

Eine SCF-MO-CI-Berechnung des C_2 -Moleküs mit einer atomaren Basis von kontrahierten Gauß-Funktionen *

J. BARSUHN

Institut für Theoretische Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 27 a, 1031—1041 [1972]; eingegangen am 20. November 1971)

An SCF-MO-CI Calculation of the C_2 Molecule using an Atomic Basis of Contracted Gaussian Lobe Functions

The C_2 -molecule seems to be a very useful object for the purpose of comparing different quantum chemical calculations because of the extensive experimental data available for this molecule. In the present treatment a basis set consisting of 25 primitive Gaussian lobe functions which have been contracted into 4 s-groups and 2×3 p-groups has been used. SCF orbitals obtained for the ground state configuration $1\pi_u^4$ have been employed in two CI-calculations at R-values in the vicinity of the equilibrium internuclear distance. The calculation involving only virtual σ -orbitals agrees qualitatively with the experimental data for the three known Rydberg states. The most extensive CI-treatment employed overestimates the excitation energies to the higher states by up to 1.7 eV; the relationship between the theoretically calculated transition energies and the corresponding experimental values is approximately linear, however. The results are compared with previous extensive CI-calculations of FOUGERE and NESBET who used two different 2-zeta Slater basis sets.

I. Einleitung

C_2 -Moleküle sind in der Natur aus astronomischen Beobachtungen bekannt. Absorptionsbanden der Übergänge $X' \ 3\Pi_u \rightarrow A \ 3\Pi_g$ (Swan-Banden) (Abb. 1, Tab. 1) ¹⁻⁴ und $x \ 1\Sigma_g^+ \rightarrow b \ 1\Pi_u$ (Phillips-Banden) ⁵ wurden in den Spektren der Kohlenstoffkerne (Klasse $C = R + N$) gefunden. Auch auf der Sonne wurden C_2 -Moleküle nachgewiesen ^{2, 4, 6}. In der Koma der Kometen treten die Swan-Banden in Resonanzfluoreszenz auf ^{2, 3, 7, 8}, vor kurzem ^{8a} wurden auch die Phillips-Banden beobachtet.

Im Labor erzeugt man C_2 -Spektren in Emission durch starkes Erhitzen von Kohle oder Graphit ⁹, z. B. in elektrischen Bögen ^{1, 10, 11} oder in Hochtemperaturöfen ^{1, 12}. Bei einer Reihe von Reaktionen gasförmiger Kohlenstoffverbindungen tritt das C_2 -Radikal als kurzlebiges Zwischenprodukt auf (Verbrennung ¹³, Gasentladung ¹⁴⁻¹⁷, Elektronenbestrahlung ¹⁸, Photolyse ^{19, 20} u. a. ^{21, 22}). Die Deutung von Tieftemperaturspektren des in gefrorene Gasmatrizen eingelagerten C_2 -Moleküls ist teilweise umstritten (l. c. ^{4, 23-27}).

Gegenwärtig kennt man 7 Singulett- und 7 Tripllett-Terme des C_2 -Moleküls. Der Grundzustand ist nach Untersuchungen von BALLIK und RAMSAY ¹ $x \ 1\Sigma_g^+$; der tiefste Tripllettzustand $X' \ 3\Pi_u$ liegt um

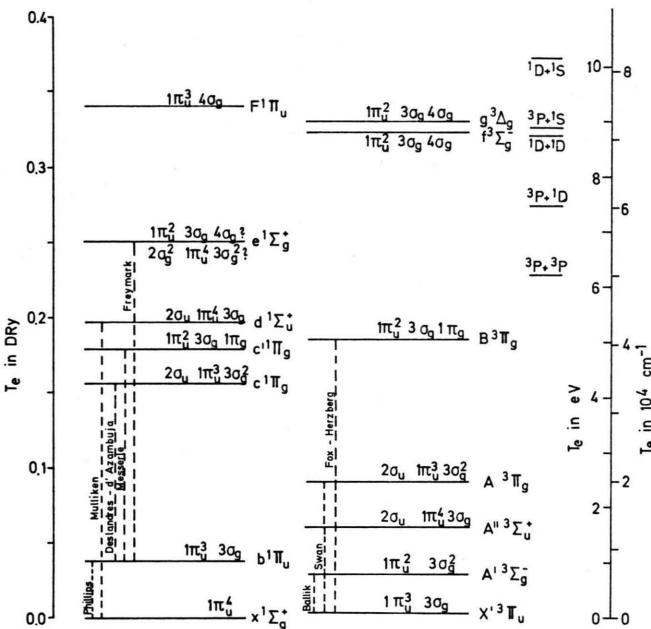


Abb. 1. Termschema des C_2 -Moleküls nach experimentellen Daten ^{1, 11, 15}. Aufgetragen ist die Energie T_e der Potentialkurvenminima. Die beobachteten Übergänge zu den drei höchsten Termen sind nicht eingezeichnet, sie erfolgen vom tiefsten Term des jeweiligen Multiplettsystems aus. 4σ entspricht dem Rydberg-Orbital $\sigma_g 3s$.

