

from which we take

$$\lambda = (\alpha + \beta)/2, \quad \varrho = (\alpha - \beta)/2i = \frac{1}{2}(\beta - \alpha)i \quad (42)$$

and the function we wish to find, is:

$$\Psi = A \exp\left\{-\frac{1}{2}(\mu x^2 + \nu y^2) + (a/2)(x - iy) + (\beta/2)(x + iy)\right\}. \quad (43)$$

The normalisation constant A , is

$$A = \sqrt{V\mu\nu/\pi} \exp\left\{-(\alpha_1 + \beta_1)^2/8\mu - (\alpha_2 - \beta_2)^2/8\nu\right\} \quad (44)$$

and eigenfunctions (43) take the final form:

$$\Psi = \sqrt{V\mu\nu/\pi} \exp\left\{-\frac{1}{2}(\mu x^2 + \nu y^2) + (a/2)(x - iy) + (\beta/2)(x + iy) - (\alpha_1 + \beta_1)^2/8\mu - (\alpha_2 - \beta_2)^2/8\nu\right\} \quad (45)$$

$$\text{where } a = \alpha_1 + i\alpha_2 \quad \text{and} \quad \beta = \beta_1 + i\beta_2. \quad (46)$$

Instead of using the known operators a^+ and a of the harmonic oscillator [Eqs. (5)], we can use the new operators (12) for the case of the magnetic field; we may also construct from them several operators in the meaning of Cahill and Glauber², namely in a form of power series.

¹ R. J. Glauber, Phys. Rev. **130**, 2529 [1963]; **131**, 2766 [1963]; — Quantum Electronics, Vol. **1**, Columbia Univ. Press, New York 1964, p. 111.

² K. E. Cahill and R. J. Glauber, Phys. Rev. **177**, 1857 [1969].

³ B. Crisignani and S. Solimanto, Phys. Rev. Letters, Vol. **26**, 1130 [1971].

⁴ L. A. Malkin and V. I. Man'ko, Sov. Phys. JETP **28**, 527 [1969].

⁵ A. Feldman and A. H. Kahn, Phys. Rev. B **1**, 4584 [1969].

⁶ W. Tam, Physica **49**, 557 [1971].

⁷ I. A. Malkin, V. I. Man'ko, and D. A. Trifonov, Phys. Rev. D **2**, 1371 [1970].

⁸ A. D. Jannussis, Phys. Stat. Sol. **6**, 217 [1964]; — Z. Naturforsch. **21a**, 1577 [1966].

Ab Initio-Rechnungen zum F₂-Molekül

E. Kassekert *

Institut für Theoretische Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **28a**, 704—708 [1973]; eingegangen am 18. Januar 1973)

Different ab-initio calculations for the ground-state and some excited states of the F₂-molecule

For the ground-state and the lower lying excited states of the fluorine-molecule VB—CI calculations with Slater-type orbitals and SCF—CI calculations with contracted Gauß-Lobe functions have been carried out. The SCF—CI method yields a fairly good description of the ground-state. But it is rather difficult to decide whether the SCF—CI calculations of the excited states are accurate or not. The discussion of the potential-curves of some higher excited states leads to the conjecture that the experimentally observed orange band-systems may belong to two transitions

$$^1\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Pi_u \quad \text{and} \quad ^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Pi_g.$$

But this should be checked in further calculations which must include higher orbitals as basis-functions.

Über das F₂-Molekül ist sowohl experimentell als auch theoretisch relativ wenig bekannt. Im sichtbaren Wellenlängenbereich wurden im wesentlichen zwei Bandensysteme in Emission beobachtet^{1–5}, deren Zuordnung zu Elektronenübergängen noch nicht eindeutig gelungen ist. Auf Grund eingehender Analysen der Rotationsstruktur schloß Porter⁴, daß dabei Übergänge vom Typ $^1\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Pi_u$ oder $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Pi_g$ vorliegen sollten. Sicher handelt es sich hierbei nicht um Übergänge in den Grundzustand.

Die Bestimmung der Dissoziationsenergie des F₂-Moleküls ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Die mit Hilfe verschiedener Verfahren erhaltenen Werte schwanken zwischen 1,39 eV und 2,17 eV^{5–10}. Man nimmt zur Zeit an, daß der wirkliche Wert bei etwa 1,6 eV liegen sollte^{11, 12}. Es gibt zwar eine Reihe von theoretischen Arbeiten über das F₂-Molekül, diese befassen sich aber mit Ausnahme der Rechnungen von Hijikata¹³ vorwiegend mit dem Grundzustand. Auch hier ergaben sich z. Tl. schlechte Werte für die Dissoziationsenergie.

