270 [1933].

¹⁴ D. CUBICCOTTI, J. Chem. Phys. **31**, 1646 [1959].

¹⁵ D. CUBICCOTTI, J. Chem. Phys. **31**, 1579 [1959].

Dem Vorstand des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. H. NOWOTNY, danken wir für die stete Förderung, die er dieser Arbeit angedeihen ließ. — Herrn Dr. K. SCHWARZ und Herrn P. RASTL danken wir für wertvolle Diskussionen und Anregungen, Herrn R. WYTEK für mühevollen Rechenarbeit. — Dem Vorstand des Institutes für Statistik der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. SAGOROFF, danken wir für die freundliche Überlassung von Rechenzeiten an der Rechanlage (IBM 360/44) des Institutes.

Anhang

In Übereinstimmung mit CLEMENTI und MCLEAN⁷ wird im [FHF]⁻-Ion die in Abb. 1 wieder gegebene Geometrie angenommen.

Bei der Berechnung der Multipolmomente $Q_{E,S}^{(k)}$ nach Gl. (9) treten Einelektronen-Ein- und -Zweizentrenintegrale auf von der Form

$$I_{ij}^{(k)}(\alpha_1, \alpha_2) = \int \psi_i^*(r_{\alpha_1}, \vartheta_{\alpha_1}, \varphi_{\alpha_1}) r^k P_k(\cos \vartheta) \cdot \psi_j(r_{\alpha_2}, \vartheta_{\alpha_2}, \varphi_{\alpha_2}) d\tau. \quad (A 1)$$

Hierbei sollen α_1 und α_2 jeweils das Zentrum (eines der 3 Atome F, H, F') bezeichnen, an dem sich die STO-Atomorbitale ψ_i, ψ_j befinden. $r_{\alpha_i}, \vartheta_{\alpha_i}, \varphi_{\alpha_i}$ stellen die Koordinaten in dem lokalen Koordinatensystem mit dem Zentrum α_i als Ursprung dar. Die Koordinaten r, ϑ beziehen sich in jedem Fall auf das System mit dem Ursprung im H-Atom.

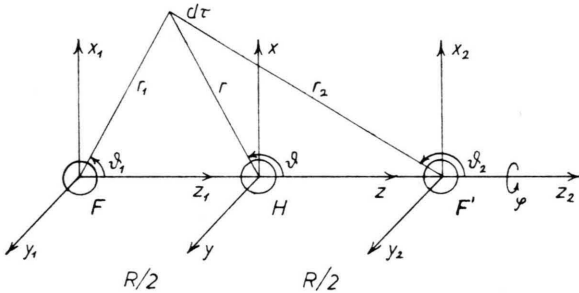


Abb. 1. Geometrie des [FHF]⁻-Ions.

Die Atomorbitale haben die Form [vgl. Gl. (5)]:

$$\psi_i(r_{\alpha}, \vartheta_{\alpha}, \varphi_{\alpha}) = N_{n_i, l_i, m_i} r^{n_i-1} \exp\{-\zeta_i r_{\alpha}\} \cdot P_{l_i}^{m_i}(\cos \vartheta_{\alpha}) \Phi_{m_i}(\varphi_{\alpha}) \quad (A 2)$$

mit

$$N_{n_i, l_i, m_i} = \frac{(2 \zeta_i)^{n_i+1/2}}{[(2 n_i)!]^{1/2}} \left[\frac{(2 l_i+1)(l_i-|m_i|)!}{2(l_i+|m_i|)!} \right]^{1/2} \quad (A 3)$$

¹⁶ A. KUPPERMANN, M. KARPLUS u. L. M. ISAACSON, Z. Naturforsch. **14a**, 311 [1959].

$$\text{und} \quad \Phi_{m_i}(\varphi_{\alpha}) = (2\pi)^{-1/2} \exp\{i m_i \varphi_{\alpha}\}, \quad (A 4)$$

wobei n_i, l_i, m_i die Quantenzahlen und ζ_i die für die Atome optimierten Slater-Exponenten sind.

