

Angeregte Zustände des Fluormoleküls

E. Kasseckert und B. Wirsam

Institut für Theoretische Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1425–1430 [1974]; eingegangen am 9. August 1974)

Excited States of the Fluorine-Molecule

For the lower lying excited states of the fluorine molecule elaborated SCF-CI calculations have been carried out. The discussion of the potential curves of some higher excited stable states leads to the conclusion that the experimentally observed orange band-system may belong to two transitions ${}^1\Sigma_g^+ - {}^1\Pi_u$ and ${}^1\Sigma_u^- - {}^1\Pi_g$.

Die bisherigen theoretischen Arbeiten über das F_2 -Molekül beschränkten sich fast ausschließlich auf eine gute Beschreibung des Grundzustandes 1^{-7} . Hierbei wird in den neuen Arbeiten auch tatsächlich eine recht gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Daten erzielt. Schwieriger als beim Grundzustand gestaltet sich die Berechnung der angeregten Zustände. Die Grundzustandskonfiguration des Fluormoleküls

$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_g)^4(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$ mündet in die Konfiguration $(1s)^2(2s)^2(2p)^5$ zweier Fluoratom ein. Diese Konfiguration ergibt jedoch als einzigen Zustand nur den 2P_u . Die ersten angeregten Zustände entstehen beim Fluoratom erst durch Anregungen in die M-Schale. Die ersten angeregten Zustände des Moleküls, die nicht aus der Kombination zweier Grundzustände der Atome hervorgehen, dissoziieren in Atomzustände, bei denen entweder Anregungen in das 3s- oder 3p-Orbital oder ionische Zustände vorliegen. Dies ist bei den übrigen zweiatomigen Molekülen aus Atomen der ersten Reihe nicht der Fall. Dort lassen sich relativ viele Molekülzustände aufbauen, die in Atomzustände einlaufen, bei denen die Elektronen nur die K- und L-Schale besetzen.

Kasseckert⁷ versuchte in seiner Arbeit neben dem Grundzustand auch die höher angeregten Zustände zu beschreiben, um so u. a. eine Deutung der spektroskopischen Eigenschaften von F_2 herbeizuführen. Ausgehend von dem Basissatz für das Fluoratom von Whitten⁸ wurden in dieser Arbeit jeweils die weitreichendsten s- und p-Funktionen abgespalten, in der Hoffnung, daß dies allein schon ausreicht, die höheren Orbitale des Moleküls annähernd richtig zu beschreiben. Tatsächlich erhält man hoch

angeregte Zustände mit stabilen Potentialkurven, die zur Deutung des spektroskopischen Befundes herangezogen werden könnten. Die Einsicht in die mangelhafte Beschreibung der 4s- und 2p-Orbitale von F_2 durch den verwendeten Basissatz machten es jedoch notwendig, die Ergebnisse durch bessere Funktionen nachzuprüfen.

a) Rechnungen am F-Atom sowie an den Ionen F^+ und F^-

Um eine gute Beschreibung der höheren Molekülorbitale 4s und 2p des F_2 -Moleküls zu gewährleisten, ist es also notwendig, die 3s- und 3p-Orbitale des Fluoratoms möglichst gut zu approximieren. Daher wurde der ursprüngliche Basissatz von Whitten⁸ erweitert. Die Kontraktionen wählten wir so wie in⁷, jeweils zwei langreichweitige s- und p-Funktionen wurden hinzugefügt. Der neue Basissatz besitzt 33 primitive Gauß-Funktionen kontrahiert zu 18 Gruppen (3, 4, 2, 1, 1, 1; 4, 1, 1, 1). Die Bestimmung der Abschirmzahlen für die beiden langreichweitigen neuen s-Funktionen geschah durch Variation dieser Parameter für den Zustand 4P_g mit der Konfiguration $(1s)^2(2s)^2(2p)^4(3s)^1$. Die Berechnung dieser Zustände konnte nach dem open-shell SCF-Verfahren von Roothaan und Huzinaga^{9,10} durchgeführt werden. Die optimalen Abschirmzahlen ergaben sich zu 0,1168 und 0,03125. Bei der Bestimmung der Abschirmzahlen für die langreichweitigen p-Funktionen schien es sinnvoll, die Variation dieser Parameter für einen Zustand durchzuführen, der aus der Konfiguration $(1s)^2(2s)^2(2p)^4(3p)^1$ hervorgeht. Für diese Konfiguration versagt das open-shell SCF-Verfahren nach Roothaan und Huzinaga und es war nötig, eine äquivalente CI-Rechnung durchzuführen. Zu diesem Zweck wurden für die Berechnung des 2P_u -Zustandes $((1s)^2(2s)^2(2p)^4(3p)^1)$ bei der CI-Rechnung