* Auszug aus der von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Gießen genehmigten Dissertation gleichen Titels, Juni 1971 (D 26).

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. BARSUHN, Max-Planck-Institut für Radioastronomie, D-5300 Bonn, Argelanderstraße 3.



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.

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

Zustand Benennung nach** 1, 11	T_e 15	ω_e	r_e	D_e	Dissoziations- produkte	Lit.			
	cm^{-1}	DRy	cm^{-1}	\AA	a_0	eV			
$\text{X}^1\Sigma_g^+$	$\text{X}^1\Sigma_g^+$	0	0	1855	1,2425	2,3480	6,22	$3\text{P} + 3\text{P}$	1
$\text{X}'^3\Pi_u$	$\text{a}^3\Pi_u$	716	0,0033	1641	1,3119	2,4792	6,14	$3\text{P} + 3\text{P}$	1
$\text{A}'^3\Sigma_g^-$	$\text{b}^3\Sigma_g^-$	6 434	0,0293	1470	1,3693	2,5877	5,43	$3\text{P} + 3\text{P}$	1
$\text{b}^1\Pi_u$	$\text{A}^1\Pi_u$	8 391	0,0382	1608	1,3184	2,4915	5,18	$3\text{P} + 3\text{P}$	1, 17
$\text{A}''^3\Sigma_u^+$	$\text{c}^3\Sigma_u^+$	13 312	0,0607	1962	1,23	2,32	4,57	$3\text{P} + 3\text{P}$	1
$\text{A}^3\Pi_g$	$\text{d}^3\Pi_g$	20 023	0,0912	1788	1,2660	2,3924	3,74	$3\text{P} + 3\text{P}$	1, 30
$\text{c}^1\Pi_g$	$\text{C}^1\Pi_g$	34 262	0,1561	1809	1,2552	2,3720	1,98	$3\text{P} + 3\text{P}$	1, 11
$\text{c}'^1\Pi_g$	$\text{C}'^1\Pi_g$	39 366	0,1794	1697	1,2813	2,4214	3,87	$1\text{D} + 1\text{D}$	11
$\text{B}^3\Pi_g$	$\text{e}^3\Pi_g$	40 797	0,1859	1107	1,5350	2,9008	2,43	$3\text{P} + 1\text{D}$	1, 30
$\text{d}^1\Sigma_u^+$	$\text{D}^1\Sigma_u^+$	43 240	0,1970	1830	1,2378	2,3392	4,81	$1\text{D} + 1\text{S}$	1
$\text{e}^1\Sigma_g^+$	$\text{E}^1\Sigma_g^+$	55 035	0,2508	1672	1,2517	2,3654	1,93	$1\text{D} + 1\text{D}$	1, 14
—	$\text{f}^3\Sigma_g^-$	71 046	0,3237	1361	1,393	2,632	4,90	$3\text{P} + 2\text{p} 3\text{s} 3\text{P}$	15
—	$\text{g}^3\Delta_g$	72 455	0,3301	1458	1,358	2,566	4,72	$3\text{P} + 2\text{p} 3\text{s} 3\text{P}$	15
—	$\text{F}^1\Pi_u$	74 678	0,3403	1558	1,307	2,470	4,45	$3\text{P} + 2\text{p} 3\text{s} 3\text{P}$	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 RAMSAY¹ sowie MESSERLE und KRAUSS¹¹ eingeführte Benennung der Terme benutzt (1. Spalte), da alle zitierten Arbeiten hiervon Gebrauch machen. Die von HERZBERG et al.¹⁵ vorgeschlagene neue Benennung ist in der zweiten Spalte aufgeführt.

nur 716 cm^{-1} höher. MESSERLE und KRAUSS¹¹ bestimmten die Dissoziationsenergie D_0 des Grundzustandes zu $6,11 \text{ eV}$; dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit früheren Arbeiten^{12, 28, 29}. Die Verfasser fanden außerdem einen weiteren $^1\Pi_g$ -Zustand ($c' ^1\Pi_g$)¹¹, der $c ^1\Pi_g$ wegen des Überkreuzungsverbots¹ stark stört. Analoge (schwächere) Störungen bei den entsprechenden Triplett-Zuständen waren schon länger bekannt^{1, 30} (Abb. 2).

Die höchsten bekannten Terme $F^1\Pi_u$, g^3A_g und $f^3\Sigma_g^-$ sind Rydberg-Zustände¹⁵. Nach HERZBERG et al.¹⁵ sollte auch $e^1\Sigma_g^+$ ein Rydberg-Zustand sein; ihm war ursprünglich von FREYMARK¹⁴ die Konfiguration KK $2\sigma_g^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$ zugeschrieben worden.

