



Tab. 1. Experimentell ermittelte Konstanten der Zustände des  $C_2$ -Moleküls \*.

Zustand Benennung nach** 1, 11		$T_e$		$\omega_e$	$r_e$		$D_e$	Dissoziations- produkte	Lit.
		cm <sup>-1</sup>	DRy		Å	a <sub>0</sub>			
x <sup>1</sup> $\Sigma_g^+$	X <sup>1</sup> $\Sigma_g^+$	0	0	1855	1,2425	2,3480	6,22	3P + 3P	1
X' <sup>3</sup> $\Pi_u$	a <sup>3</sup> $\Pi_u$	716	0,0033	1641	1,3119	2,4792	6,14	3P + 3P	1
A' <sup>3</sup> $\Sigma_g^-$	b <sup>3</sup> $\Sigma_g^-$	6 434	0,0293	1470	1,3693	2,5877	5,43	3P + 3P	1
b <sup>1</sup> $\Pi_u$	A <sup>1</sup> $\Pi_u$	8 391	0,0382	1608	1,3184	2,4915	5,18	3P + 3P	1, 17
A' <sup>3</sup> $\Sigma_u^+$	c <sup>3</sup> $\Sigma_u^+$	13 312	0,0607	1962	1,23	2,32	4,57	3P + 3P	1
A <sup>3</sup> $\Pi_g$	d <sup>3</sup> $\Pi_g$	20 023	0,0912	1788	1,2660	2,3924	3,74	3P + 3P	1, 30
c <sup>1</sup> $\Pi_g$	C <sup>1</sup> $\Pi_g$	34 262	0,1561	1809	1,2552	2,3720	1,98	3P + 3P	1, 11
c' <sup>1</sup> $\Pi_g$	C' <sup>1</sup> $\Pi_g$	39 366	0,1794	1697	1,2813	2,4214	3,87	1D + 1D	11
B <sup>3</sup> $\Pi_g$	e <sup>3</sup> $\Pi_g$	40 797	0,1859	1107	1,5350	2,9008	2,43	3P + 1D	1, 30
d <sup>1</sup> $\Sigma_u^+$	D <sup>1</sup> $\Sigma_u^+$	43 240	0,1970	1830	1,2378	2,3392	4,81	1D + 1S	1
e <sup>1</sup> $\Sigma_g^+$	E <sup>1</sup> $\Sigma_g^+$	55 035	0,2508	1672	1,2517	2,3654	1,93	1D + 1D	1, 14
—	f <sup>3</sup> $\Sigma_g^-$	71 046	0,3237	1361	1,393	2,632	4,90	3P + 2p 3s 3P	15
—	g <sup>3</sup> $\Delta_g$	72 455	0,3301	1458	1,358	2,566	4,72	3P + 2p 3s 3P	15
—	F <sup>1</sup> $\Pi_u$	74 678	0,3403	1558	1,307	2,470	4,45	3P + 2p 3s 3P	15

\* Weitere Konstanten siehe B. ROSEN (Herausgeber), Spectroscopic Data Relative to Diatomic Molecules, Pergamon Press 1970, S. 81.

\*\* In der vorliegenden Arbeit wird durchweg die von BALLIK und RAMSAY<sup>1</sup> sowie MESSERLE und KRAUSS<sup>11</sup> eingeführte Benennung der Terme benutzt (1. Spalte), da alle zitierten Arbeiten hiervon Gebrauch machen. Die von HERZBERG et al.<sup>15</sup> vorgeschlagene neue Benennung ist in der zweiten Spalte aufgeführt.

nur 716 cm<sup>-1</sup> höher. MESSERLE und KRAUSS<sup>11</sup> bestimmten die Dissoziationsenergie  $D_0$  des Grundzustandes zu 6,11 eV; dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit früheren Arbeiten<sup>12, 28, 29</sup>. Die Verfasser fanden außerdem einen weiteren <sup>1</sup> $\Pi_g$ -Zustand (c'<sup>1</sup> $\Pi_g$ )<sup>11</sup>, der c<sup>1</sup> $\Pi_g$  wegen des Überkreuzungsverbots<sup>1</sup> stark stört. Analoge (schwächere) Störungen bei den entsprechenden Triplett-Zuständen waren schon länger bekannt<sup>1, 30</sup> (Abb. 2).

Die höchsten bekannten Terme F<sup>1</sup> $\Pi_u$ , g<sup>3</sup> $\Delta_g$  und f<sup>3</sup> $\Sigma_g^-$  sind Rydberg-Zustände<sup>15</sup>. Nach HERZBERG et al.<sup>15</sup> sollte auch e<sup>1</sup> $\Sigma_g^+$  ein Rydberg-Zustand sein; ihm war ursprünglich von FREYMARK<sup>14</sup> die Konfiguration KK 2 $\sigma_g^2$  1 $\pi_u$  4 3 $\sigma_g^2$  zugeschrieben worden.

Semiempirische Untersuchungen des  $C_2$ -Moleküls unternahmen MULLIKEN<sup>31</sup> sowie CLEMENTI und PITZER<sup>32</sup>. Die ersten ab-initio-Rechnungen führten ARAKI et al.<sup>33</sup> nach der VB-Methode durch, wobei sie die 1s-Elektronen mit dem Kern vereinigten. Einen SCF-Ansatz von RANSIL<sup>34</sup> verbesserten FRAGA und RANSIL<sup>35</sup> mit einer anschließenden CI-Rechnung. VERHAEGEN et al.<sup>36</sup> untersuchten die tiefsten Zustände in SCF- und anschließenden CI-Rechnungen mit einer 2-Zeta-Slater-Basis. Eine sehr ausführliche Berechnung des gesamten  $C_2$ -Termschemas veröffentlichten FOUGERE und NESBET<sup>37</sup>. Zum ersten Mal ergibt sich die richtige energetische Reihenfolge der beiden tiefsten Molekülterme. Die dort mit II und III bezeichneten Ansätze werden später mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit verglichen. Ta-

belle 2 stellt einige ausgewählte Ergebnisse der bisherigen Arbeiten zusammen.

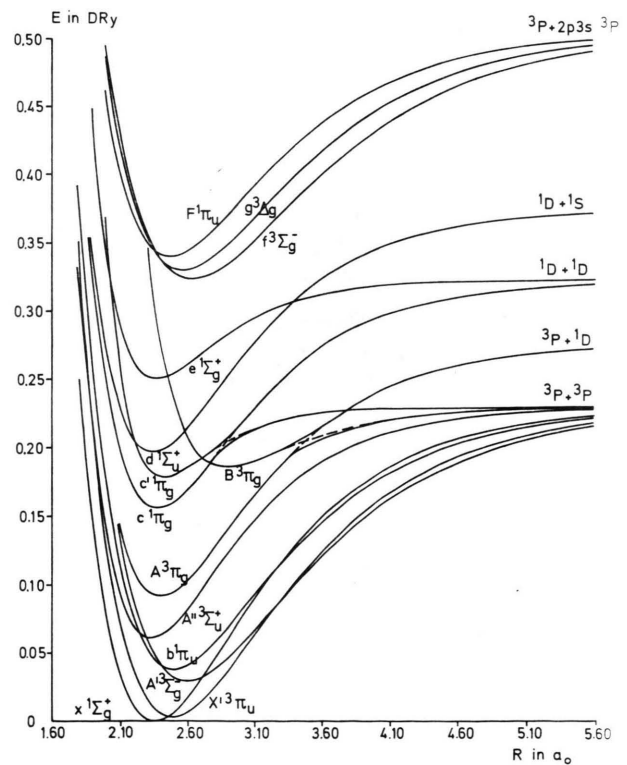


Abb. 2. Morse-Potentialkurven des  $C_2$ -Moleküls nach experimentellen Daten<sup>1, 11, 15</sup>. Aufgetragen ist die Energie  $E$  in DRy über dem Kernabstand  $R$  in Bohrschen Radien  $a_0$ .

Tab. 2. Übersicht der bisherigen ab-initio-Berechnungen des C<sub>2</sub>-Moleküls.