Sonderdruckanforderungen an E. Kassekert, Institut für Theoretische Physik der Universität, D-6300 Gießen, Leihgasternweg 108.

* Diese Arbeit ist ein Auszug aus der Dissertation des Verfassers, D 26, Gießen 1972.



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.

Hier sollen nun die Ergebnisse von ab-initio-Berechnungen des Grundzustandes und einiger angeregter Zustände wiedergegeben werden.

a) Berechnungen des Grundzustandes

Die Abb. 1 zeigt die Potentialkurven für den Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ nach den verschiedenen Rechnungen. Die Kurven A bis C ergaben sich aus VB-CI-Rechnungen mit Slater-Funktionen

$$\psi_{nlm} = N r^{n-1} e^{-\eta r} Y_l^m(\Theta, \Phi).$$

Hier sind N Normierungsfaktoren, Y_l^m Kugelflächenfunktionen. Für einen CI-Ansatz mit minimaler Basis und stets doppelt besetzten 1s-Orbitalen erhält man insgesamt 8 Funktionen mit $^1\Sigma_g^+$ -Symmetrie. Eine entsprechende Rechnung mit den Abschirmzahlen $\eta(1s) = 8,6505$, $\eta(2s) = \eta(2p) = 2,5554$ führte zur Kurve B. Diese Rechnung ist im Prinzip mit der von Hijikata¹³ identisch. Es ergibt sich hierbei aber mit etwa 2,1 eV eine zu große Dissoziationsenergie. Der Grund ist wohl darin zu sehen, daß bei der wenn auch kleinen CI-Rechnung für das Molekül die Korrelationsenergie bis zu einem gewissen Grade berücksichtigt werden konnte, während ein CI-Ansatz für den Grundzustand 2P_u des F-Atoms nur mit Funktionen der K- und L-Schalen nicht möglich ist. Berücksichtigt man in einer verkleinerten CI-Rechnung nur die beiden Konfigurationen, die nötig sind, um das richtige Einlaufen der Potentialkurve in die Grundzustände der getrennten Atome zu beschreiben, nämlich

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_g)^4(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$$

und $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_g)^4(1\pi_u)^4(3\sigma_u)^2$

so erhält man mit 1,62 eV einen recht guten Wert für die Dissoziationsenergie (Kurve A der Abbildung 1). Diese Verbesserung ist aber nur durch Weglassen eines Anteils der Korrelationsenergie erreicht worden. Die Kurve C der Abb. 1 ergab sich aus einer erweiterten CI-Rechnung, bei der zusätzlich 3d-Funktionen verwendet wurden. Allerdings wurden die Abschirmzahlen nur für den Kernabstand $R = 2,68 a_0$ variiert und dann für die anderen Kernabstände beibehalten. Es wurden alle Funktionen mit $^1\Sigma_g^+$ -Symmetrie gebildet, die man durch einfache oder doppelte Anregung der oben angegebenen beiden wichtigsten Konfigurationen durch die hinzugekommenen 4s-, 2p- und d-Orbitale bilden kann. Davon wurden die 158 Funktionen mit der tiefsten Diagonalenergie ausgewählt und im CI-Ansatz ver-

wendet. Die Variation der Abschirmzahlen führte zu den Werten

$$\eta(1s) = 8,6505; \quad \eta(2s) = 2,575;$$

$$\eta(2p_0) = 2,575; \quad \eta(2p_1) = 2,557;$$

$$\eta(3d_0) = 3,09; \quad \eta(3d_1) = 1,1; \quad \eta(3d_2) = 3,2.$$

Die erreichte Energieverbesserung ist allerdings gering, wenn man den ungleich höheren Rechenaufwand mit in Betracht zieht. Bessere Werte für die Energie sind zu erwarten, wenn man beim Aufbau der Determinanten günstigere Eingleitronenfunktionen verwendet. Deshalb wurden noch SCF- bzw. SCF-CI-Rechnungen durchgeführt. Bei diesen Rechnungen wurde mit kontrahierten Gauß-Lobe-Funktionen gearbeitet. Als Basis wurde ein von Whitten¹⁴ für das F-Atom angegebener Satz von solchen Funktionen verwendet. Die weitreichendste s- und p-Komponente wurde aber abgespalten und als selbständige Basisfunktion bei den Molekülberechnungen angesehen. Die SCF-Rechnung zur Grundkonfiguration

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_g)^4(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$$

führte zu der Kurve D der Abbildung 1.