Die $P_{l_i}^{m_i}(\cos \vartheta_{\alpha})$ bzw. $P_k(\cos \vartheta)$ sind nicht normalisierte Legendre-Polynome. Diese lassen sich entwickeln¹⁶:

$$P_l^{m_i}(\cos \vartheta) = \frac{1}{2^l l!} (l+|m|)! (1-\cos^2 \vartheta)^{|m|/2} \cdot \sum_{p=0}^{1/2(l-|m|)} (-1)^p \binom{l}{p} \binom{2l-2p}{l-|m|-2p} (\cos \vartheta)^{l-|m|-2p}. \quad (A 5)$$

Zur Berechnung der Integrale $I_{ij}^{(k)}(\alpha_1, \alpha_2)$ entwickelt man nun alle auftretenden Polynome nach Gl. (A 5), führt sodann elliptische Koordinaten mit den Zentren in α_1 und α_2 ein und entwickelt alle auftretenden Potenzen nach dem binomischen Lehrsatz. Unter Berücksichtigung der Beziehung

$$\int_0^{2\pi} \Phi_{m_i}^*(\varphi) \Phi_{m_j}(\varphi) d\varphi = \delta_{m_i m_j} \quad (A 6)$$

und mittels der Hilfsintegrale

$$A_m(c) = \int_1^{\infty} \mu^m e^{-c\mu} d\mu, \quad B_m(c) = \int_{-1}^{+1} v^m e^{-cv} dv,$$

ergibt sich so:

$$I_{ij}^{(k)}(\alpha_1, \alpha_2) = C_{ij} N_{n_i, l_i, m_i} N_{n_j, l_j, m_j} a^{n_i+n_j+k+1} \cdot \sum_{p=0}^{\leq 1/2(l_i-|m|)} \sum_{q=0}^{\leq 1/2(l_j-|m|)} \sum_{f=0}^{\leq k/2} \sum_{v=0}^{|m|} \sum_{w=0}^{|m|} \cdot \binom{l_i}{p} \binom{2l_i-2p}{l_i-|m|-2p} \binom{l_j}{q} \binom{2l_j-2q}{l_j-|m|-2q} \cdot \binom{k}{f} \binom{2k-2f}{k-2f} \binom{|m|}{v} \binom{|m|}{w} \cdot \sum_{r=0}^{r_{\max}} \sum_{s=0}^{s_{\max}} \sum_{t=0}^{t_{\max}} \sum_{u=0}^{u_{\max}} \sum_{g=0}^{g_{\max}} \sum_{h=0}^{h_{\max}} \cdot \binom{r_{\max}}{r} \binom{s_{\max}}{s} \binom{t_{\max}}{t} \binom{u_{\max}}{u} \binom{g_{\max}}{g} \binom{h_{\max}}{h} \cdot (-1)^{\kappa+\kappa'} A_{\sigma+\sigma'}(c_1) B_{\varrho+\varrho'}(c_2)$$

mit

$$C_{ij} = \frac{(l_i+|m|)! (l_j+|m|)!}{l_i! l_j! 2^{l_i+l_j+k}},$$

$$\kappa = p + q + f + v + w,$$

$$\sigma = n_i + n_j + k - 2v - r - s - t - u,$$

$$\varrho = l_i + l_j - 2|m| + k - 2p$$

$$- 2q - 2f + 2w + r + s - t - u,$$

$$c_1 = a(\zeta_i + \zeta_j), \quad |m| = |m_1| = |m_2|.$$

Die Größen $a, r_{\max}, s_{\max}, t_{\max}, u_{\max}, g_{\max}, h_{\max}, \kappa', \sigma', \varrho', c_2$ hängen, wie in Tab. 7 angegeben, noch jeweils von den Zentren α_1, α_2 ab.

Tab. 7. Koeffizienten für die Integrale $I_{ij}^{(k)}$.

Zentren	F, F'	F, H	H, F'	F, F	F', F'
a	$R/2$	$R/4$			
r_{\max}	$n_i - l_i + 2p$			$n_i + n_j - l_i - l_j + 2p + 2q - 1$	
s_{\max}	$n_j - l_j + 2q$	$n_j - l_j + 2q + 2f$		$2f + 1$	
t_{\max}	$l_i - m - 2p$			$l_i + l_j - 2m - 2p - 2q$	
u_{\max}	$l_j - m - 2q$	$l_j - m - 2p + k - 2f$		$k - 2f$	
g_{\max}	f	0			
h_{\max}	g	0			
κ'	$s + u + h$	$s + u$	$r + t$	$s + u$	$r + t$
σ'	$-2g$	0			
ϱ'	$2g - 2h$	0			
c_2	$a(\zeta_i - \zeta_j)$	$a(\zeta_i - \zeta_j)$	$a(\zeta_j - \zeta_i)$	$a(\zeta_j + \zeta_i)$	$-a(\zeta_i + \zeta_j)$