## a. SCF-Rechnungen

Verfasser	Atomfunktions-basis <sup>a</sup>	Gesamtenergie für $x^1\Sigma_g^+$ (DRy)	beim Kernabstand <sup>b</sup>	Bindungsenergie $D_e$ (eV)	Atomenergie C <sup>3</sup> P (DRy)
RANSIL 1960 <sup>34</sup>	STO, MB	− 75,2238	e	—	− 37,6224
GREENSHIELDS (vgl. <sup>38, 39, 40</sup> )	STO mit d + f-Fkt.	− 75,4062	e	0,8	− 37,6886
MOSKOWITZ 1965 <sup>34a</sup>	Gauß	− 75,3578	e	—	− 37,6852
VERHAEGEN et al. 1967 <sup>36</sup>	2 $\zeta$ -STO + d-Fkt.	− 75,385	t	0,35	− 37,686
BUENKER et al. 1967 <sup>38</sup>	Gauß Lobe	− 75,2823	e	—	− 37,6805
BUENKER et al. 1967 <sup>38</sup>	Gauß Lobe, E	− 75,3500	e	—	− 37,6807
Hartree-Fock-Grenze <sup>36</sup>		− 75,459			

## b. SCF-MO-CI-Berechnungen

Verfasser	Atomfunktions-basis <sup>a</sup>	Gesamtenergie für $x^1\Sigma_g^+$ (DRy)	beim Kernabstand <sup>b</sup>	Bindungsenergie $D_e$ (eV)	Gesamtenergie für $X'^3\Pi_u - x^1\Sigma_g^+$ (DRy)	Differenz $X'^3\Pi_u - x^1\Sigma_g^+$ (eV)	Atomenergie C <sup>3</sup> P (DRy) (meist SCF)
FRAGA et al. 1962 <sup>35</sup>	STO, MB	− 75,3193	e	2	—	—	− 37,6224
FOUGERE et al. 1966 <sup>37</sup>	2 $\zeta$ -STO (II)	− 75,5040	t <sup>c</sup>	6,76	− 75,4564	1,3	− 37,6269
FOUGERE et al. 1966 <sup>37</sup>	2 $\zeta$ -STO + d-Fkt. (III)	− 75,5711	t <sup>c</sup>	5,39	− 75,5592	0,3	− 37,6863
VERHAEGEN 1968 <sup>36</sup>	2 $\zeta$ -STO + d-Fkt.	− 75,531	t	4,3	− 75,551	− 0,54	− 37,686
VERHAEGEN 1968 <sup>36</sup>	2 $\zeta$ -STO + d-Fkt. (+ Korr.)	(− 75,919)	t	(6,27)	(− 79,921)	(− 0,05)	(− 37,844)
Experimentell <sup>11, 41</sup>	—	− 75,940	e	6,22 ± 0,04	− 75,937	+ 0,09	− 37,8558

<sup>a</sup> STO=Slater-Basis; MB=minimale Basis; Gauß Lobe, E=extended, langreichweitige Komponenten als selbständige Basisfunktionen in der SCF-Rechnung benutzt; (+Korr.)=semiempirische Korrelationsenergiekorrekturen.

<sup>b</sup> e=experimenteller Kernabstand; t=berechneter Gleichgewichtskernabstand.

<sup>c</sup> Die Gesamtenergien des Grundzustands gehören zu  $R=2,48 a_0$ . Dieser Kernabstand liegt in der Nähe des berechneten Gleichgewichtskernabstandes.

## II. Die atomare Basis

Als Basis wird in den folgenden Rechnungen ein von WHITTEN<sup>42</sup> angegebener Satz von kontrahierten Gauß-Lobe-Funktionen benutzt. In Abweichung von der bei Whitten angegebenen Tabelle wurde die s- und die p-Komponente mit dem jeweils kleinsten Exponenten als selbständige Basisfunktion in den SCF-Rechnungen benutzt. BUENKER, PEYERIMHOFF und WHITTEN<sup>38</sup> hatten bei ihrer SCF-Rechnung am C<sub>2</sub>-Molekül auf diese Weise eine Energieverbesserung von 0,07 DRy erzielt.

Zur Berechnung zweiatomiger Moleküle nimmt man häufig Slater-Funktionen als atomare Basis. Dagegen benutzt man bei der Berechnung drei- und mehratomiger Moleküle überwiegend Gauß-Funktionen wegen der wesentlich einfacheren Auswertung der Integrale. Es mag daher interessant sein, mit Gauß-Funktionen erzielte Ergebnisse mit den Resul-

taten einer Rechnung unter Verwendung von Slater-Funktionen für ein zweiatomiges Molekül zu vergleichen. Das C<sub>2</sub>-Molekül ist dazu recht gut geeignet, weil hier ausführliche CI-Rechnungen mit zwei verschiedenen 2-Zeta-Slater-Basisätzen vorliegen<sup>37</sup>, die mit dem in dieser Arbeit verwandten Gauß-Orbital-satz von Whitten z. Tl. vergleichbar sein sollten.

III. SCF-Rechnung für  $1\pi_u^4 - 1\Sigma_g^+$ 

An jedem Kern des C<sub>2</sub>-Moleküls werden jeweils die vier s-Funktionen und drei (x, y, z) mal zwei p-Funktionen der atomaren Basis lokalisiert. Bezüglich Inversion am Molekülzentrum gerade und ungerade Linearkombinationen von jeweils zwei dieser 20 Basisfunktionen dienen als Startorbitale einer SCF-Rechnung nach ROOTHAAN<sup>43</sup> für die closed-shell- $1\Sigma_g^+$ -Konfiguration

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4.$$

Die Rechnungen werden für die fünf Kernabstände  $R = 2,2; 2,4; 2,6; 2,8$  und  $3,0 a_0$  (Bohrsche Radien) durchgeführt. Abbildung 3 zeigt die Abhängigkeit der Orbitalenergien vom Kernabstand; sie ist nahezu linear für die tieferen Orbitale.

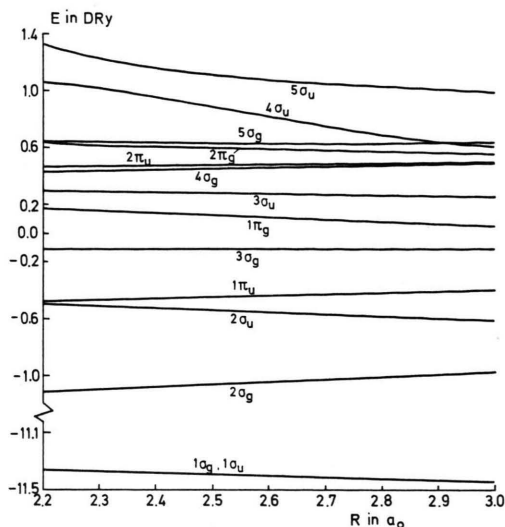


Abb. 3. Abhängigkeit der Orbitalenergien (in DRy) des  $C_2$ -Moleküls vom Kernabstand (in Bohrschen Radien  $a_0$ ) nach der closed-shell-SCF-Rechnung für  $1\pi_u^4 - 1\Sigma_g^+$ .

Die durch Interpolation der Gesamtenergien mit einem Polynom 4. Grades berechneten Daten für  $x^1\Sigma_g^+$  sind in Tab. 3 aufgeführt. Kernabstand und Schwingungsfrequenz stimmen befriedigend mit dem Experiment überein. Es muß jedoch darauf hinge-

Tab. 3.  $x^1\Sigma_g^+$ .

	berechnet: SCF für $1\pi_u^4$	Experiment <sup>1, 41</sup>
Gleichgewichtskernabstand $r_e$	2,402 $a_0$	2,348 $a_0$
Gesamtenergie bei $r_e$	-75,3508 DRy	-75,940 DRy
Schwingungsfrequenz $\omega_e$	1830 $cm^{-1}$	1855 $cm^{-1}$

wiesen werden, daß die gesamte berechnete Potentialkurve oberhalb der  $C^3P + ^3P$ -SCF-Energie liegt (vgl. Tab. 2, Buenker u. a.), so daß sich formal überhaupt keine Bindung ergibt.

Nach dem Koopmanschen Theorem sollte die Energie des obersten besetzten Orbitals betraglich gleich der Ionisierungsenergie sein. Hieraus ergibt sich die Ionisierungsenergie von  $x^1\Sigma_g^+$  zu  $0,455 \text{ DRy} = 12,4$

eV. Dies stimmt gut mit dem von DROWART u. a.<sup>28</sup> gemessenen Wert von 12,0 eV überein. Nimmt man an, daß das  $C_2^-$ -Molekulation annähernd dieselben Orbitale wie  $C_2$  besitzt, so wäre die Elektronenaffinität von  $C_2$  betraglich gleich der Energie von  $3\sigma_g$ , also  $0,112 \text{ DRy} = 3,1 \text{ eV}$ . HONIG<sup>44</sup> bestimmte nach zwei verschiedenen Verfahren aus experimentellen Beobachtungen Werte von 4,0 eV und 3,1 eV, wobei allerdings der erste Wert zuverlässiger sein soll.