Nun kann aber das richtige Verhalten der Potentialkurve bei großen Kernabständen nicht durch diese eine Konfiguration allein beschrieben werden. Deshalb wurden CI-Rechnungen mit den SCF-MO's angeschlossen. Die Kurve E der Abb. 1 ergab sich aus einem CI-Ansatz mit nur zwei Konfigurationen wie bei der Kurve A. Die Potentialkurve F schließlich wurde mit einer CI-Rechnung mit insgesamt 52 Funktionen mit $^1\Sigma_g^+$ -Symmetrie erhalten. Als Dissoziationsenergie erhält man mit der letztgenannten SCF-CI-Rechnung einen Wert von etwa 1,56 eV. Dieser Wert ergibt sich als energetischer Abstand des Potentialkurvenminimums vom berechneten Energiewert bei dem großen Kernabstand von $8 a_0$. Weitere Daten zum Grundzustand sind in der Tab. 1 zusammengestellt, hier findet man zum Vergleich auch die Ergebnisse einiger Arbeiten anderer Autoren.

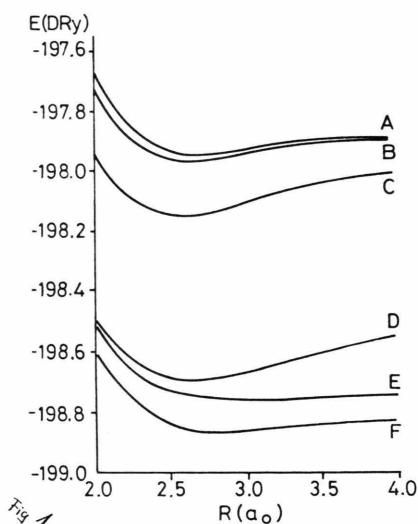
Ebenso wie die Berechnungen von Das und Wahl (l. c.^{11, 17}) deuten auch die Ergebnisse der hier durchgeführten Rechnungen auf eine Dissoziationsenergie von etwa 1,6 eV hin und sprechen weniger für die neueren Messungen von Dibeler und Mitarbeitern¹⁰.

b) Angeregte Zustände

Die Abb. 2 und 3 zeigen einige Potentialkurven zu angeregten Zuständen des F₂-Moleküls nach den VB-CI-Rechnungen mit minimaler Basis und den

Tab. 1. Berechnete Werte des Gleichgewichtsabstandes r_e , der Energie E , der Dissoziationsenergie D und Schwingungsfrequenz ω für den Grundzustand des F_2 -Moleküls.

Verfahren	Autor	Literatur	$r_e(a_0)$	$E(\text{DRy})$	$D(\text{eV})$	$\omega(\text{cm}^{-1})$
Minimal STO, CI	Hijikata	13	2,716	-197,9428	2,02	
Minimal STO, SCF	Fraga				2,05	
CI	Ransil	15		-197,9558		
STO, ODC	Das, Wahl	16	2,59	-198,8834	0,54	678
6 Konf. SCF	Das, Wahl	17	2,74	-198,8377	1,57	1021
MCSCF	Das, Wahl	11	2,67	-198,98	1,67	942
Gauß-Lobe, VB	Allen	18		-198,778	0,35	
Doppel-Zeta	Harris	19	3,1	-198,8179	0,41	
HFAO-CI	Michels					
numer. HFAO-CI	Schaefer III	20	3,1	-198,8303	0,32	516
erw. Basis						
318 Konf.	Schaefer III	20	3,0	-198,9618	0,69	
STO, VB-CI						
2 Konfig.	diese Arbeit		2,71	-197,9436	1,62	1178
STO, VB-CI	diese Arbeit		2,65	-197,9610	2,1	1269
VB-CI mit 3d Fkt.	diese Arbeit		2,58	-198,1455		
Gauß-Lobe, SCF	diese Arbeit		2,65	-198,6892		
Gauß-Lobe,						
SCF-CI 52 Konf.	diese Arbeit		2,85	-198,8641	1,56	874
experimentelle Werte		12	2,68	-199,67	($\approx 1,6$)	892

Abb. 1. Potentialkurven für den Grundzustand des F_2 -Moleküls nach den verschiedenen Rechnungen dieser Arbeit.