Semiempirische Untersuchungen des C₂-Moleküls unternahmen MULLIKEN³¹ sowie CLEMENTI und PITZER³². Die ersten ab-initio-Rechnungen führten ARAKI et al.³³ nach der VB-Methode durch, wobei sie die 1s-Elektronen mit dem Kern vereinigten. Einen SCF-Ansatz von RANSIL³⁴ verbesserten FRAGA und RANSIL³⁵ mit einer anschließenden CI-Rechnung. VERHAEGEN et al.³⁶ untersuchten die tiefsten Zustände in SCF- und anschließenden CI-Rechnungen mit einer 2-Zeta-Slater-Basis. Eine sehr ausführliche Berechnung des gesamten C₂-Termschemas veröffentlichten FOUGERE und NESBET³⁷. 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.

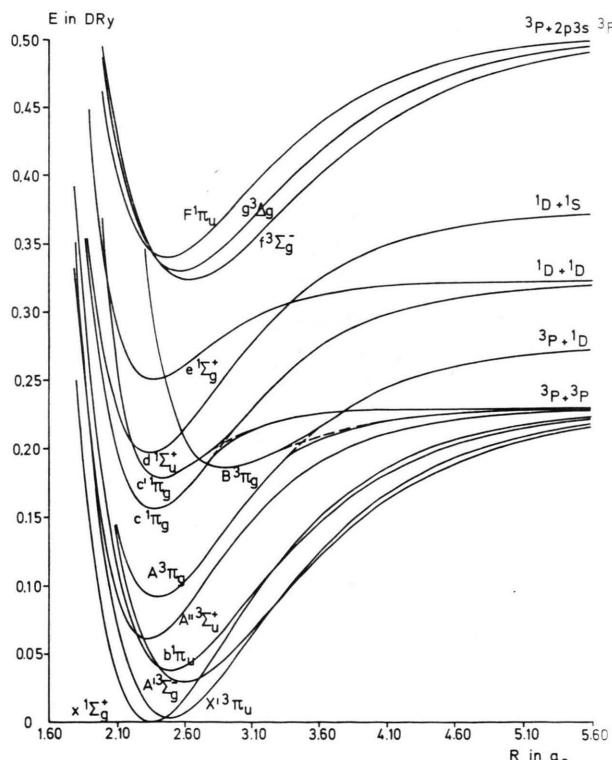


Abb. 2. Morse-Potentialkurven des C_2 -Moleküls nach experimentellen Daten^{1, 11, 15}. Aufgetragen ist die Energie E in DRy über dem Kernabstand R in Bohrschen Radien a_0 .

Tab. 2. Übersicht der bisherigen ab-initio-Berechnungen des C₂-Moleküls.

a. SCF-Rechnungen

Verfasser	Atomfunktionsbasis ^a	Gesamtenergie für x ¹ Σ _g ⁺ (DRy)	beim Kernabstand ^b	Bindungsenergie D _e (eV)	Atomenergie C ³ P (DRy)
RANSIL 1960 ³⁴	STO, MB	— 75,2238	e	—	— 37,6224
GREENSHIELDS (vgl. 38, 39, 40)	STO mit d + f-Fkt.	— 75,4062	e	0,8	— 37,6886
MOSKOWITZ 1965 ^{34a}	Gauß	— 75,3578	e	—	— 37,6852
VERHAEGEN et al. 1967 ³⁶	2ζ-STO + d-Fkt.	— 75,385	t	0,35	— 37,686
BUENKER et al. 1967 ³⁸	Gauß Lobe	— 75,2823	e	—	— 37,6805
BUENKER et al. 1967 ³⁸	Gauß Lobe, E	— 75,3500	e	—	— 37,6807
Hartree-Fock-Grenze ³⁶		— 75,459			

b. SCF-MO-CI-Berechnungen

Verfasser	Atomfunktionsbasis ^a	Gesamtenergie für x ¹ Σ _g ⁺ (DRy)	beim Kernabstand ^b	Bindungsenergie D _e (eV)	Gesamtenergie für X ³ Π _u (DRy)	Differenz X ³ Π _u — x ¹ Σ _g ⁺ (eV)	Atomenergie C ³ P (DRy) (meist SCF)
FRAGA et al. 1962 ³⁵	STO, MB	— 75,3193	e	2	—	—	— 37,6224
FOUGERE et al. 1966 ³⁷	2ζ-STO (II)	— 75,5040	t ^c	6,76	— 75,4564	1,3	— 37,6269
FOUGERE et al. 1966 ³⁷	2ζ-STO + d-Fkt. (III)	— 75,5711	t ^c	5,39	— 75,5592	0,3	— 37,6863
VERHAEGEN 1968 ³⁶	2ζ-STO + d-Fkt.	— 75,531	t	4,3	— 75,551	— 0,54	— 37,686
VERHAEGEN 1968 ³⁶	2ζ-STO + d-Fkt. (+ Korr.)	(— 75,919)	t	(6,27)	(— 79,921)	(— 0,05)	(— 37,844)
Experimentell ^{11, 41}	—	— 75,940	e	6,22 ± 0,04	— 75,937	+ 0,09	— 37,8558

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

^b e = experimenteller Kernabstand; t = berechneter Gleichgewichtskernabstand.