Setzt man in nullter Näherung für  $\pi_u$  einfache Linearkombinationen von p-Atomorbitalen an, so sieht man durch Auflösen der zugehörigen Slater-Determinante sofort, daß  $1\pi_u^4$  nicht in  $^3P$ -Atome zerfallen kann – es ergeben sich vielmehr u. a. auch ionische Anteile. Dieses Verhalten macht sich in der Zusammensetzung der SCF-Orbitale für sehr große Kernabstände bemerkbar, wie bereits FOUGERE und NESBET<sup>37</sup> zeigten: Die berechneten besetzten Orbitale sind keine einfachen geraden oder ungeraden Kombinationen der besetzten  $C^3P$ -SCF-Orbitale; auch die aus Symmetriegründen zu fordernde Entartung  $3\sigma - 1\pi$  erhält man nicht. Nach Fougere und Nesbet ergibt eine CI-Rechnung unter diesen Umständen für große Kernabstände falsche Resultate: Weder werden die richtigen Dissoziationsgrenzen ermittelt (z. B.  $^3P + ^3P$ -SCF-Energien), noch werden Entartungen der Molekülterme für  $R \rightarrow \infty$  immer richtig wiedergegeben. Es ist daher angebracht, die folgenden CI-Rechnungen mit diesem Orbitalsatz auf die Umgebung des Gleichgewichtskernabstandes zu beschränken.

Die Energien der Orbitale  $1\sigma_g$  und  $1\sigma_u$  liegen für alle Kernabstände erheblich tiefer als die der übrigen Orbitale. Beide werden deshalb in den anschließenden Konfigurationswechselwirkungsrechnungen (CI) als fester Rumpf (Core) betrachtet. Aus Speicherplatzgründen war es weiterhin nicht möglich, in der CI-Rechnung alle Konfigurationen zu verwenden, die sich mit den Orbitalen  $2\sigma_g, 2\sigma_u, 1\pi_u, 3\sigma_g, 1\pi_g, 3\sigma_u$  bilden lassen, also mit allen Orbitalen, die den L-Schalen der getrennten Atome entsprechen. Deshalb wurde auch das  $2\sigma_g$ -Orbital in das Core aufgenommen; dieses Vorgehen scheint durchaus gerechtfertigt, da dieses Orbital in den Konfigurationen aller experimentell bekannten  $C_2$ -Zustände (Abb. 1) doppelt besetzt ist. Das  $2\sigma_u$ -Orbital dagegen muß unbedingt im Valenzsatz verbleiben, weil z. B. schon die tiefen  $\Pi_g$ -Terme offene  $2\sigma_u$ -Schalen aufweisen. Außerdem fanden bereits FRAGA und RANSIL<sup>35</sup>, daß



eine Doppelanregung von  $2\sigma_u^2$  nach  $3\sigma_g^2$  mit großem Gewicht in die Konfigurationswechselwirkung des Grundzustandes eingeht. Schließlich erhielten FOUGERE und NESBET<sup>37</sup> bei geschlossener  $2\sigma_u$ -Schale eine falsche Reihenfolge für die beiden tiefsten C<sub>2</sub>-Zustände und keine Bindung für die verbleibenden  $\Pi_g$ -Terme.

Zusätzlich wurde in der vorliegenden Arbeit noch das Orbital  $4\sigma_g$ , das dem Rydberg-Orbital  $\sigma_g 3s$  entsprechen sollte, in den Valenzsatz aufgenommen, um die von HERZBERG u. a.<sup>15</sup> gefundenen Rydberg-Zustände zu untersuchen. Zwar treten die langreichweitigen s- und p-Funktionen der Basis hier mit relativ großem Koeffizienten auf, die Exponenten dieser Basisfunktionen sind aber beide größer als 0,1. BUENKER, PEYERIMHOFF u. a.<sup>45</sup> zeigten jedoch, daß erst Exponenten von 0,01 bis 0,03 geeignet sind, die (ausgedehnten) Rydberg-Orbitale angemessen darzustellen.

Für große Kernabstände sind  $2\sigma_g$  und  $2\sigma_u$  nahezu entartet (ebenso  $4\sigma_g$  und  $4\sigma_u$ ), so daß ihre ungleiche Behandlung in jenem Bereich nicht gerechtfertigt wäre. In der Umgebung des Gleichgewichtskernabstandes ist die durchgeführte Aufteilung jedoch sinnvoll.

#### IV. CI-Rechnung (a) mit den Valenzorbitalen

$$2\sigma_u, 1\pi_u, 3\sigma_g, 3\sigma_u, 4\sigma_g$$

Nimmt man in Anlehnung an halbtheoretische Verfahren an, daß Bindungslängen im wesentlichen

durch  $\sigma$ -Orbitale bestimmt werden, so sollte die Ergänzung der besetzten Valenzorbitale  $2\sigma_u$  und  $1\pi_u$  durch die drei virtuellen  $\sigma$ -Orbitale  $3\sigma_g$ ,  $3\sigma_u$ ,  $4\sigma_g$  in der Konfigurationswechselwirkungsrechnung gute Gleichgewichtskernabstände ergeben. Die Symmetriefunktionen, die sich mit diesem Orbitalsatz bilden lassen, wurden nach einem von BUENKER und PEYERIMHOFF<sup>46</sup> angegebenen Verfahren bestimmt. Abbildung 4 zeigt die Potentialkurven der aus dem Experiment bekannten Zustände sowie der beiden  $\pi_u^2 \sigma_g^2$ -Terme  $^1\Delta_g$  und  $^1\Sigma_g^+$ , wie man sie durch Interpolation der bei den Kernabständen 2,2; 2,4; 2,6; 2,8; 3,0  $a_0$  berechneten CI-Energieerwartungswerte erhält. Die hierbei ermittelten Gleichgewichtskernabstände  $r_e$  und die Energien der Potentialkurvenminima sind in Tab. 4 zusammengestellt und werden dort mit experimentellen Daten verglichen.

Mit Ausnahme einiger hochliegender Zustände weichen die berechneten Kernabstände nur geringfügig von den experimentellen Werten ab. Während sonst CI-Rechnungen im allgemeinen durchweg zu große Kernabstände ergeben (vgl. V), werden hier die kleineren Kernabstände ( $< 2,4 a_0$ ) etwas zu klein und nur die größeren um 0,02 ... 0,03  $a_0$  zu groß bestimmt. Dieser Zusammenhang zwischen berechneten und experimentellen Kernabständen ist sogar annähernd linear und erlaubt es, für die noch nicht entdeckten  $\pi_u^2 \sigma_g^2$ -Terme  $^1\Delta_g$  und  $^1\Sigma_g^+$  semiempirisch verbesserte<sup>37</sup> „wahrscheinliche“ Kernabstände zu ermitteln (Tab. 6).

Tab. 4. Kernabstände  $r_e$ , Energien der Potentialkurvenminima und Anregungsenergien  $T_e$  aus der CI-Rechnung (a) mit den Valenzorbitalen  $2\sigma_u$ ,  $1\pi_u$ ,  $3\sigma_g$ ,  $3\sigma_u$ ,  $4\sigma_g$ .