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. B. Wirsam, Institut für Theoretische Physik, D-6300 Gießen, Leihgesterner Weg 108.



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.

alle vier p-Funktionen des Basissatzes in den Valenzsatz aufgenommen. Betrachtet man nun nur noch alle Einfachanregungen von obiger Konfiguration aus, so kann mittels der CI-Rechnung die optimale Linearkombination der vier p-Funktionen für das Orbital 3p wie im SCF-Verfahren bestimmt werden. Die Variation der Abschirmzahlen liefert bei der Berechnung des 2P_u -Zustandes die optimalen Werte von 0,10 und 0,02506. Der Lobeabstand l wurde wie bei Whitten mit der Abschirmzahl a durch $l = 0,3/\sqrt{a}$ verknüpft.

Anschließend an die Variation der Abschirmzahlen erfolgte die Berechnung des F-Atoms mit zwei weiteren Kontraktionen zu 14 bzw. 11 Gruppen. Bei der ersten Kontraktion (3, 4, 2, 1, 2; 4, 1, 2) wurden jeweils die beiden langreichweitigen s- und p-Funktionen so zusammengefaßt, daß sie das 3s- bzw. 3p-Orbital des Atoms gut beschreiben. Bei der weiteren Kontraktion (3, 4, 2, 1, 2; 5, 2) fügten wir die in ⁷ abgespaltene p-Funktion wieder wie bei Whitten zu der ersten p-Gruppe hinzu. Für die Berechnung am Molekül F_2 gingen wir von den beiden letzten Kontraktionen aus. Aus diesem Grunde wurden auch für das F-Atom und die Ionen F^+ - und F^- -Rechnungen mit diesen Basen durchgeführt.

Tab. 1. Gesamtenergien und Orbitalenergien für das F-Atom im Grundzustand 2P_u .

	a	b	c	d
E_{tot}	-99,3835	-99,3833	-99,3832	-99,3827
E_{1s}	-26,3849	-26,3842	-26,3983	-26,3812
2s	-1,5734	-1,5721	-1,5778	-1,5696
2p	-0,7303	-0,7291	-0,7335	-0,7244
3s	0,0554	0,0818	0,0817	1,4863
3p	0,0307	0,0420	0,0471	0,9551
4s	0,3881	1,6379	1,6341	—
4p	0,2696	0,8981	—	—

(Basissätze: a: 18 Gruppen, b: 14 Gruppen, c: 11 Gruppen, d: wie in ⁷.)

Die SCF-Rechnungen für den Grundzustand des F-Atoms liefern die in Tab. 1 angegebenen Energien. An den MO-Energien erkennt man, daß das 1s-, 2s- und 2p-Orbital von allen Ansätzen gleich gut beschrieben wird. Die drei neuen Ansätze liefern für das F-Atom jedoch 3s- und 3p-Orbitale, die in der Rechnung von Kasseckert mit diesen MO-Energien nicht auftraten. Dort liegen die virtuellen Orbitale 3s und 3p bei Energien von ca. 1,0 bzw. 1,4 DRy. Ihrer Struktur nach sind sie nicht geeignet, die wirklichen 3s- und 3p-Orbitale des Atoms zu