^c Die Gesamtenergien des Grundzustands gehören zu R = 2,48 a₀. Dieser Kernabstand liegt in der Nähe des berechneten Gleichgewichtskernabstandes.

II. Die atomare Basis

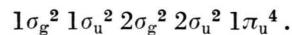
Als Basis wird in den folgenden Rechnungen ein von WHITTEN⁴² angegebener Satz von kontrahierten Gauß-Lobe-Funktionen benutzt. In Abweichung von der bei Whitten angegebenen Tabelle wurde die s- und die p-Komponente mit dem jeweils kleinsten Exponenten als selbständige Basisfunktion in den SCF-Rechnungen benutzt. BUENKER, PEYERIMHOFF und WHITTEN³⁸ hatten bei ihrer SCF-Rechnung am C₂-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 C₂-Molekül ist dazu recht gut geeignet, weil hier ausführliche CI-Rechnungen mit zwei verschiedenen 2-Zeta-Slater-Basissätzen vorliegen³⁷, die mit dem in dieser Arbeit verwandten Gauß-Orbitalssatz von Whitten z. Tl. vergleichbar sein sollten.

III. SCF-Rechnung für 1π_u⁴ — 1Σ_g⁺

An jedem Kern des C₂-Moleküls werden jeweils die vier s-Funktionen und drei (x, y, z) mal zwei p-Funktionen der atomaren Basis lokalisiert. Bezuglich Inversion am Molekülzentrum gerade und ungerade Linearkombinationen von jeweils zwei dieser 20 Basisfunktionen dienen als Startorbitale einer SCF-Rechnung nach ROOTHAAN⁴³ für die closed-shell-1Σ_g⁺-Konfiguration



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.

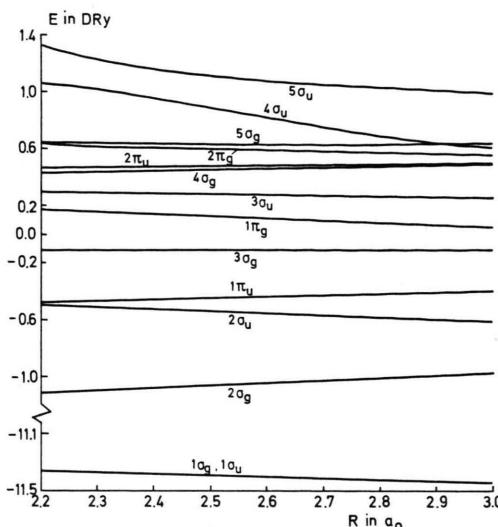


Abb. 3. Abhängigkeit der Orbitalenergien (in DRy) des C_2 -Moleküls vom Kernabstand (in Bohrschen Radien a_0) nach der closed-shell-SCF-Rechnung für $1\pi_u^4 - 1\Sigma_g^+$.

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 ^{1, 41}
Gleichgewichtskernabstand r_e	$2,402 a_0$	$2,348 a_0$
Gesamtenergie bei r_e	$-75,3508$ DRy	$-75,940$ DRy
Schwingungsfrequenz ω_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, Buerker u. a.), so daß sich formal überhaupt keine Bindung ergibt.

Nach dem Koopmanschen Theorem sollte die Energie des obersten besetzten Orbitals beträchtlich 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.²⁸ gemessenen Wert von 12,0 eV überein. Nimmt man an, daß das C_2^- -Molekülion annähernd dieselben Orbitale wie C_2 besitzt, so wäre die Elektronenaffinität von C_2 beträchtlich gleich der Energie von $3\sigma_g$, also $0,112 \text{ DRy} = 3,1 \text{ eV}$. HONIG⁴⁴ 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 π_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 NESBET³⁷ zeigten: Die berechneten besetzten Orbitale sind keine einfachen geraden oder ungeraden Kombinationen der besetzten C^3P -SCF-Orbitale; auch die aus Symmetriegründen zufordernde 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.

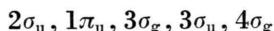
Die Energien der Orbitale $1\sigma_g$ und $1\sigma_u$ liegen für alle Kernabstände erheblich tiefer als die der übrigen Orbitale. Beide werden deshalb in den anschließenden Konfigurationswechselwirkungsrechnungen (CI) als fester Rumpf (Core) betrachtet. Aus Speicherplatzgründen war es weiterhin nicht 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 Π_g -Terme offene $2\sigma_u$ -Schalen aufweisen. Außerdem fanden bereits FRAGA und RANSIL³⁵, 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 NESBET³⁷ bei geschlossener $2\sigma_u$ -Schale eine falsche Reihenfolge für die beiden tiefsten C₂-Zustände und keine Bindung für die verbleibenden Π_g -Terme.