Term	Zuordnung	N	Kernabstand $r_e$ $a_0$	$\Delta r_e$ $a_0$	Energie DRy	$T_e$ DRy	Q
$^3\Sigma_g^-$ (1)	A' $^3\Sigma_g^-$	20	2,61	+ 0,02	- 75,4459	- 0,0215	—
$^3\Pi_u$ (1)	X' $^3\Pi_u$	24	2,50	+ 0,02	- 75,4320	- 0,0076	—
$^1\Sigma_g^+$ (1)	x $^1\Sigma_g^+$	24	2,31	- 0,04	- 75,4244	0,0000	—
$^1\Delta_g$ (1)	—	12	2,62	—	- 75,4092	0,0152	—
$^3\Sigma_u^+$ (1)	A'' $^3\Sigma_u^+$	16	(2,25)	(- 0,07)	- 75,3934	0,0310	0,51
$^1\Pi_u$ (1)	b $^1\Pi_u$	20	2,52	+ 0,03	- 75,3927	0,0317	0,83
$^1\Sigma_g^+$ (2)	—	24	2,57	—	- 75,3832	0,0412	—
$^3\Pi_g$ (1)	A $^3\Pi_g$	24	2,35	- 0,04	- 75,3165	0,1079	1,18
$^1\Pi_g$ (1)	c $^1\Pi_g$	20	2,34	- 0,03	- 75,2388	0,1856	1,19
$^1\Sigma_u^+$ (1)	d $^1\Sigma_u^+$	16	2,31	- 0,03	- 75,0910	0,3334	1,69
$^1\Sigma_g^+$ (3)	e $^1\Sigma_g^+$	24	(2,25)	(- 0,12)	- 75,0302	0,3942	1,57
$^3\Sigma_g^-$ (2)	f $^3\Sigma_g^-$	20	2,55	- 0,08	- 74,8767	0,5477	1,69
$^3\Delta_g$ (1)	g $^3\Delta_g$	7	2,57	0,00	- 74,8632	0,5612	1,70
$^1\Pi_u$ (2)	F $^1\Pi_u$	20	2,39	- 0,08	- 74,8393	0,5851	1,72

N = Dimension der Säkulargleichung;  
 $\Delta r_e = r_e(\text{berechnet}) - r_e(\text{experimentell})$ ;  
 Q =  $T_e(\text{berechnet})/T_e(\text{experimentell})$ .

Tab. 5. Energien der Potentialkurvenminima, Anregungsenergien  $T_e$ , Kernabstände  $r_e$  und Schwingungsfrequenzen  $\omega_e$  aus der CI-Rechnung (b), bestimmt durch Interpolation der 5 berechneten Stützpunkte  $R=2,2; 2,4; 2,6; 2,8; 3,0 a_0$  mit einem Polynom 4. Grades. Berücksichtigt sind nur Molekülzustände, bei denen für einen Stützpunkt zwischen  $R=2,2$  und  $3,0 a_0$  ein Energieminimum ermittelt wurde. Zusätzlich sind  $^1\Pi_g$  (2) und  $^3\Pi_g$  (2) aufgenommen.

Term	Zuordnung	$N$	Gesamtenergie bei $r_e$ DRy	$T_e$ DRy	$r_e$ $a_0$	$\omega_e$ $10^3 \text{ cm}^{-1}$	Dissoziations- produkte (semiempirisch)
$^1\Sigma_g^+$ (1)	x $^1\Sigma_g^+$	96	— 75,5124	0,0000	2,45	1,70	$3P + 3P$
$^3\Pi_u$ (1)	X' $^3\Pi_u$	164	— 75,5092	0,0032	2,57	1,56	$3P + 3P$
$^3\Sigma_g^-$ (1)	A' $^3\Sigma_g^-$	108	— 75,4750	0,0374	2,65	1,43	$3P + 3P$
$^1\Pi_u$ (1)	b $^1\Pi_u$	120	— 75,4589	0,0535	2,60	1,47	$3P + 3P$
$^3\Sigma_u^+$ (1)	A'' $^3\Sigma_u^+$	100	— 75,4533	0,0591	2,34	2,01	$3P + 3P$
$^1\Delta_g$ (1)	—	74	— 75,4474	0,0650	2,70	1,34	$3P + 3P$
$^1\Sigma_g^+$ (2)	—	96	— 75,4271	0,0853	2,67	1,35	$3P + 3P$
$^3\Pi_g$ (1)	A $^3\Pi_g$	164	— 75,4016	0,1108	2,45	1,75	$3P + 3P$
$^5\Sigma_g^+$ (1)	—	28	— 75,3322	0,1802	2,67	1,43	$3P + 3P$
$^3\Pi_g$ (2)	B $^3\Pi_g$	164	(— 75,3187)	(0,1937)	( $\approx 3,0$ )	—	$3P + ^1D$
$^1\Pi_g$ (1)	c $^1\Pi_g$	120	— 75,3134	0,1990	2,43	1,62	$3P + 3P$
$^3\Sigma_u^+$ (3)	—	100	— 75,2928	0,2196	2,87	2,29	$3P + ^1D$
$^5\Delta_g$ (1)	—	22	— 75,2783	0,2341	2,61	1,61	$3P + 3P$
$^1\Sigma_u^+$ (1)	d $^1\Sigma_u^+$	80	— 75,2711	0,2413	2,42	1,86	$^1D + ^1S$
$^1\Pi_g$ (2)	c' $^1\Pi_g$	120	(— 75,2428)	(0,2696)	( $\approx 3,0$ )	—	$^1D + ^1D$
$^5\Sigma_g^-$ (1)	—	36	— 75,2428	0,2696	2,59	1,65	$^1D + p^3 \text{ } ^5S$
$^1\Delta_u$ (1)	—	68	— 75,2389	0,2735	2,89	0,96	$^1D + ^1D$
$^1\Pi_g$ (3)	—	120	— 75,2282	0,2842	2,86	2,42	$^1D + ^1D$
$^1\Sigma_g^+$ (3)	e $^1\Sigma_g^+$	96	— 75,1985	0,3139	2,39	1,77	$^1D + ^1D$

$N$  = Dimension der Säkulargleichung.

Tab. 6. Semiempirisch bestimmte „wahrscheinliche“ spektroskopische Konstanten für experimentell noch nicht gefundene Zustände.

Term	Anregungsenergie $T_e$ $10^4 \text{ cm}^{-1}$		Gleichgewichtskernabstand $r_e$ in Å			Schwingungsfrequenz $\omega_e$ $10^3 \text{ cm}^{-1}$	
	CI (b)	FOUGERE	CI (b)	CI (a)	FOUGERE	CI (b)	FOUGERE
$^1\Delta_g$ (1)	1,15	1,52	1,39	1,37	1,39	1,34	1,51
$^1\Sigma_g^+$ (2)	1,51	1,87	1,38	1,35	1,38	1,35	1,51
$^5\Sigma_g^+$ (1)	3,18	3,05	1,38	—	1,35	1,43	1,55
$^3\Sigma_u^+$ (3)	3,88	4,35	1,48	—	1,44	2,29	1,66
$^5\Delta_g$ (1)	4,14	—	1,34	—	—	1,61	—
$^5\Sigma_g^-$ (1)	4,76	—	1,33	—	—	1,65	—
$^1\Delta_u$ (1)	4,83	5,28	1,49	—	1,39	0,96	1,44
$^1\Pi_g$ (3)	5,02	5,54	1,48	—	1,45	2,42	1,42

Die berechneten Schwingungsfrequenzen  $\omega_e$  stimmen nur größenordnungsmäßig mit den experimentellen Werten überein, sie weichen von diesen unsystematisch um 2 bis etwa 40% nach oben ab.

Die energetische Reihenfolge der tieferen Terme (Abb. 4) weicht vom experimentellen Befund ab: Als tiefster Zustand ergibt sich  $^3\Sigma_g^-$ , gefolgt von  $^3\Pi_u$ . Während sich für den Übergang b  $^1\Pi_u - x^1\Sigma_g^+$  eine zu kleine Wellenzahl ergibt und auch  $^3\Sigma_u^+$  relativ zu niedrig liegt, wird die Anregungsenergie der Rydberg-Zustände  $^3\Sigma_g^-$  (2),  $^3\Delta_g$  und  $^1\Pi_u$  (2) um etwa 70% überschätzt. Übersichtlicher wird die Situation, wenn man in einem Diagramm experimen-

telle gegen berechnete Energien aufträgt (Abb. 5). Hier zeigt sich, daß wenigstens die höheren Zustände in der richtigen energetischen Reihenfolge auftreten und hier sogar ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen berechneten und experimentellen Energien besteht. Obwohl dadurch die Zuordnung der berechneten Terme  $^3\Delta_g$  (1),  $^1\Pi_u$  (2) und  $^3\Sigma_g^-$  (2) zu g  $^3\Delta_g$ , F  $^1\Pi_u$  und f  $^3\Sigma_g^-$  bestätigt wird, erscheint es wegen der starken absoluten Abweichungen der Anregungsenergien nicht berechtigt, mit der vorliegenden atomaren Basis weitere, noch nicht entdeckte Rydberg-Zustände zu suchen. Hier sollte zunächst eine Verbesserung der Ergebnisse durch eine Erwei-

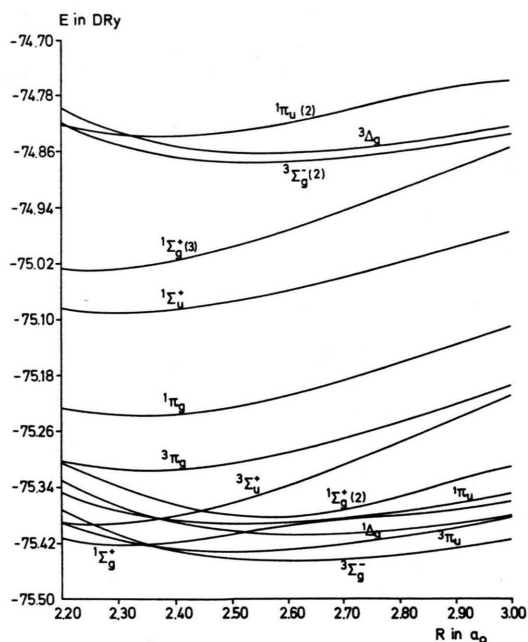


Abb. 4. Potentialkurven des C<sub>2</sub>-Moleküls nach CI-Rechnung (a). Aufgetragen ist die Energie  $E$  in DRy über dem Kernabstand  $R$  in Bohrschen Radien  $a_0$ .

terung der Basis um eine langreichweitige s-Funktion<sup>45</sup> erzielt werden.

