



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΙΣ « ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ »**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΕΩΣ

**Ακριβείς Ηλεκτρονιακοί υπολογισμοί πρώτων αρχών
επί του Διαλογόνου CIF και των αντιστοίχων ιόντων
CIF[±]**

**ΒΑΣΙΛΑΚΗΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2012

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Ακριβείς Ηλεκτρονιακοί υπολογισμοί πρώτων αρχών
επί του Διαλογόνου CIF και των αντιστοιχών ιόντων
CIF[±]**

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ

ΒΑΣΙΛΑΚΗΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ

A.M.: 21004

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Αριστείδης Μαυρίδης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Αριστείδης Μαυρίδης, Καθηγητής ΕΚΠΑ
Αριστοτέλης Παπακονδύλης, Επίκουρος καθηγητής ΕΚΠΑ
Απόστολος Καλέμος, Λέκτωρ ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ .../.../2012

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αλληλεπίδραση των αλογόνων μεταξύ τους απασχόλησε για αρκετό καιρό τόσο στους θεωρητικούς όσο και στους και πειραματικούς χημικούς. Το ενδιαφέρον εστιάζεται στον τρόπο με τον οποίο συνδέονται δυο άτομα με ίδιο αριθμό ασυζεύκτων ηλεκτρονίων προς σχηματισμό μορίου. Η παρούσα εργασία αποτελεί μια πλήρη *ab initio* διερεύνηση του χημικού δεσμού του ουδέτερου CIF και των ιόντων του CIF^+ και CIF^- τόσο στην θεμελιώδη όσο και στις διηγερμένες καταστάσεις τους. Οι θεμελιώδεις καταστάσεις των είναι $X^1\Sigma^+$ (CIF), $X^2\Pi$ (CIF^+), και $X^2\Sigma^+$ (CIF^-) με θεωρητικές ενέργειες συνδέσεως $D_0^0 = 59.91$ kcal/mol, 66.03 kcal/mol και 28.79 kcal/mol αντιστοίχως. Παρατηρείται απόλυτος ταύτισης θεωρητικών και πειραματικών δεδομένων όπου τα τελευταία υπάρχουν.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ : Υπολογιστική Χημεία

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Κβαντική Μηχανική, Διαλογόνα, CASSCF, MRCI, ενέργειες συνδέσεως, διερεύνησις χημικού δεσμού.

ABSTRACT

The interaction of halogens was an issue of great interest through the past years for theoretical and experimental chemists. The main interest of this interaction was to discover the way the two atoms with the same number of valence electrons form a bond. In the present work, a complete ab initio investigation of the chemical bond formed in the neutral molecule CIF and its ions CIF^+ and CIF^- is included. The present investigation not only includes the ground states but also the excited states of each molecular system respectively. The ground states are $X^1\Sigma^+$ (CIF), $X^2\Pi$ (CIF^+), and $X^2\Sigma^+$ (CIF^-), with calculated binding energies $D_0^0 = 59.91$ kcal/mol, 66.03 kcal/mol and 28.79 kcal/mol respectively. Theoretical results are in complete agreement with existing experimental findings.

SUBJECT AREA: Computational Chemistry

KEYWORDS: Quantum Mechanics, Interhalogens, CASSCF, MRCI, chemical bond investigation.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

I. ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΕΙΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ.....	1
1. Το Ηλεκτρονιακό Πρόβλημα.....	1
2. Η Προσέγγιση Born-Oppenheimer.....	1
3. Η Προσέγγιση Hartree-Fock.....	4
4. Αλληλεπίδραση Απεικονίσεων.....	7
5. Η μέθοδος Coupled-Cluster.....	10
6. Σύνολο Βάσεως.....	11
7. Φασματοσκοπικές Σταθερές-Ανάλυση Dunham.....	13
8. Πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken.....	14
9. Ηλεκτρονιακές Διπολικές Ροπές.....	16
10. Γενική Βιβλιογραφία.....	17
II. Το μόριο CIF και τα αντίστοιχα ιόντα του CIF[±].....	21
1. Διαλογόνες ενώσεις.....	21
2. Διατομικά διαλογόνα XY.....	21
3. Τρέχουσα κατάσταση στην βιβλιογραφία του CIF.....	22
4. Τρέχουσα Κατάσταση στην Επιστημονική Βιβλιογραφία του CIF ⁺	25
5. Τρέχουσα Κατάσταση στην Επιστημονική Βιβλιογραφία του CIF ⁻	27
III. ΤΟ ΜΟΡΙΟ CIF.....	28
1. Καταστάσεις του μορίου CIF.....	28
2. Σύνολο Βάσεως και Μεθοδολογία.....	29
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	32
3. Τα άτομα Cl και F.....	32
4. Οι απωστικές καταστάσεις του CIF.....	33
5. Η ελκτική κατάσταση X ¹ Σ ⁺ του CIF.....	34
6. Διπολική Ροπή της θεμελιώδους X ¹ Σ ⁺	39
7. Η ελκτική κατάσταση α ³ Π του CIF.....	40
8. Διπολική Ροπή της διηγερμένης α ³ Π κατάστασης.....	45

9. Η ελκτική κατάσταση $A^1\Pi$ του ClF	46
IV. ΤΟ ΚΑΤΙΟΝ ClF^+	48
1. Σύνολο βάσεως και Μεθοδολογία.....	49
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	51
2. Η θεμελιώδης $X^2\Pi$	57
3. Η πρώτη διηγερμένη $a^4\Sigma^-$	62
4. Η κατάσταση $b^4\Delta$	66
5. Η κατάσταση $c^4\Sigma^+$	67
6. Η κατάσταση $A^2\Sigma^-$	68
7. Η κατάσταση $B^2\Delta$	69
8. Η κατάσταση $C^2\Sigma^+$	70
9. Η κατάσταση $d^4\Pi$	72
10. Η κατάσταση $D^2\Pi$	73
11. Η κατάσταση $E^2\Sigma^+$	74
12. Η κατάσταση $F^2\Sigma^+$	75
13. Η κατάσταση $G^2\Delta$	76
14. Η κατάσταση $H^2\Pi$	78
15. Η κατάσταση $I^2\Pi$	79
V. ΤΟ ΜΟΡΙΟ ClF^-	81
1. Καταστάσεις του μορίου ClF^-	81
2. Σύνολο Βάσεως και Υπολογιστική Προσέγγιση.....	82
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	83
3. Η ελκτική κατάσταση $X^2\Sigma^+$ του ClF^-	85
VI. ΣΥΝΟΨΙΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	88
VII. ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ-ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	90
VIII. ΑΝΑΦΟΡΕΣ	91