Zusätzlich wurde in der vorliegenden Arbeit noch das Orbital $4\sigma_g$, das dem Rydberg-Orbital σ_g 3s entsprechen sollte, in den Valenzsatz aufgenommen, um die von HERZBERG u. a.¹⁵ gefundenen Rydberg-Zustände zu untersuchen. Zwar treten die langreichweiten 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.⁴⁵ 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



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

durch σ -Orbitale bestimmt werden, so sollte die Ergänzung der besetzten Valenzorbitale $2\sigma_u$ und $1\pi_u$ durch die drei virtuellen σ -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 PEYERIMHOFF⁴⁶ angegebenen Verfahren bestimmt. Abbildung 4 zeigt die Potentialkurven der aus dem Experiment bekannten Zustände sowie der beiden $\pi_u^2 \sigma_g^2$ -Terme 1A_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 großen Kernabständen ergeben (vgl. V), werden hier die kleineren Kernabstände ($< 2,4 a_0$) etwas zu klein und nur die größeren um $0,02 \dots 0,03 a_0$ 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 1A_g und $^1\Sigma_g^+$ semiempirisch verbesserte³⁷ „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	Δr_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	-
1A_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
3A_g (1)	$g ^3A_g$	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;

$\Delta r_e = r_e$ (berechnet) - r_e (experimentell);

Q = T_e (berechnet) / T_e (experimentell).

Tab. 5. Energien der Potentialkurvenminima, Anregungsenergien T_e , Kernabstände r_e und Schwingungsfrequenzen ω_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	ω_e 10^3 cm^{-1}	Dissoziationsprodukte (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	$^3P + ^3P$
1A_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)	(≈ 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	$^3P + 1D$
5A_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)	(≈ 3,0)	—	$^1D + ^1D$
$^5\Sigma_g^-$ (1)	—	36	— 75,2428	0,2696	2,59	1,65	$^1D + p^3\ ^5S$
1A_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 cm^{-1}		Gleichgewichtskernabstand r_e in Å		Schwingungsfrequenz ω_e 10^3 cm^{-1}		
	CI (b)	FOUGERE	CI (b)	CI (a)	FOUGERE	CI (b)	FOUGERE
1A_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
5A_g (1)	4,14	—	1,34	—	—	1,61	—
$^5\Sigma_g^-$ (1)	4,76	—	1,33	—	—	1,65	—
1A_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 ω_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), 3A_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 3A_g (1), $^1\Pi_u$ (2) und $^3\Sigma_g^-$ (2) zu $g\ ^3A_g$, $F\ ^1\Pi_u$ 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-

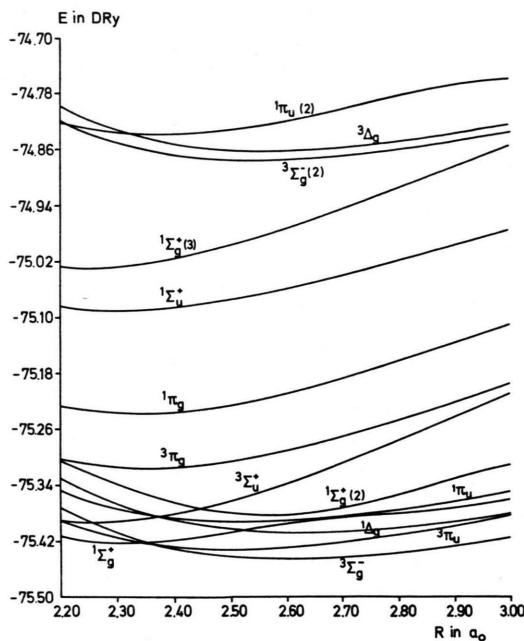


Abb. 4. Potentialkurven des C_2 -Moleküls nach CI-Rechnung (a). Aufgetragen ist die Energie E in DRy über dem Kernabstand R in Bohrschen Radien a_0 .

terung der Basis um eine langreichweite s-Funktion⁴⁵ 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.¹⁵ den drei Terme zugeordneten Konfigurationen noch erhöhen. – Dagegen scheint zu $e^1\Sigma_g^+$ entgegen der Ansicht von Herzberg u. a. die von FREYMARK¹⁴ 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 π_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. Einen 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