- A — VB-CI mit nur zwei Konfiguration,
 B — VB-CI mit minimaler Basis (8 Konfigurationen),
 C — VB-CI mit 3d-Funktionen (158 Konfigurationen),
 D — SCF mit Gauß-Lobe-Funktionen,
 E — SCF-CI mit nur zwei Konfigurationen,
 F — SCF-CI mit 52 Konfigurationen.

Bei den Rechnungen zu A und E wurden nur die beiden Konfigurationen $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_g)^4 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2$ und $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_g)^4 (1\pi_u)^4 (3\sigma_u)^2$ mit den entsprechenden MO's verwendet.

Abschirmzahlen 8,6505 bzw. 2,5554. Bei der Berechnung der höher angeregten Zustände ergeben sich aber Schwierigkeiten, die darin begründet sind, daß nur Funktionen der *K*- und *L*-Schalen verwen-

det wurden. Das sei am folgenden Beispiel näher erläutert. Die aus den ionischen Dissoziationsprodukten $F^+ + F^- (^1S \times ^1D)$ der Abb. 2 hervorgehenden Kurven (gestrichelt) liegen bei $R = 4 a_0$ etwa 0,75 DRy über dem Grundzustand. Nun ist aber bekannt, daß beim Atom angeregte Zustände mit den Konfigurationen

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^4 3s \quad \text{und} \quad (1s)^2(2s)^2(2p)^4 3p$$

nur etwa 0,5 DRy über dem Grundzustand liegen.

Die betrachteten Kurven liegen also um etwa 0,25 DRy zu hoch über dem Grundzustand, außerdem müßten zumindest bei großen Kernabständen eine ganze Reihe von Zuständen hinzukommen. Daß diese hier fehlen, liegt natürlich daran, daß überhaupt keine 3s- und 3p-Funktionen verwendet wurden.

Da auch bei diesen Zuständen mit den oben angegebenen Abschirmzahlen gerechnet wurde, die durch Rechnungen zum neutralen Atom bestimmt wurden, ergibt sich eine etwas zu hohe Energie für die Dissoziationsprodukte F^+ und F^- . Analoge Überlegungen gelten natürlich auch für die entsprechenden Triplettzustände der Abbildung 3. Um bessere Ergebnisse für die angeregten Zustände zu erhalten, muß man demnach Konfigurationen mit Anregung von Elektronen der *M*-Schale berücksichtigen.

Nicht ganz so deutlich zeigt sich dieses Problem bei den entsprechenden Kurven nach den SCF-CI-Rechnungen der Abbildungen 4 und 5. Hier liegen

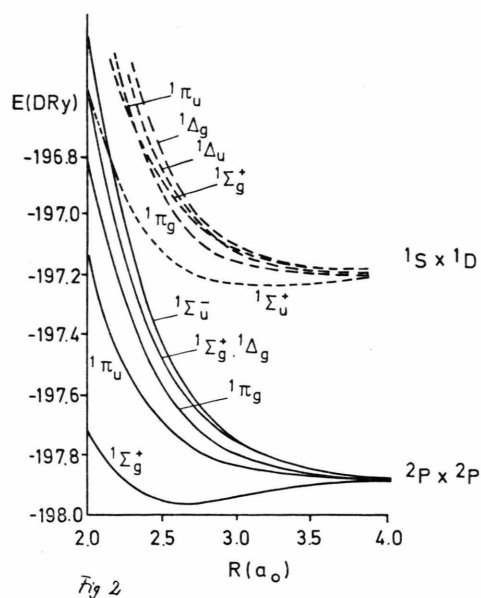


Abb. 2. Energien der tiefsten Singulett-Terme in Abhängigkeit vom Kernabstand für das F_2 -Molekül nach der VB-CI-Rechnung mit minimalem Basissatz.

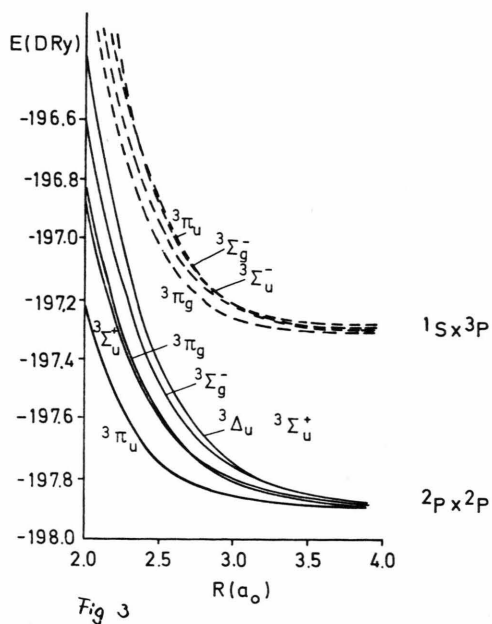


Abb. 3. Energien der tiefsten Triplet-Terme des F_2 -Moleküls in Abhängigkeit vom Kernabstand nach der VB-CI-Rechnung mit minimaler Basis.