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση επιφάνειας δυναμικής ενεργείας.....	3
Σχήμα 2. Κατειλημμένα και μη μοριακά τροχιακά.....	6
Σχήμα 3.: Διεγέρσεις από την απεικόνιση HF.....	7
Σχήμα 4. Η χρήση πολλών απεικονίσεων στην κυματοσυνάρτηση οι οποίες έχουν αναπτυχθεί μέσω μεγάλου συνόλου βάσεως μας οδηγεί πολύ κοντά στην πλήρη λύση της εξισώσεως Schrödinger.....	9
Σχήμα 5. Διάγραμμα nbL για την θεμελιώδη $X^1\Sigma^+$ κατάσταση του CIF.....	28
Σχήμα 6. Καμπύλες δυναμικής ενεργείας στο επίπεδο MRCI+Q/ aug-cc-pV(5+d)Z/ci aug-cc-pV5Z/F	33
Σχήμα 7. Μεταβολή της διπολικής ροπής $\langle\mu\rangle$ της καταστάσεως $X^1\Sigma^+$ του CIF συναρτήσει του μήκους δεσμού στο επίπεδο MRCI/A5z+d.....	39
Σχήμα 8. Διάγραμμα nbL για την κατάσταση $\alpha^3\Pi$ του CIF.....	41
Σχήμα 9. Μεταβολή τη διπολικής ροπής $\langle\mu\rangle$ της καταστάσεως $\alpha^3\Pi$ συναρτήσει του μήκους δεσμού στο επίπεδο MRCI/A5Z+d.....	45
Σχήμα 10. Καμπύλες δυναμικής ενεργείας των 14 καταστάσεων $X^2\Pi$, $a^4\Sigma^-$, $b^4\Delta$, $c^4\Sigma^+$, $A^2\Sigma^-$, $B^2\Delta$, $C^2\Sigma^+$, $d^4\Pi$, $D^2\Pi$, $E^2\Sigma^+$, $F^2\Sigma^+$, $G^2\Delta$, $H^2\Pi$, $I^2\Pi$ του CIF ⁺ στο επίπεδο υπολογισμού MRCI+Q/A5z+d.....	54
Σχήμα 11. Καμπύλες δυναμικής ενεργείας των καταστάσεων συμμετρίας B_1 των δυο κατώτερων ενεργειακώς καναλιών του CIF ⁺ στο επίπεδο MRCI+Q/A5z+d..	55
Σχήμα 12. Καμπύλες δυναμικής ενεργείας όλων των καταστάσεων τετραπλής πολλαπλότητας spin του CIF ⁺ στο επίπεδο MRCI+Q/A5z+d.....	56
Σχήμα 13. Διάγραμμα πληθυσμιακής αναλύσεως της καταστάσεως $X^2\Pi$ του CIF ⁺	58
Σχήμα 14. Διάγραμμα nbL της θεμελιώδους $X^2\Pi$ καταστάσεως του CIF ⁺	59

Σχήμα 15. Διάγραμμα πληθυσμιακής αναλύσεως της καταστάσεως $a^4\Sigma^-$ του ClF^+	63
Σχήμα 16. Διάγραμμα nbL της καταστάσεως $a^4\Sigma^-$ του ClF^+	64
Σχήμα 17. Διάγραμμα πληθυσμιακής αναλύσεως της καταστάσεως $b^4\Delta$ του ClF^+	64
Σχήμα 18. Διάγραμμα πληθυσμιακής αναλύσεως της καταστάσεως $c^4\Sigma^+$ του ClF^+	66
Σχήμα 19. Διάγραμμα πληθυσμιακής αναλύσεως της καταστάσεως $A^2\Sigma^-$ του ClF^+	67
Σχήμα 20. Διάγραμμα πληθυσμιακής αναλύσεως της καταστάσεως $B^2\Delta$ του ClF^+	69
Σχήμα 21. Διάγραμμα πληθυσμιακής αναλύσεως της καταστάσεως $C^2\Sigma^+$ του ClF^+	71
Σχήμα 22. Διάγραμμα πληθυσμιακής αναλύσεως της καταστάσεως $d^4\Pi$ του ClF^+	72
Σχήμα 23. Διάγραμμα πληθυσμιακής αναλύσεως της καταστάσεως $D^2\Pi$ του ClF^+	73
Σχήμα 24. Διάγραμμα πληθυσμιακής αναλύσεως της καταστάσεως $E^2\Sigma^+$ του ClF^+	74
Σχήμα 25. Διάγραμμα πληθυσμιακής αναλύσεως της καταστάσεως $F^2\Sigma^+$ του ClF^+	76
Σχήμα 26. Διάγραμμα πληθυσμιακής αναλύσεως της καταστάσεως $G^2\Delta$ του ClF^+	77
Σχήμα 27. Διάγραμμα πληθυσμιακής αναλύσεως της καταστάσεως $H^2\Pi$ του ClF^+	78
Σχήμα 28. Διάγραμμα πληθυσμιακής αναλύσεως της καταστάσεως $I^2\Pi$ του ClF^+	79

Σχήμα 29. Διάγραμμα nbL της καταστάσεως $X^2\Sigma^+$ του ClF^-	81
Σχήμα 30. Καμπύλες δυναμικής ενέργειας των 3 καταστάσεων $X^2\Sigma^+$, $a^2\Pi$, $^2\Sigma^+$ του ClF^- στο επίπεδο υπολογισμού MRCI+Q/A5z+d	84
Σχήμα 31. Διάγραμμα πληθυσμιακής αναλύσεως της καταστάσεως $X^2\Sigma^+$ του ClF^-	86