beschreiben. Man kann auch nicht erwarten, daß Molekülorbitale, die aus diesen Funktionen aufgebaut sind, die weitreichenden 4s- und 2p-Orbitale richtig beschreiben. In der CI-Rechnung zum Molekül erweisen sich diese Funktionen jedoch als recht brauchbar, um Korrelationsanteile zu berechnen. Will man nur die durch einfache Anregung des 3s- und 3p-Orbitals entstehenden Zustände in einer CI-Rechnung richtig beschreiben, so dürfte es ausreichen, den Basissatz mit 11 Gruppen zu verwenden. Legt man jedoch Wert auf eine äquivalente Beschreibung des Grundzustandes und der angeregten Zustände — die sich ja in der Korrelationsenergie deutlich unterscheiden —, so ist der Basissatz mit 14 Gruppen von Vorteil, da hier die Korrelationsenergie durch die 4s- und 4p-Funktionen im CI-Verfahren mit berücksichtigt werden kann.

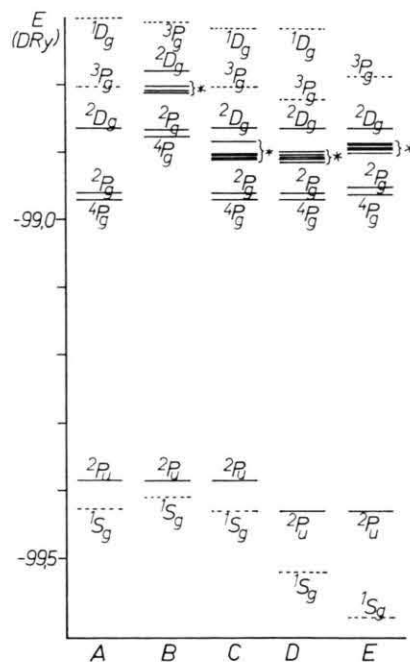


Abb. 1. Energieterme des Fluoratoms und der Ionen F^- und F^+ .

Die Abb. 1 gibt einen Überblick über die mit den verschiedenen SCF- und CI-Verfahren erhaltenen Zustände des F-Atoms und der Ionen F^+ und F^- . [Mit * gekennzeichnete Terme entsprechen Zuständen der Konfiguration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4 (3p)$.] Es bedeutet:

A die SCF-Rechnung mit dem Basissatz mit 14 Gruppen;

- B die CI-Rechnung mit obigem Basissatz, den Orbitalen 1s, 2s im core und den Orbitalen 2p, 3s, 3p im Valenzsatz. Diese Orbitale entstammen der Berechnung des Grundzustandes [CI(GSMO)];
- C Die gleiche Rechnung wie in B, jedoch mit den Orbitalen aus der SCF-Rechnung für den jeweils betrachteten Zustand [CI(PCMO)]. Für diejenigen Zustände, für die die SCF-Rechnungen nicht möglich waren (also alle Zustände, die aus der Konfiguration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4 (3p)^1$ hervorgehen), bildeten die Orbitale aus einer SCF-Rechnung für den 4P_g die Basis;
- D Die CI(GSMO)-Rechnung mit dem Basissatz von 14 Gruppen, den Orbitalen 1s, 2s im core und den Orbitalen 2p, 3s, 3p, 4s, 4p im Valenzsatz. Die entsprechenden Berechnungen mit dem CI(PCMO)-Verfahren gaben nur noch unwesentliche Verbesserungen;
- E Die experimentellen Energien der Zustände, bezogen auf den Grundzustand 2P_u .

Aus der Abb. 1 erkennt man, daß die SCF-Rechnung wegen fehlender Berücksichtigung der Korrelationsenergien einen zu geringen Abstand zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen liefert (Fehler ca. 12%). Aus demselben Grund erhält man auch eine viel zu kleine Affinität von 1,15 eV (experimentell 4,27 eV, nach Koopman-Theorem 4,65 eV) und ein zu kleines Ionisationspotential von 15,76 eV (experimentell 17,42 eV). Die Rechnung B bevorzugt deutlich den Grundzustand, der wenig flexible CI-Basissatz kann den Nachteil schlechter Einelektronenfunktionen für die angeregten Zustände nicht kompensieren. Bei der Rechnung C erkennt man eine schwache Verbesserung gegenüber A und B. Erst die Rechnung D liefert schließlich wesentliche Verbesserungen aller Energien, die unterschiedliche Korrelationsanteile besitzen. So erhält man für die Anregung aus dem Grundzustand in die Orbitale 3s und 3p Energien, die nur noch Fehler von ca. 5% aufweisen. Die Affinität des F-Atoms liegt mit 2,45 eV auch besser