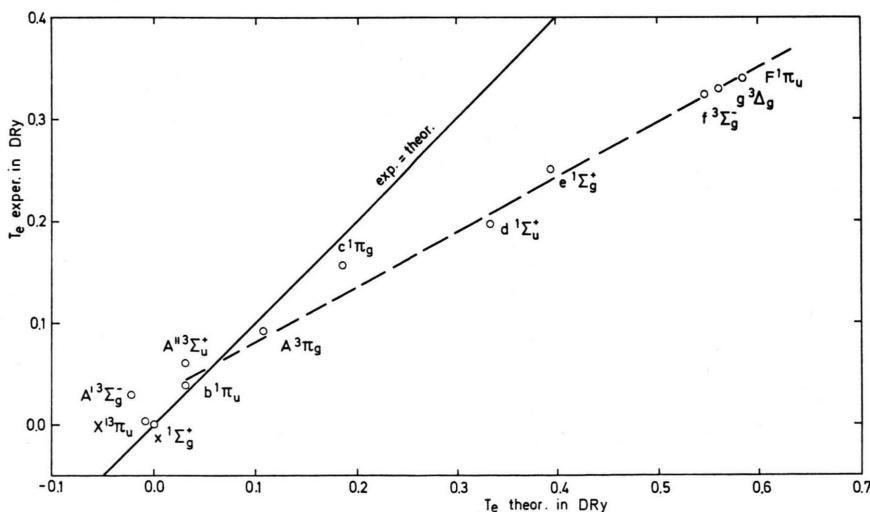


Abb. 5. Zusammenhang zwischen experimentellen (senkrechte Achse) und mit CI-Rechnung (a) ermittelten Anregungsenergien T_e (waagrechte Achse). Zahlenangaben in DRy. Bei exakter Übereinstimmung von Experiment und Theorie müßten alle Punkte auf der eingezeichneten Geraden $exp.=theor.$ liegen.

$f^3\Sigma_g^-$ 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.

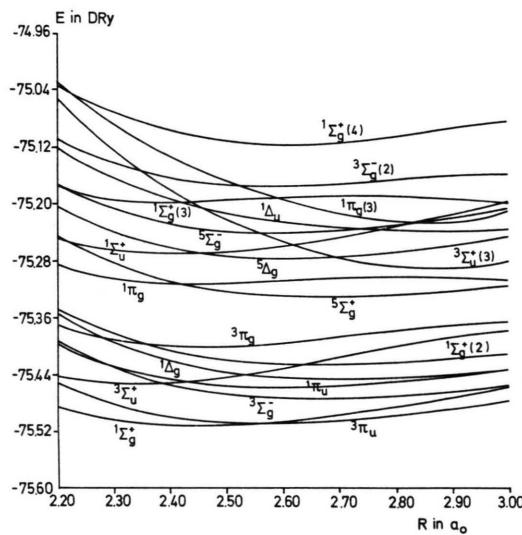


Abb. 6. Potentialkurven der tiefsten, gebundenen Zustände des C_2 -Moleküls nach CI-Rechnung (b). Aufgetragen ist die Gesamtenergie E in DRy über dem Kernabstand R in Bohrschen Radien a_0 .

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

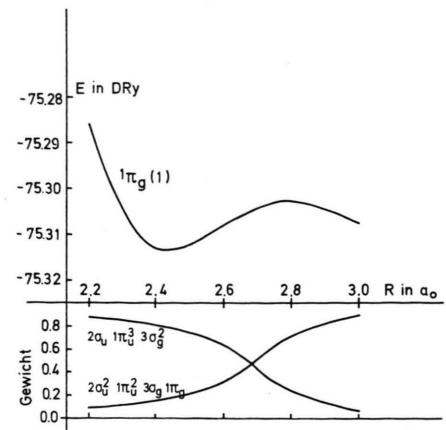


Abb. 7. Gegenüberstellung der Potentialkurve $^1\Pi_g$ (1) und der Abhängigkeit der Gewichte der bedeutendsten Konfigurationen in der CI-Zustandsfunktion vom Kernabstand.

liegen muß⁴⁷. 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 NESBET³⁷: 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-Resultate⁴⁸ 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 NESBET³⁷ 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 5A_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 1A_g , die bereits in der CI-Rechnung (a) betrachtet wurden, sowie $1\pi_u^3 1\pi_g - ^1A_u$. 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.

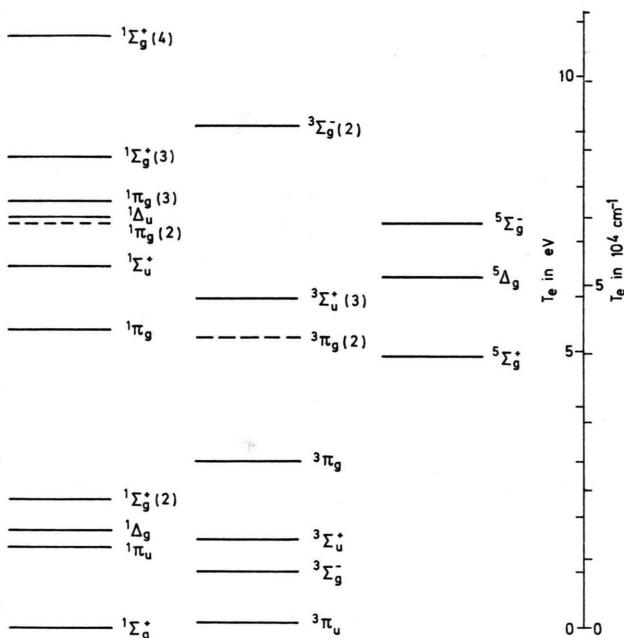


Abb. 8. Termschema der tiefsten Zustände des C₂-Moleküls nach CI-Rechnung (b). Aufgetragen ist die Gesamtenergie E der Potentialkurvenminima in DRy bzw. die Anregungsenergie T_e in eV und cm^{-1} .