Betrachtet man das Gewicht der Konfigurationen in den Gesamtzustandsfunktionen jeweils in der Nähe der berechneten Gleichgewichtskernabstände, so findet man bei  $3\Sigma_g^-(2)$  und  $3\Delta_g(1)$  einen Anteil von 53% bzw. 59% für die Rydberg-Konfiguration  $1\pi_u^2 3\sigma_g 4\sigma_g$ ; bei  $1\Pi_u(2)$  besitzt  $1\pi_u^3 4\sigma_g$  immerhin ein Gewicht von 43% (vgl. Abb. 1). Vermutlich

würde sich mit einer besseren atomaren Basis der Anteil dieser von HERZBERG u. a.<sup>15</sup> den drei Termen zugeordneten Konfigurationen noch erhöhen. – Dagegen scheint zu  $e^1\Sigma_g^+$  entgegen der Ansicht von Herzberg u. a. die von FREYMARK<sup>14</sup> genannte Konfiguration  $\pi_u^4 \sigma_g^2$  zu gehören: sie besitzt ein Gewicht von 73%. Demnach wäre  $e^1\Sigma_g^+$  [entspricht  $1\Sigma_g^+(3)$ ] kein Rydberg-Zustand. – Für alle anderen experimentell bekannten Terme tritt die in Abb. 1 aufgeführte Hauptkonfiguration mit einem Gewicht von über 80% in der Gesamtzustandsfunktion auf. Die beiden  $\pi_u^2 \sigma_g \pi_g$ -Terme  $c^1\Pi_g$  und  $B^3\Pi_g$  treten in dieser Rechnung wegen des fehlenden  $\pi_g$ -Orbitals nicht auf.

## V. CI-Rechnung (b) mit den Valenzorbitalen

$$2\sigma_u, 1\pi_u, 3\sigma_g, 1\pi_g, 3\sigma_u, 4\sigma_g$$

Die CI-Rechnung (a) hatte für die tiefsten Zustände eine falsche energetische Reihenfolge ergeben. Eine Verbesserung läßt sich erreichen, wenn man das  $1\pi_g$ -Orbital in den Valenzsatz aufnimmt.

Betrachtet wurden zunächst alle Terme  $1, 3, 5\Sigma$ ,  $1, 3, 5\Pi$ ,  $1, 3, 5\Delta$  und  $1, 3\Phi$  bei einem Kernabstand von  $2,4 a_0$ . Da aber bei hohen Anregungsenergien erhebliche Abweichungen der berechneten Potentialkurven und ihrer energetischen Reihenfolge vom tatsächlichen Sachverhalt auftreten können, werden die weiteren Rechnungen auf den Energiebereich beschränkt, für den experimentelle Daten zum Vergleich vorliegen. Leider können in dieser CI-Rechnung (b) die Rydberg-Zustände  $F^1\Pi_u$ ,  $g^3\Delta_g$  und

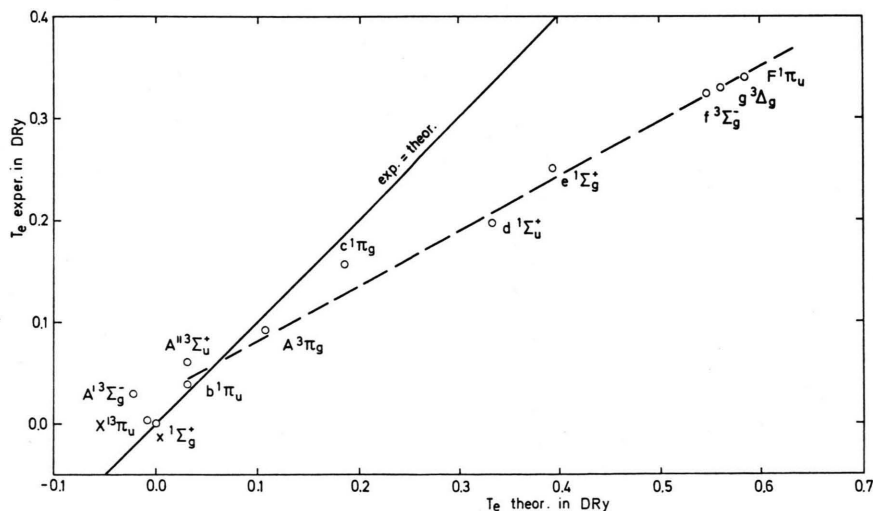


Abb. 5. Zusammenhang zwischen experimentellen (senkrechte Achse) und mit CI-Rechnung (a) ermittelten Anregungsenergien  $T_e$  (waagrechte Achse). Zahlenangaben in DRy. Bei exakter Übereinstimmung von Experiment und Theorie müßten alle Punkte auf der eingezeichneten Geraden  $\text{exp.} = \text{theor.}$  liegen.

$f^3\Sigma_g^-$  nicht erfaßt werden. Denn nach den Regeln von Wigner und Witmer gehen jeweils erst die fünfte und sechste Potentialkurve der Symmetrien  $^1\Pi_u$  und  $^3\Sigma_g^-$  in die niedrigste Atomtermkombination über, bei der ein Atom in die M-Schale angeregt ist, nämlich  $^3P + 2p3s^3P$ . Deshalb erscheint es vernünftig, auf die weitere Untersuchung aller oberhalb von  $e^1\Sigma_g^+$  [ $\triangleq ^1\Sigma_g^+(3)$ ] liegenden Zustände zu verzichten. Potentialkurven der Zustände, die ein Minimum zwischen  $R=2,2$  und  $3,0 a_0$  haben, sind in Abb. 6 dargestellt, die berechneten spektroskopischen Konstanten finden sich in Tabelle 5.

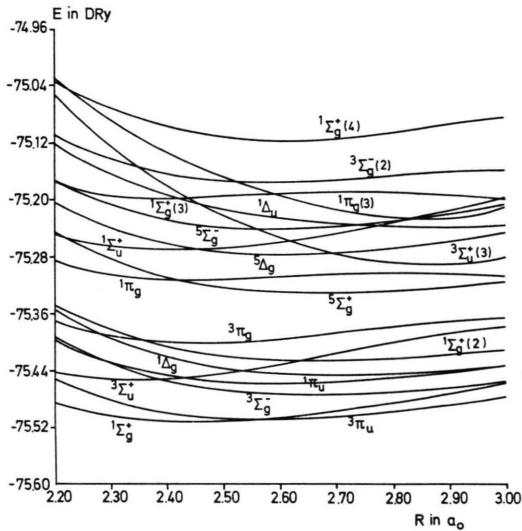


Abb. 6. Potentialkurven der tiefsten, gebundenen Zustände des  $C_2$ -Moleküls nach CI-Rechnung (b). Aufgetragen ist die Gesamtenergie  $E$  in DRy über dem Kernabstand  $R$  in Bohrschen Radien  $a_0$ .