die „oberen“ Zustände bei $R = 4 a_0$ tatsächlich etwa 0,5 DRy über dem Grundzustand. Man erwartet allerdings auch hier viel mehr Kurven bei großen Kernabständen. Der Grund für ihr Fehlen ist im

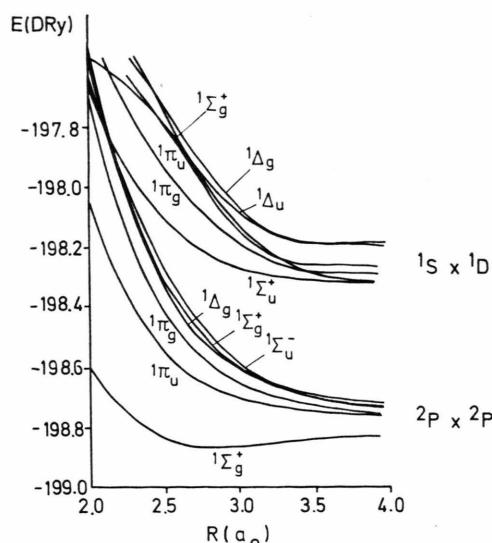


Abb. 4. Energien der tiefsten Singulett-Terme des F_2 -Moleküls in Abhängigkeit vom Kernabstand nach den SCF-CI-Rechnungen mit Gauß-Lobe-Funktionen.

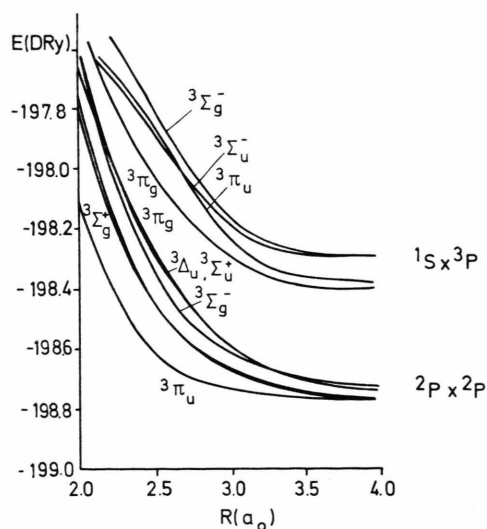


Abb. 5. Energien der tiefsten Triplet-Terme des F_2 -Moleküls nach den SCF-CI-Rechnungen mit Gauß-Lobe-Funktionen.

Prinzip der gleiche wie oben. Der Basissatz nach Whitten beschreibt nur die Funktionen der K- und L-Schalen des Atoms gut. Durch die Abspaltung der weitreichendsten Komponenten wird sicherlich noch keine angemessene Beschreibung der 3s- und 3p-Orbitale erreicht. Man kann aber hoffen, daß durch diese Abspaltung bei der eigentlichen Molekülberechnung, d. h. bei kleinen Kernabständen, und durch das SCF-Verfahren die höheren Molekülorbitale 4σ und 2π noch einigermaßen erfaßt werden können.

Wie weit dies tatsächlich der Fall ist, kann aber wohl nur durch verbesserte Rechnungen geklärt werden. Übergänge, die die experimentell bekannten Bandensysteme liefern könnten, wurden in dem tieferen Energiegebiet (etwa zwischen 198,9 DRy und 198,2 DRy) nicht gefunden.