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 NESBET³⁷ 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.

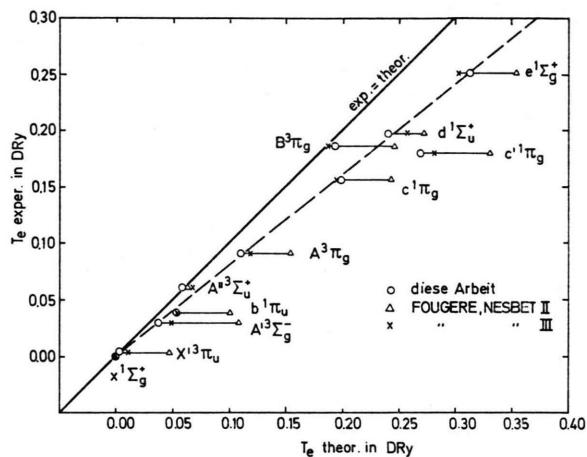


Abb. 9. Zusammenhang zwischen experimentellen (senkrechte Achse) und mit CI-Rechnung (b) bzw. von FOUGERE u. NESBET³⁷ ermittelten Anregungsenergien T_e (waagrechte Achse). Zahlenangaben in DRy. Bei exakter Übereinstimmung von Experiment und Theorie müssten alle Punkte auf der Geraden $\text{exp.} = \text{theor.}$ 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 NESBET³⁷ 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 Molekülterminen 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-Basisatzen von FOUGERE und NESBET³⁷ 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 aus³⁷ 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 Stützpunktabstand. 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 NESBET³⁷, 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 ALBAT⁴⁹ 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 PEYERIMHOFF⁵⁰ 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.