als bei den übrigen Rechnungen, ebenso das Ionisationspotential mit 16,5 eV. Der Anteil der Korrelationsenergie wird bei der besten CI-Rechnung für den Grundzustand des F-Atoms mit $-0,046$ DRy berechnet, beträgt also nur 15% der exakten Korrelationsenergie von $-0,316$ ¹¹. Diese mangelhafte Beschreibung der Korrelationsenergie sollte im Vergleich zu spektroskopischen Untersuchungen aber nur dort eine wesentliche Rolle spielen, wo Übergänge betrachtet werden, die zu Konfigurationen mit stark unterschiedlicher Elektronenkorrelation gehören. Dies ist zum Beispiel der Fall bei der Affinität und dem Ionisationspotential sowie bei Übergängen von der Grundzustandskonfiguration in die Orbitale 3s und 3p. Wenig Unterschied in den Korrelationsenergien sollte man jedoch bei den Konfigurationen $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4 (3s)^1$ und $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4 (3p)^1$ erwarten. Tatsächlich weichen die relativen Abstände der Zustände 4P_g und 2P_g von den Zuständen aus der Konfiguration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4 (3p)^1$ selbst bei dem kleinsten CI um höchstens 5% von den experimentellen Spektrallinien ab. Um die Güte der Wellenfunktionen weiter zu überprüfen, wurden auch die Intensitäten der Übergänge bzw. die Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt. Tabelle 2 gibt eine Auswahl der stärksten Linien. Dabei bedeutet:

- a CI(GSMO)-Rechnung mit dem größten Basissatz;
- b wie a, jedoch wurden die Energien bei der Berechnung der A_{ki} und f_{ik} aus dem Experiment eingesetzt;
- c die experimentellen Daten;
- d die Übergangswahrscheinlichkeiten und Oszillatorstärken nach der Coulomb-Approximation (Genauigkeit 20–40%) berechnet von Bates und Damgaard^{12, 13}.

Aufgrund der guten atomaren Daten sollte man erwarten, daß der hier benutzte Basissatz eine recht brauchbare Beschreibung der zu untersuchenden Spektrallinien des Moleküls F_2 liefert.

	ΔE (DRy)		A_{ki} (10^8 sec^{-1})			f_{ik}		
	c	a	a	b	d	a	b	d
$^4P_g - ^4P_u$	0,0612	0,0606	0,3850	0,3722	0,35	0,3230	0,3195	0,29
$^4P_g - ^4D_u$	0,0664	0,0648	0,4230	0,4730	0,45	0,5550	0,5740	0,53
$^4P_g - ^4S_u$	0,0723	0,0682	0,5132	0,6110	0,56	0,1182	0,1252	0,11
$^2P_g - ^2D_u$	0,0587	0,0542	0,2898	0,3315	0,35	0,4893	0,5117	0,53
$^2P_g - ^2S_u$	0,0618	0,0569	0,3006	0,3893	0,40	0,1002	0,1092	0,11
$^2P_g - ^2P_u$	0,0625	0,0644	0,3522	0,4266	0,46	0,3089	0,3306	0,34

Tab. 2. Übergangswahrscheinlichkeiten A_{ki} und Oszillatorstärken f_{ik} (Auswahl der stärksten Linien).