Die Potentialkurven  $^1\Pi_g(1)$  und  $^1\Sigma_g^+(3)$  weisen jeweils nur ein relatives Minimum auf – nach einem Maximum nimmt die Energie mit wachsendem Kernabstand wieder ab und sinkt sogar unter die „Gleichgewichtsenergie“. Verständlich wird diese Erscheinung, wenn man die zugehörigen CI-Zustandsfunktionen näher betrachtet. Bei  $^1\Pi_g(1)$  z. B. überwiegt im Bereich des Minimums der Potentialkurve die Konfiguration  $2\sigma_u 1\pi_u^3 3\sigma_g^2$  (Abb. 7), ihr Gewicht nimmt dann jedoch mit wachsendem Kernabstand ab, während das Gewicht der Konfiguration  $2\sigma_u^2 1\pi_u^2 3\sigma_g 1\pi_g$  zunimmt und schließlich ab etwa  $2,7 a_0$  überwiegt. Eine solche Verschiebung wird dadurch notwendig, daß für große Kernabstände  $1\pi_u$  und  $1\pi_g$  die gleiche Orbitalenergie besitzen und deshalb die erste Konfiguration dort energetisch höher

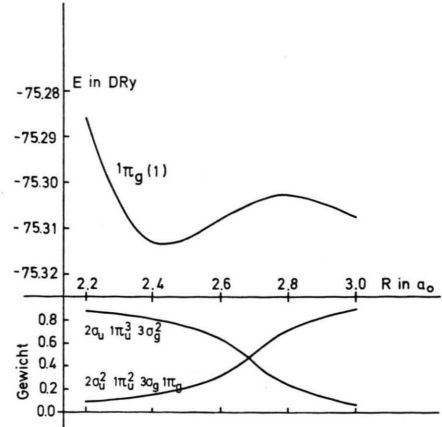


Abb. 7. Gegenüberstellung der Potentialkurve  $^1\Pi_g(1)$  und der Abhängigkeit der Gewichte der bedeutendsten Konfigurationen in der CI-Zustandsfunktion vom Kernabstand.

liegen muß<sup>47</sup>. Diese Verlagerung der Hauptkonfiguration entspricht dem experimentell beobachteten gegenseitigen „Ausweichen“ der beiden  $^1\Pi_g$ -Terme (vgl. I). Leider sind die Verhältnisse bei  $^1\Pi_g(2)$  weniger übersichtlich: Hier nimmt zwar analog das Gewicht von  $2\sigma_u^2 1\pi_u^2 3\sigma_g 1\pi_g$  mit wachsendem Kernabstand ab, das von  $2\sigma_u 1\pi_u^3 3\sigma_g^2$  entsprechend zu, zwischen  $2,8$  und  $3,0 a_0$  aber kommt noch eine Wechselwirkung mit  $^1\Pi_g(3)$  hinzu: dorthin verlagert sich die Konfiguration  $2\sigma_u 1\pi_u^3 3\sigma_g^2$ , während  $2\sigma_u^2 1\pi_u^2 3\sigma_g 1\pi_g$  wieder das Hauptgewicht in  $^1\Pi_g(2)$  übernimmt. Dies ist möglich, weil zu dieser Konfiguration drei verschiedene  $^1\Pi_g$ -Zustände gehören. Da  $^1\Pi_g(2)$  den experimentell bekannten Term  $c'^1\Pi_g$  nur schlecht wiedergibt, erscheint es nicht lohnend, diesen Punkt weiter zu verfolgen.

Interessant ist in diesem Fall der Vergleich mit Ansatz II von FOUGERE und NESBET<sup>37</sup>: Diese Verfasser erhalten zwar sogar eine höhere Anregungsenergie  $T_e$  für  $^1\Pi_g(1)$ , trotzdem aber ergibt sich ein niedriges absolutes Minimum, weil zwar die Gesamtenergie für  $^1\Sigma_g^+$  mit dieser Rechnung vergleichbar ist, aber die SCF-Atomenergie (vgl. Tab. 2) wegen fehlender Optimierung der Exponenten kaum besser als Minimum-Basis-Resultate<sup>48</sup> ist.

Weitgehend analog zu dem entsprechenden Singulett-Term verläuft die Verlagerung der Hauptkonfiguration bei  $^3\Pi_g(1)$ .

Bei den übrigen experimentell bekannten Zuständen überwiegt jeweils die in Abb. 1 aufgeführte Konfiguration bei allen fünf Kernabständen: Aus-



nahme ist  $^3\Sigma_u^+$ ; hier übernimmt bei  $R=3,0 a_0$  die Konfiguration  $1\pi_u^3 1\pi_g$  mit 57% die Führung.

FOUGERE und NESBET<sup>37</sup> finden noch eine Reihe weiterer gebundener Zustände, deren berechnete Gleichgewichtskernabstände nahe bei  $3,0 a_0$  oder größeren Werten liegen und in der vorliegenden Untersuchung nicht erkannt werden können. Keine Vergleichswerte finden sich dagegen in der zitierten Arbeit für  $^5\Delta_g$  und  $^5\Sigma_g^-$ , die ebenso wie  $^5\Sigma_g^+$  der Konfiguration  $2\sigma_u 1\pi_u^3 3\sigma_g 1\pi_g$  angehören. Weitere in Tabelle 5 aufgeführte Terme sind die  $1\pi_u^2 3\sigma_g^2$ -Zustände  $^1\Sigma_g^+$  und  $^1\Delta_g$ , die bereits in der CI-Rechnung (a) betrachtet wurden, sowie  $1\pi_u^3 1\pi_g - ^1\Delta_u$ . Abbildung 8 zeigt das berechnete Termschema. Für  $^1\Pi_g(2)$  und  $^3\Pi_g(2)$  wurden die Energien bei  $R=3,0 a_0$  eingesetzt.

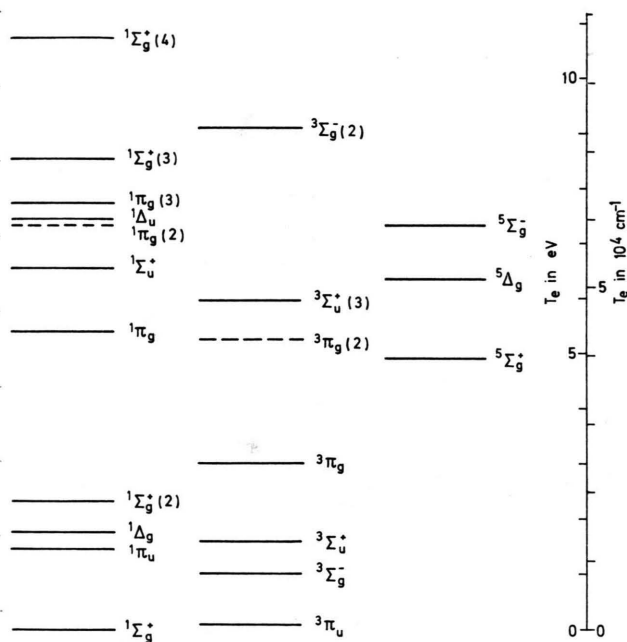


Abb. 8. Termschema der tiefsten Zustände des C<sub>2</sub>-Moleküls nach CI-Rechnung (b). Aufgetragen ist die Gesamtenergie  $E$  der Potentialkurvenminima in DRy bzw. die Anregungsenergie  $T_e$  in eV und cm<sup>-1</sup>.

Die Werte der linken Ordinate sind wie in den Abb. 4, 6 und 7 alle negativ.

In Abb. 9 sind die theoretischen Anregungsenergien gegen die experimentellen Werte aufgetragen. Die zur CI-Rechnung (b) gehörenden Punkte sind jeweils mit den zugehörigen Punkten der beiden zitierten Rechnungen von FOUGERE und NESBET<sup>37</sup> verbunden. Die berechneten Anregungsenergien sind

zwar fast durchweg zu groß, läßt man aber  $^1, ^3\Pi_g(2)$  beiseite, so liegen die verbleibenden Punkte der CI-Rechnung (b) annähernd auf einer Geraden. Mit ihrer Hilfe lassen sich semiempirisch verbesserte „wahrscheinliche“ Anregungsenergien der experimentell noch nicht bekannten Zustände finden. Während die Anregungsenergien nach Fougere, Nesbet III vergleichbar mit den Ergebnissen dieser CI-Rechnung (b) sind, erweisen sich die entsprechenden Werte des Ansatzes II deutlich als zu groß.