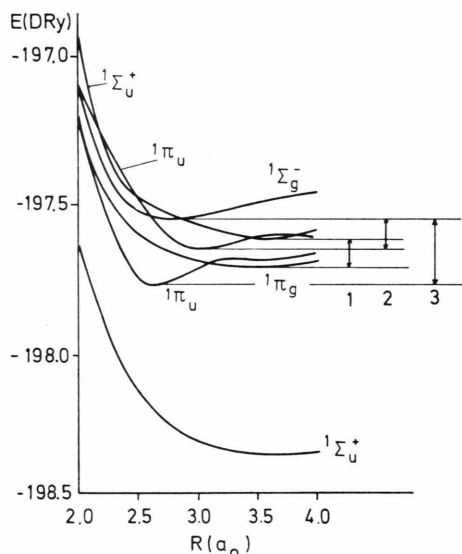


Abb. 6. Potentialkurven, die eventuell zur Deutung der Bandensysteme herangezogen werden können. Die Zahlen bezeichnen die Übergänge:

- 1: $1\Sigma_u^+ \rightarrow 1\Pi_g$ $-17\,700\text{ cm}^{-1}$,
- 2: $1\Sigma_g^- \rightarrow 1\Pi_u$ $-22\,000\text{ cm}^{-1}$,
- 3: $1\Sigma_g^- \rightarrow 1\Pi_u$ $-46\,000\text{ cm}^{-1}$ (nicht beobachtet).

Nur mit aller Vorsicht werde mitgeteilt, daß man mit den SCF-CI-Rechnungen etwa 30 eV über dem Grundzustand Molekülzustände erhält, welche diese Bandensysteme erklären könnten (Abbildung 6). Die Energie von 30 eV über dem Grundzustand ist aber mit Sicherheit viel zu hoch. Eine solche Deutung der Bandensysteme ist deshalb nur ein Verdacht, der sich nur bestätigen kann, wenn bei einer ausführlicheren Rechnung die betreffenden Zustände energetisch tiefer aber mit unverändertem Abstand zueinander auftreten. Solche ausführlicheren Rechnungen müssen dann zusätzlich weitreichende Funktionen enthalten, um eine bessere Beschreibung der höheren Molekülorbitale zu gewährleisten.

Die Symmetriefunktionen für die SCF-CI-Rechnungen wurden nach einem von Peyerimhoff und Buenker entwickelten Verfahren aufgestellt²¹. Es wurden für jede Symmetrie alle diejenigen Konfigurationen berücksichtigt, die durch Anregung von einem oder zwei Elektronen aus den Orbitalen 3σ und 1π in die 4σ - und 2π -Orbitale entstehen.

Herrn Prof. Dr. B. Kockel danke ich für das Interesse an dieser Arbeit und für die Unterstützung während der Durchführung. Frau Prof. S. Peyerimhoff möchte ich für die Überlassung von Computerprogrammen danken. Weiterhin danke ich den Mitarbeitern der Rechenzentren der Universitäten Gießen und Marburg, wo die Rechnungen durchgeführt wurden.

¹ H. G. Gale u. G. S. Monk, *Astrophys. J.* **69**, 77 [1929].

² J. Aars, *Z. Phys.* **79**, 122 [1932].

³ W. Stricker, *Z. Naturforsch.* **21a**, 1518 [1966].

⁴ L. Porter, *J. Chem. Phys.* **48**, 2071 [1968].

⁵ R. P. Iczkowski u. J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.* **30**, 403 [1959].

⁶ D. Andrychuk, *Can. J. Phys.* **29**, 151 [1951].

⁷ A. D. Caunt u. R. F. Barrow, *Nature London* **164**, 753 [1949].

⁸ R. E. Yates, J. A. Blauer, M. A. Greenbaum u. M. Faber, *J. Chem. Phys.* **44**, 498 [1966].

⁹ W. Stricker u. L. Kraus, *Z. Naturforsch.* **23a**, 436 [1968].

¹⁰ V. H. Dibeler, J. A. Walker u. K. E. Culloh, *J. Chem. Phys.* **50**, 4592 [1969].

¹¹ G. Das u. A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.* **56**, 3532 [1972].

¹² M. Krauss, *Compendium of ab initio Calculations of Molecular Energies and Properties*, National-Bureau of Standards, USA, Technical Note 438, 1967.

¹³ K. Hijikata, *J. Chem. Phys.* **34**, 221 u. 231 [1961].

¹⁴ J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **44**, 359 [1966].

¹⁵ S. Fraga u. B. J. Ransil, *J. Chem. Phys.* **36**, 1127 [1962].

¹⁶ G. Das u. A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.* **44**, 87 [1966].

¹⁷ G. Das u. A. C. Wahl, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 440 [1970].

¹⁸ L. C. Allen, *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State*, Acad. Press, New York 1966.

¹⁹ F. E. Harris u. H. H. Michels, *Intern. Journ. Quantum-Chem.* **1S**, 329 [1967].

²⁰ H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **52**, 6241 [1970].

²¹ R. J. Buenker u. S. D. Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta* **12**, 183 [1968].