b) CI-Rechnungen für angeregte Zustände
des Moleküls F_2

Eine recht gute Beschreibung des Grundzustandes des F_2 -Moleküls mit kontrahierten Gauß-Lobe-Funktionen ist in ⁷ gegeben. In vorliegender Rechnung sollte über eine bessere Beschreibung der angeregten Zustände eine theoretische Deutung der Emissionsbandensysteme ¹⁴ des F_2 -Moleküls erreicht werden. Um die Anzahl der verwendeten Basisfunktionen nicht unnötig zu erhöhen, wurde eine etwas schlechtere Beschreibung des Grundzustandes als in ⁷ in Kauf genommen. Es wurde mit dem oben erwähnten Satz von Atomfunktionen gearbeitet, der aus 11 Gruppen besteht. Das sind genau die Atomfunktionen nach Whitten ⁸ für die 1s-, 2s- und 2p-Orbitale des Atoms, dazu kommen die in der Rechnung zu den angeregten Zuständen des F-Atoms optimierten 3s- und 3p-Funktionen. Um eine bessere Dichteverteilung zwischen den Kernen zu erreichen, wurden in den Basissatz zusätzlich eine s-artige und 2p-artige primitive Gauß-Lobe-Funktion aufgenommen, die in der Mitte der Kernverbindungsline zentriert sind. Die Lobe-Vektoren der p-artigen Funktionen wurden senkrecht zur Kernverbindungsline gewählt, so daß zusätzlich ein σ - und zwei π -Molekülorbitale gebildet werden konnten. Solche nicht an einen Kern zentrierte Funktionen wurden u. a. von Peyerimhoff und Buenker ¹⁵ bei Berechnungen des O_2 -Moleküls mit Erfolg verwendet.

Die Exponentialkoeffizienten dieser zusätzlichen Funktionen wurden mittels SCF-Rechnungen für den Grundzustand optimiert. Es ergaben sich die Werte 1,2 und 1,1 für die s- bzw. p-Funktionen.

Aus den 11 Funktionen pro Atom und den 3 Zusatzfunktionen wurden nun insgesamt 25 Symmetriefunktionen gebildet, welche als Basis für SCF-Rechnungen zum Grundzustand dienen. Die Rechnungen wurden für die Kernabstände $R = 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0$ bohr für alle Zustände durchgeführt, in einigen Fällen wurden die Minima durch eine Rech-

nung beim Kernabstand $R = 2,68$ ($= R_e$ von $1^1\Sigma_g^+$) kontrolliert.

Will man die aus diesen *closed-shell*-SCF-Rechnungen sich ergebenden Molekülorbitale in CI-Rechnungen zu angeregten Zuständen verwenden, so taucht folgendes Problem auf. Der Roothaansche *closed-shell*-Operator ¹⁶ eines N -Elektronensystems liefert als nicht besetzte, virtuelle Orbitale solche, deren Elektronen in Wechselwirkung mit N anderer Elektronen stehen, während die in solche virtuelle Orbitale angeregten Elektronen nur mit $N-1$ anderen wechselwirken. Die virtuellen SCF-Orbitale entsprechen also eher denen des einfach negativen Ions. Aus diesem Grunde wurden die im Grundzustand nicht besetzten Orbitale durch ein Verfahren bestimmt, bei denen sie einem mittleren Feld von $(N-1)$ -Elektronen ausgesetzt sind (vgl. ¹⁷).

Für einige Symmetrien wurden nun CI-Rechnungen durchgeführt. Dazu wurde der Satz von 25 MO's folgendermaßen unterteilt. Die 1σ - und 2σ -Orbitale bildeten den stets voll besetzten Core, die 1π -, 2π -, 3σ - und 4σ -Orbitale den Valenzsatz. Die höheren Orbitale wurden nicht berücksichtigt.

Ausgehend von dem Grundzustand mit der Konfiguration $(1\sigma_g)^2 (2\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^4 (3\sigma_g)^2$ wurden alle diejenigen Konfigurationen berücksichtigt, die durch einfache oder zweifache Anregung in die Valenz-MO's aus diesem hervorgehen.

Einige Ergebnisse sind in der Tab. 3 zusammengestellt. Es sind dies die nach der Rechnung einzigen tieferen Molekülzustände, die ein Potentialminimum bei einem Abstand von weniger als 3 bohr aufweisen.