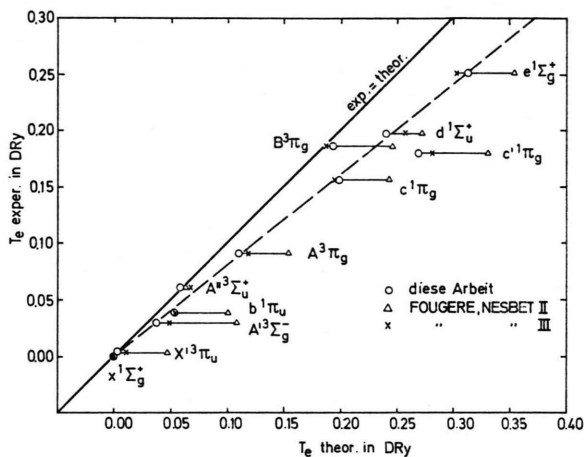


Abb. 9. Zusammenhang zwischen experimentellen (senkrechte Achse) und mit CI-Rechnung (b) bzw. von FOUGERE u. NESBET<sup>37</sup> ermittelten Anregungsenergien  $T_e$  (waagrechte Achse). Zahlenangaben in DRy. Bei exakter Übereinstimmung von Experiment und Theorie müßten alle Punkte auf der Geraden exp.=theor. liegen.

Weniger befriedigend sind dagegen die Dissoziationsenergien, die man beim Vergleich der berechneten Gesamtenergien mit der Summe der SCF-Energien der Dissoziationsprodukte erhält. Für den Grundzustand ergibt sich eine Dissoziationsenergie von 4,1 eV, für die übrigen in  $^3P$ -Atome zerfallenden Zustände entsprechend kleinere Werte. Für  $^1\Pi_g(1)$  und  $^1\Sigma_g^+(3)$  ergibt sich keine Bindung. Fougere und Nesbet finden im Ansatz II, begünstigt durch die relativ schlechte SCF-Atomenergie, für den  $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand  $D_e=6,8$  eV und übertreffen damit den experimentellen Wert. Im Ansatz III erreichen sie jedoch trotz tieferer SCF-Atomenergie wegen der wesentlich verbesserten Molekülgesamtenergie eine Dissoziationsenergie von 5,4 eV.

Die berechneten Kernabstände sind im Mittel um  $0,07 a_0$  zu groß. Verbesserte „wahrscheinliche“  $r_e$ -Werte der experimentell noch nicht gefundenen Zustände sollten sich nach Abzug dieser Korrektur er-

geben. — Auf eine Korrektur der Schwingungsfrequenzen wird verzichtet. Die Annäherung an das Experiment ist hier besser als bei den Ergebnissen von Fougere und Nesbet.

Tabelle 6 stellt die ermittelten „wahrscheinlichen“ spektroskopischen Daten zusammen und vergleicht sie mit den von FOUGERE und NESBET<sup>37</sup> auf ähnliche Weise ermittelten Werten. Die Abweichungen in den vorausgesagten Anregungsenergien sind teilweise beträchtlich. Besser ist die Übereinstimmung der Kernabstände vor allem bei  $1\Sigma_g^+$  (2) und  $1A_g$ . Die Leistungsfähigkeit solcher aus der Statistik entlehnten, semiempirischen Korrekturverfahren sollte bei der Anwendung auf eine relativ kleine Anzahl von Molekültermen nicht überschätzt werden, vor allem solange „Ausreißer“ wie  $c'1\Pi_g$  nicht vermieden werden können.

Beim Vergleich der Leistungsfähigkeit der hier benutzten Gauß-Basis mit den Slater-Basisätzen von FOUGERE und NESBET<sup>37</sup> sind folgende Gesichtspunkte zu beachten:

1. In CI-Rechnung (b) ist zusätzlich das Orbital  $4\sigma_g$  aufgenommen. Ohne dieses Orbital verschlechtern sich die CI-Energien um etwa 0,01 bis 0,02 DRy, während Gleichgewichtskernabstände und Schwingungsfrequenzen nahezu unverändert bleiben.

2. Die Gauß-Basis wurde in einer SCF-Rechnung am C-Atom optimiert. Dagegen entsteht die Slater-Basis II ohne jede Optimierung mit einer empirischen Konstruktionsformel aus einem MB-Slater-Basisatz, während die Slater-Basis III zusätzlich d-Funktionen enthält: Welchen Anteil diese Funktionen an der Gesamtenergie haben, ist aus<sup>37</sup> nicht zu entnehmen.

3. Die hier benutzten Orbitale entstammen einer closed-shell-SCF-Rechnung für  $1\pi_u^4$ , während Fougere und Nesbet in Abhängigkeit vom Kernabstand verschiedene Referenzzustände wählten.

4. Fougere und Nesbet nahmen im hier untersuchten Kernabstandsbereich mit etwa  $0,5 a_0$  einen wesentlich größeren Stützpunktstand. Gerade bei stark gestörten Kurven können dann möglicherweise beim Interpolieren Abweichungen vom exakt errechneten Potentialkurvenverlauf auftreten.

## VI. Weitere Schlußfolgerungen

In der CI-Rechnung (b) konnten experimentelle Moleküldaten teilweise recht gut genähert werden.

Andere Ergebnisse waren dagegen noch unbefriedigend und sollten in künftigen Untersuchungen verbessert werden.

Die Rydberg-Zustände konnten im Rahmen der CI-Rechnung (a) nur grob erfaßt werden. Eine Erweiterung der atomaren Basis um zumindest eine langreichweitige Funktion sollte eine Verbesserung bringen. Da die Übergänge zu den Rydberg-Zuständen im Vakuum-Ultravioletten liegen und daher schwierig aufzufinden sind, wäre eine theoretische Suche nach solchen Termen von experimentellem Nutzen.

Obwohl sich mit den  $1\pi_u^4$ -Orbitalen in der Umgebung des Gleichgewichtskernabstandes von  $x^1\Sigma_g^+$  zum Teil recht gute Resultate ergeben, ist für künftige Untersuchungen eine brauchbare Darstellung der vollständigen Potentialkurven wünschenswert. Hier muß offenbar der Konstruktion der Einelektronenfunktionen mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden. Exakte Übergänge der berechneten Potentialkurven in die Summen der SCF-Energien der Dissoziationsprodukte erreichten FOUGERE und NESBET<sup>37</sup>, indem sie für große Kernabstände den offenen-Schalen-Zustand  $1\pi_u 3\sigma_g 1\pi_g 3\sigma_u - 5A_g$  als Referenzzustand zur Bestimmung ihrer Orbitale wählten. Energieverbesserungen bis zu 1 eV in der CI-Rechnung (b) erbrachten Testrechnungen mit  $1\pi_u^4$ -Orbitalen, die nach ALBAT<sup>49</sup> einer einfachen Transformation unterzogen worden waren. Weitere Untersuchungen erscheinen hier nützlich. Möglicherweise verbessert auch die zunächst für polare Moleküle gedachte „parent-configuration“-Methode nach BUENKER und PEYERIMHOFF<sup>50</sup> die bisherigen Ergebnisse.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Theoretische Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt. Herrn Professor B. KOCKEL und Frau Professor S. PEYERIMHOFF danke ich für ihr Interesse an dieser Arbeit und ihre stete Förderung. Frau Professor PEYERIMHOFF und Herrn Professor R. J. BUENKER möchte ich außerdem für die Überlassung von Computerprogrammen und für zahlreiche anregende Diskussionen danken. Herr Dr. W. E. KAMMER hat mir dankenswerterweise ein Interpolationsprogramm zum Zeichnen von Potentialkurven zur Verfügung gestellt. Danken möchte ich allen Mitarbeitern der Rechenzentren der Kernforschungsanlage Jülich, der Universität Marburg und der Universität Gießen, die mich bei der Durchführung der Rechnungen unterstützt haben. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Finanzierung eines Teils dieser Arbeit.