- ¹ 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].
- ² G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules*, Princeton 1950, S. 488 f.
- ³ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Neue Serie Bd. VI, 1 [1965], *Astronomie und Astrophysik*, S. 188 bzw. 284.
- ⁴ W. WELTNER JR., *Science* **155**, 155 [1967].
- ⁵ A. MCKELLAR, *J. Roy. Astron. Soc. Canada* **54**, 97 [1960].
- ⁶ P. SWINGS, *Handb. d. Phys. (FLÜGGE)*, Bd. **50**, s. S. 111.
- ⁷ P. SWINGS, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **103**, 86 [1943].
- ⁸ A. STAWIKOWSKI u. P. SWINGS, *Ann. d'Astrophys.* **23**, 585 [1960].
- ⁹ C. R. O'DELL, *Astrophys. J.* **164**, 511 [1971].
- ¹⁰ M. JEUNEHOME u. R. P. SCHWENKER, *J. Chem. Phys.* **42**, 2406 [1965].
- ¹¹ H. MEINEL, *Z. Naturforsch.* **25a**, 302 [1970].
- ¹² G. MESSERLE u. L. KRAUSS, *Z. Naturforsch.* **22a**, 2015, 2023 [1967].
- ¹³ L. BREWER, W. T. HICKS u. O. H. KRIKORIAN, *J. Chem. Phys.* **36**, 182 [1962].
- ¹⁴ W. C. NIEUWPOORT u. R. BLEEKRODE, *J. Chem. Phys.* **51**, 2051 [1969].
- ¹⁵ H. FREYMARK, *Ann. Phys. (6)* **8**, 221 [1951].
- ¹⁶ G. HERZBERG, A. LAGERQVIST u. C. MALMBERG, *Canad. J. Phys.* **47**, 2735 [1969].
- ¹⁷ H. MEINEL u. G. MESSERLE, *Astrophys. J.* **154**, 381 [1968].
- ¹⁸ J. G. PHILLIPS, *Astrophys. J.* **107**, 389 [1948].
- ¹⁹ E. H. FINK u. K. H. WELGE, *J. Chem. Phys.* **46**, 4315 [1967].
- ²⁰ J. H. CALLOMON u. D. A. RAMSAY, *Canad. J. Phys.* **35**, 129 [1957].
- ²¹ R. G. W. NORRISH, G. PORTER u. B. A. THRUSH, *Proc. Roy. Soc. London A* **216**, 165 [1953].
- ²² W. J. MILLER u. H. B. PALMER, *J. Chem. Phys.* **40**, 3701 [1964].
- ²³ J. A. HARRINGTON, A. P. MODICA u. D. R. LIBBY, *J. Chem. Phys.* **44**, 3380 [1966].
- ²⁴ R. P. FROSCHE, *J. Chem. Phys.* **54**, 2660 [1971].
- ²⁵ M. McCARTY u. G. W. ROBINSON, *Mol. Physics* **2**, 415 [1959].
- ²⁶ R. L. BARGER u. H. P. BRODIA, *J. Chem. Phys.* **43**, 2371 [1965].
- ²⁷ W. WELTNER JR. u. D. MCLEOD JR., *J. Chem. Phys.* **45**, 3096 [1966].
- ²⁸ D. E. MILLIGAN u. M. E. JACOX, *J. Chem. Phys.* **51**, 1952 [1969].
- ²⁹ J. DROWART, R. P. BURNS, G. DE MARIA u. M. G. INGRAM, *J. Chem. Phys.* **31**, 1131 [1959].
- ³⁰ D. STEELE, *Spectrochim. Acta* **19**, 411 [1963].
- ³¹ D. C. JAIN u. P. SAH, *Canad. J. Phys.* **40**, 1269 [1962].
- ³² R. S. MULLIKEN, *Phys. Rev.* **56**, 778 [1939].
- ³³ E. CLEMENTI u. K. S. PITZER, *J. Chem. Phys.* **32**, 656 [1960].
- ³⁴ G. ARAKI, S. TUTIHASI u. W. WATARI, *Progr. Theor. Phys. Japan* **6**, 135, 945, 961 [1951].
- ³⁵ B. J. RANSIL, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 239, 245 [1960].
- ³⁶ J. W. MOSKOWITZ, *J. Chem. Phys.* **43**, 60 [1965].
- ³⁷ S. FRAGA u. B. J. RANSIL, *J. Chem. Phys.* **36**, 1127 [1962].
- ³⁸ G. VERHAEGEN, W. G. RICHARDS u. C. M. MOSER, *J. Chem. Phys.* **46**, 160 [1967]. — G. VERHAEGEN, *J. Chem. Phys.* **49**, 4696 [1968].
- ³⁹ P. F. FOUGERE u. R. K. NESBET, *J. Chem. Phys.* **44**, 285 [1966].
- ⁴⁰ R. J. BUENKER, S. D. PEYERIMHOFF u. J. L. WHITTEN, *J. Chem. Phys.* **46**, 2029 [1967].
- ⁴¹ L. C. ALLEN, in: *Quantum Theory of Atoms, Molecules, and the Solid State*, Academic Press 1966, S. 39.
- ⁴² M. KRAUSS, *Compendium of ab initio Calculations of Molecular Energies and Properties*, Natl. Bureau of Standards, USA, Technical Note 438, 1967, S. 19.
- ⁴³ P. E. CADE u. W. M. HUO, *J. Chem. Phys.* **47**, 614 [1967].
- ⁴⁴ J. L. WHITTEN, *J. Chem. Phys.* **44**, 359 [1966].
- ⁴⁵ C. C. J. ROOTHAN, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 [1951].
- ⁴⁶ R. E. HONIG, *J. Chem. Phys.* **22**, 126 [1954].
- ⁴⁷ 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].
- ⁴⁸ R. J. BUENKER u. S. D. PEYERIMHOFF, *Theor. Chim. Acta* **12**, 183 [1968]. — Bei FOUGERE u. NESBET ³⁷ 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.
- ⁴⁹ FOUGERE und NESBET ³⁷ haben den Verlauf der Energie der $^1\Pi_g$ -Symmetriefunktion zu $2\sigma_u 1\pi_u^3 3\sigma_g^2$ und der drei $^1\Pi_g$ -Symmetriefunktionen zu $2\sigma_u^2 1\pi_u^2 3\sigma_g 1\pi_g$ mit dem Kernabstand untersucht. Sie finden für die erste Funktion ein Minimum bei etwa $2,35 a_0$, anschließend mit wachsendem Kernabstand einen starken Anstieg über die Energien der drei anderen Funktionen hinaus, die Minima etwa bei $R=2,8 a_0$ haben.
- ⁵⁰ B. KOCKEL, *Z. Naturforsch.* **16a**, 1021 [1961].
- ⁵¹ R. ALBAT, private Mitteilung: Wendet man den Roothaan'schen closed-shell-operator ⁴³
- $$\sum_{j=1}^{N/2} (2J_j - K_j)$$
- einmal auf ein besetztes Orbital φ_k , zum anderen auf ein virtuelles Orbital φ_l an, so hebt sich im ersten Fall $J_k \varphi_k$ gegen $K_k \varphi_k$ auf. Dies bedeutet, daß das durch φ_k beschriebene Elektron in Wechselwirkung mit $(N-1)$ Elektronen, das durch φ_l 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 C₂ Energieverbesserungen bis zu etwa 1 eV. Von dieser Methode wird in der vorliegenden Arbeit jedoch noch kein Gebrauch gemacht.
- ⁵² R. J. BUENKER u. S. D. PEYERIMHOFF, *J. Chem. Phys.* **53**, 1368 [1970].