$R =$	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0 bohr
$1^1\Sigma_g^+$	-198,5136	-198,7601	-198,7842	-198,7738	-198,7649
$1^1\Sigma_u^+$	-198,0427	-198,2380	-198,2569	-198,2500	-198,2328
$3^1\Sigma_g^+$	-197,7333	-198,1611	-198,1725	-198,1899	-198,2051
$2^1\Sigma_u^-$	-197,6186	-198,2274	-198,2164	-198,1899	-198,1763
$2^1\Pi_u$	-197,9671	-198,2244	-198,2171	-198,2102	-198,2178
$2^1\Pi_g$	-197,6921	-198,2726	-198,2589	-196,2281	-198,2245

Tab. 3. Energien einiger Molekülterme des F_2 nach den CI-Rechnungen (in DRY).

	r_e (bohr)	(cm ⁻¹)	$-E_{\min}$ (DRY)
$2^1\Pi_g$	2,63	1048	198,2765
$2^1\Pi_u$	2,66	1204	198,2331
$2^1\Sigma_u^-$	2,64	6,64	1059
$3^1\Sigma_g^+$	2,73	1234	198,1825

Tab. 4. Nähere Angaben zu einigen Potentialkurven.

Die Approximation der Potentialkurven durch Polynome 4. bzw. 5. Grades (und deren Analyse) ergibt die Daten der Tabelle 4. Für eine Erklärung der beobachteten Bandensysteme kommen der vorliegenden Rechnung zufolge nur die Zustände $2^1\Pi_g$, $2^1\Pi_u$, $2^1\Sigma_u^-$ und $3^1\Sigma_g^+$ in Frage. Das sind alles Zustände, deren führende Konfigurationen in den CI-Wellenfunktionen durch Anregung eines $1\pi_g$ -Elektrons (bei $3^1\Sigma_g^+$ von 2 Elektronen) aus der Grundzustandskonfiguration hervorgehen. Diese führenden Konfigurationen sind in der Nähe des Potentialminimums im einzelnen:

$$\begin{aligned} 1^1\Sigma_u^+ & \text{ core } (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2 (1\pi_g)^3 2\pi_u \\ 2^1\Pi_g & \text{ core } (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2 (1\pi_g)^3 4\sigma_g \\ 2^1\Pi_u & \text{ core } (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2 (1\pi_g)^3 4\sigma_u \\ 2^1\Sigma_u^- & \text{ core } (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2 (1\pi_g)^3 2\pi_u \\ 3^1\Sigma_g^+ & \text{ core } (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2 (1\pi_g)^2 (4\sigma_u)^2 \end{aligned}$$

Einige Testrechnungen für die Abstände 2,5; 2,68 und 3,0 bohr mit vergrößerter Basis aus 32 Gruppen (14 Gruppen pro Atom und 4 in der Mitte der Kernverbindungsline) bestätigen die bisherigen Ergebnisse, insbesondere tritt für den $3^1\Sigma_g^+$ ein deutliches Minimum auf.

c) Zusammenfassung und Diskussion

In den vorliegenden Rechnungen wurden mit Hilfe der 3s- und 3p-Atomorbitale die tieferen angeregten Zustände des F_2 -Moleküls wie erwartet bedeutend besser wiedergegeben als in ⁷. Insbesondere gehen nun die Molekülterme bei großen Kernabständen in die richtigen Zustände der getrennten Atome über.

Zusammenfassend ergibt sich etwa folgendes Bild (es werden nur bindende Zustände aufgeführt): Etwa 0,53 DRy \cong 14 eV (experimentell \sim 12 eV¹⁸) über dem Grundzustand findet man den Zustand $1^1\Sigma_u^+$ mit einem Gleichgewichtsabstand von etwa 2,86 bohr. Als Schwingungsfrequenz ergibt sich $\omega \approx 700 \text{ cm}^{-1}$ (experimentell $\approx 1030 \text{ cm}^{-1}$)¹⁸. Etwa im gleichen Energiebereich gibt es noch vier weitere bindende Molekülzustände, nämlich $2^1\Pi_g$, $2^1\Pi_u$, $2^1\Sigma_u^-$, $3^1\Sigma_g^+$, welche etwa 14,0; 15,5; 15,5 bzw. 16,8 eV über dem Grundzustand liegen. Die angegebenen Schwingungsfrequenzen stellen nur

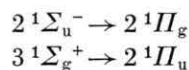
eine grobe Abschätzung dar, da bei 5 bis 6 weit auseinander liegenden Stützstellen die Krümmung der Potentialkurve im Minimum stark vom Interpolationsverfahren abhängt.