- <sup>1</sup> E. A. BALLIK u. D. A. RAMSAY, *Astrophys. J.* **137**, 61, 84 [1963]; siehe auch E. A. BALLIK u. D. A. RAMSAY, *J. Chem. Phys.* **31**, 1128 [1959].
- <sup>2</sup> G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules*, Princeton 1950, S. 488 f.
- <sup>3</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Neue Serie Bd. VI, 1 [1965], *Astronomie und Astrophysik*, S. 188 bzw. 284.
- <sup>4</sup> W. WELTNER JR., *Science* **155**, 155 [1967].
- <sup>5</sup> A. MCKELLAR, *J. Roy. Astron. Soc. Canada* **54**, 97 [1960].
- <sup>6</sup> P. SWINGS, *Handb. d. Phys. (FLÜGGE)*, Bd. **50**, s. S. 111.
- <sup>7</sup> P. SWINGS, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **103**, 86 [1943].
- <sup>8</sup> A. STAWIKOWSKI u. P. SWINGS, *Ann. d'Astrophys.* **23**, 585 [1960].
- <sup>8a</sup> C. R. O'DELL, *Astrophys. J.* **164**, 511 [1971].
- <sup>9</sup> M. JEUNEHOMME u. R. P. SCHWENKER, *J. Chem. Phys.* **42**, 2406 [1965].
- <sup>10</sup> H. MEINEL, *Z. Naturforsch.* **25a**, 302 [1970].
- <sup>11</sup> G. MESSERLE u. L. KRAUSS, *Z. Naturforsch.* **22a**, 2015, 2023 [1967].
- <sup>12</sup> L. BREWER, W. T. HICKS u. O. H. KRIKORIAN, *J. Chem. Phys.* **36**, 182 [1962].
- <sup>13</sup> W. C. NIEUWPOORT u. R. BLEEKRODE, *J. Chem. Phys.* **51**, 2051 [1969].
- <sup>14</sup> H. FREYMARK, *Ann. Phys. (6)* **8**, 221 [1951].
- <sup>15</sup> G. HERZBERG, A. LAGERQVIST u. C. MALMBERG, *Canad. J. Phys.* **47**, 2735 [1969].
- <sup>16</sup> H. MEINEL u. G. MESSERLE, *Astrophys. J.* **154**, 381 [1968].
- <sup>17</sup> J. C. PHILLIPS, *Astrophys. J.* **107**, 389 [1948].
- <sup>18</sup> E. H. FINK u. K. H. WELGE, *J. Chem. Phys.* **46**, 4315 [1967].
- <sup>19</sup> J. H. CALLOMON u. D. A. RAMSAY, *Canad. J. Phys.* **35**, 129 [1957].
- <sup>20</sup> R. G. W. NORRISH, G. PORTER u. B. A. THRUSH, *Proc. Roy. Soc. London A* **216**, 165 [1953].
- <sup>21</sup> W. J. MILLER u. H. B. PALMER, *J. Chem. Phys.* **40**, 3701 [1964].
- <sup>22</sup> J. A. HARRINGTON, A. P. MODICA u. D. R. LIBBY, *J. Chem. Phys.* **44**, 3380 [1966].
- <sup>23</sup> R. P. FROSCH, *J. Chem. Phys.* **54**, 2660 [1971].
- <sup>24</sup> M. MCCARTY u. G. W. ROBINSON, *Mol. Physics* **2**, 415 [1959].
- <sup>25</sup> R. L. BARGER u. H. P. BROIDA, *J. Chem. Phys.* **43**, 2371 [1965].
- <sup>26</sup> W. WELTNER JR. u. D. MCLEOD JR., *J. Chem. Phys.* **45**, 3096 [1966].
- <sup>27</sup> D. E. MILLIGAN u. M. E. JACOX, *J. Chem. Phys.* **51**, 1952 [1969].
- <sup>28</sup> J. DROWART, R. P. BURNS, G. DE MARIA u. M. G. INGRAM, *J. Chem. Phys.* **31**, 1131 [1959].
- <sup>29</sup> D. STEELE, *Spectrochim. Acta* **19**, 411 [1963].
- <sup>30</sup> D. C. JAIN u. P. SAH, *Canad. J. Phys.* **40**, 1269 [1962].
- <sup>31</sup> R. S. MULLIKEN, *Phys. Rev.* **56**, 778 [1939].
- <sup>32</sup> E. CLEMENTI u. K. S. PITZER, *J. Chem. Phys.* **32**, 656 [1960].
- <sup>33</sup> G. ARAKI, S. TUTIHASI u. W. WATARI, *Progr. Theor. Phys. Japan* **6**, 135, 945, 961 [1951].
- <sup>34</sup> B. J. RANSIL, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 239, 245 [1960].
- <sup>34a</sup> J. W. MOSKOWITZ, *J. Chem. Phys.* **43**, 60 [1965].
- <sup>35</sup> S. FRAGA u. B. J. RANSIL, *J. Chem. Phys.* **36**, 1127 [1962].
- <sup>36</sup> G. VERHAEGEN, W. G. RICHARDS u. C. M. MOSER, *J. Chem. Phys.* **46**, 160 [1967]. — G. VERHAEGEN, *J. Chem. Phys.* **49**, 4696 [1968].
- <sup>37</sup> P. F. FOUGERE u. R. K. NESBET, *J. Chem. Phys.* **44**, 285 [1966].
- <sup>38</sup> R. J. BUENKER, S. D. PEYERIMHOFF u. J. L. WHITTEN, *J. Chem. Phys.* **46**, 2029 [1967].
- <sup>39</sup> L. C. ALLEN, in: *Quantum Theory of Atoms, Molecules, and the Solid State*, Academic Press 1966, S. 39.
- <sup>40</sup> M. KRAUSS, *Compendium of ab initio Calculations of Molecular Energies and Properties*, Natl. Bureau of Standards, USA, Technical Note 438, 1967, S. 19.
- <sup>41</sup> P. E. CADE u. W. M. HUO, *J. Chem. Phys.* **47**, 614 [1967].
- <sup>42</sup> J. L. WHITTEN, *J. Chem. Phys.* **44**, 359 [1966].
- <sup>43</sup> C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 [1951].
- <sup>44</sup> R. E. HONIG, *J. Chem. Phys.* **22**, 126 [1954].
- <sup>45</sup> R. J. BUENKER, S. D. PEYERIMHOFF u. W. E. KAMMER, *J. Chem. Phys.* **55**, 814 [1971]. — S. D. PEYERIMHOFF, R. J. BUENKER, W. E. KAMMER u. H. HSU, *Chem. Phys. Lett.* **8**, 129 [1971].
- <sup>46</sup> R. J. BUENKER u. S. D. PEYERIMHOFF, *Theor. Chim. Acta* **12**, 183 [1968]. — Bei FOUGERE u. NESBET <sup>37</sup> heißen diese Funktionen „symmetry adapted functions“ (SAF), bei Buenker und Peyerimhoff „symmetrized multi-determinantal wave functions“. — Häufig spricht man auch einfach von Zustandsfunktionen, die dann in der Konfigurationswechselwirkung zur Gesamtzustandsfunktion kombiniert werden.
- <sup>47</sup> FOUGERE und NESBET <sup>37</sup> haben den Verlauf der Energie der <sup>1</sup>*I*<sub>g</sub>-Symmetriefunktion zu 2σ<sub>u</sub><sup>3</sup>1π<sub>u</sub><sup>3</sup>3σ<sub>g</sub><sup>2</sup> und der drei <sup>1</sup>*I*<sub>g</sub>-Symmetriefunktionen zu 2σ<sub>u</sub><sup>2</sup>1π<sub>u</sub><sup>2</sup>3σ<sub>g</sub>1π<sub>g</sub> mit dem Kernabstand untersucht. Sie finden für die erste Funktion ein Minimum bei etwa 2,35 a<sub>0</sub>, anschließend mit wachsendem Kernabstand einen starken Anstieg über die Energien der drei anderen Funktionen hinaus, die Minima etwa bei R=2,8 a<sub>0</sub> haben.
- <sup>48</sup> B. KOCKEL, *Z. Naturforsch.* **16a**, 1021 [1961].
- <sup>49</sup> R. ALBAT, private Mitteilung: Wendet man den Roothaanschen closed-shell-operator <sup>43</sup>

$$\sum_{j=1}^{N/2} (2J_j - K_j)$$
einmal auf ein besetztes Orbital φ<sub>k</sub>, zum anderen auf ein virtuelles Orbital φ<sub>l</sub> an, so hebt sich im ersten Fall J<sub>k</sub> φ<sub>k</sub> gegen K<sub>k</sub> φ<sub>k</sub> auf. Dies bedeutet, daß das durch φ<sub>k</sub> beschriebene Elektron in Wechselwirkung mit (N-1) Elektronen, das durch φ<sub>l</sub> beschriebene Elektron in Wechselwirkung mit N Elektronen steht. Die virtuellen Orbitale entsprechen also eher Orbitalen des negativen Ions oder aber Kontinuumszuständen. Vorläufige Rechnungen mit einem Verfahren, bei dem die nicht besetzten Orbitale einem „mittleren“ Feld von (N-1) Elektronen ausgesetzt sind, brachten bei der Konfigurationswechselwirkung für C<sub>2</sub> Energieverbesserungen bis zu etwa 1 eV. Von dieser Methode wird in der vorliegenden Arbeit jedoch noch kein Gebrauch gemacht.
- <sup>50</sup> R. J. BUENKER u. S. D. PEYERIMHOFF, *J. Chem. Phys.* **53**, 1368 [1970].