Ebenso wie den Zustand $1^1\Sigma_u^+$ fanden Gole und Margrave¹⁸ auch den Zustand $2^1\Pi_u$ ($\omega \approx 1050 \text{ cm}^{-1}$) durch Messungen des Röntgen-Absorptionsspektrums des Fluormoleküls. Der experimentelle Abstand vom Grundzustand beträgt hier ca. 12,2 eV. Beide Zustände sind nach Gole und Margrave die tiefsten Zustände von Rydberg-Serien, die zur Ionisierungsenergie des F_2 konvergieren. Porter¹⁴ deutete die beiden beobachteten Emissionsbandensysteme als zwei Übergänge vom gleichen oberen Σ -Zustand auf zwei Π -Zustände. Für Gleichgewichtsabstand und Schwingungsfrequenz gibt er folgende Werte an:

	$^1\Pi$	$^1\Pi$	$^1\Sigma$
r_e (Å)	1,302	1,329	1,485
r_e (bohr)	2,46	2,51	2,81
ω (cm ⁻¹)	1100		1110

Die entsprechenden berechneten Werte der Tab. 4 sind demnach recht brauchbar und die genannten Zustände könnten das Emissionsspektrum erklären. Die Energiedifferenzen zwischen den Zuständen $3^1\Sigma_g^+ \rightarrow 2^1\Pi_u$ und $2^1\Sigma_u^- \rightarrow 2^1\Pi_g$ sind mit 11850 cm⁻¹ bzw. 10750 cm⁻¹ allerdings nur halb so groß wie die beobachteten Werte. Andererseits kann man mit einer solchen doch noch relativ kleinen CI-Rechnung kaum viel bessere Ergebnisse für hoch angeregte Zustände erwarten.

Uns scheinen auf Grund vorliegender Rechnung die beobachteten sichtbaren Emissionsbanden des F_2 -Moleküls von zwei verschiedenen Übergängen vom Typ



hervorgerufen zu werden. Sehr unwahrscheinlich ist wohl die Deutung als $(^1\Pi - ^1\Sigma)$ -Übergänge, wie sie von Stricker und Kraus² gegeben wurde.

Unser Dank gilt den Mitarbeitern des Rechenzentrums der Universität Gießen, wo die numerischen Berechnungen durchgeführt wurden.

¹ G. Das u. A. C. Wahl, J. Chem. Phys. **44**, 87 [1966].

² W. Stricker u. L. Kraus, Z. Naturforsch. **23a**, 436 [1968].

³ R. Janoschek u. H. Preuss, Z. Naturforsch. **24a**, 674 [1969].

⁴ G. G. Balint-Kurti u. M. Karplus, J. Chem. Phys. **50**, 478 [1969].

⁵ H. F. Schäfer III, J. Chem. Phys. **52**, 6241 [1970].

⁶ G. Das u. A. C. Wahl, J. Chem. Phys. **56**, 3532 [1972].

- ⁷ E. Kasseckert, Z. Naturforsch. **28 a**, 704 [1973].
- ⁸ J. L. Whitten, J. Chem. Phys. **44**, 359 [1966].
- ⁹ C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **32**, 179 [1960].
- ¹⁰ S. Huzinaga, Phys. Rev. **120**, 866 [1960].
- ¹¹ R. K. Nesbet, Phys. Rev. **175**, 2 [1968].
- ¹² D. R. Bates u. A. Damgaard, Phil. Trans. Roy. Soc. A **242**, 101 [1949].
- ¹³ W. L. Wiese u. A. W. Weiss, Phys. Rev. **175**, 50 [1968].
- ¹⁴ L. Porter, J. Chem. Phys. **48**, 2071 [1968].
- ¹⁵ S. D. Peyerimhoff u. R. J. Buenker, Chem. Phys. Lett. **16**, 235 [1972].
- ¹⁶ C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 [1951].
- ¹⁷ H. W. Preuss, Quantentheoretische Chemie III, BI, Mannheim 1967.
- ¹⁸ J. L. Gole u. J. L. Margrave, J. Mol. Spectrosc. **43**, 65 [1972].