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

- Πίνακας 1.** Φυσικές ιδιότητες των διαλογόνων XY.....21
- Πίνακας 2.** Ολικές ενέργειες E (E_h), ενέργειες συνδέσεως D_e (kcal/mol), μήκη δεσμών r_e (Å), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$ συχνότητες δονήσεως (cm^{-1}), ενέργειες διεγέρσεως T_e (cm^{-1}), και διπολικές ροπές μ (D) των καταστάσεων $X^1\Sigma^+$ και $\alpha^3\Pi$ όλων των ab initio αποτελεσμάτων τα οποία έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για το μόριο ClF.....23
- Πίνακας 3.** Μήκη δεσμών r_e , Ενέργειες συνδέσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$ συχνότητες δονήσεως (cm^{-1}), ανώτερες αναρμονικότητες $\omega_e y_e$ και $\omega_e z_e$, σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης δόνησης a_e (cm^{-1}), ενέργειες διεγέρσεως T_e (cm^{-1}), και διπολικές ροπές μ (D) των καταστάσεων $X^1\Sigma^+$ και $\alpha^3\Pi$ όλων των πειραματικών αποτελεσμάτων τα οποία έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για το μόριο ClF.....23
- Πίνακας 4.** Ολικές ενέργειες E (E_h), δυναμικά ιοντισμού I.E (eV), μήκη δεσμών r_e (Å), ενέργειες συνδέσεως D_e και D_0 (kcal/mol) και αρμονικές ω_e συχνότητες δονήσεως (cm^{-1}), των καταστάσεων $X^2\Pi$ και $\alpha^4\Sigma^-$ καθώς επίσης και τα δυναμικά ιοντισμού των καταστάσεων $D^2\Pi$ και $F^2\Sigma^+$ όλων των ab initio αποτελεσμάτων τα οποία έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για το μόριο ClF⁺.....25
- Πίνακας 5.** Δυναμικά ιοντισμού I.E (eV), Ενέργειες συνδέσεως D_0 (kcal/mol), αρμονικές συχνότητες δονήσεως ω_e (cm^{-1}) και η συνολική ενεργειακή διαφορά λόγω σύζευξης στροφορμών SO (cm^{-1}) των καταστάσεων $X^2\Pi$, $D^2\Pi$ και $F^2\Sigma^+$ όλων των πειραματικών αποτελεσμάτων τα οποία έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για το μόριο ClF⁺.....25
- Πίνακας 6.** Οι ηλεκτρονιακές συγγένειες E.A. (eV) για την θεμελιώδη κατάσταση του μορίου ClF⁻ θεωρητικές και πειραματικές26
- Πίνακας 7.** Τα σύνολα βάσεως συνεπούς συσχέτισεως τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς. Σε παρένθεση αναφέρεται το πρωτογενές και σε αγκύλες το συνεπτυγμένο σύνολο.....31

Πίνακας 8. Αποτελέσματα ατόμων. Απόλυτες ενέργειες $E(E_h)$32

Πίνακας 9. Ολικές ενέργειες $E(E_h)$, μήκος δεσμού (\AA), ενέργειες διασπάσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, και $\omega_e z_e$ (cm^{-1}) συχνότητες δονήσεως, σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης a_e (cm^{-1}) και διπολικές ροπές ως αναμενόμενες τιμές ($\langle \mu \rangle$), και με την μέθοδο του πεπερασμένου πεδίου (μ_{FF})(D), φορτίο του Cl και σφάλμα υπερθέσεως συνόλου βάσεως (kcal/mol) για την θεμελιώδη $X^1\Sigma^+$ κατάσταση του ClF στον μικρό ενεργό χώρο.....36

Πίνακας 10. Ολικές ενέργειες $E(E_h)$, μήκος δεσμού (\AA), ενέργειες διασπάσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, και $\omega_e z_e$ (cm^{-1}) συχνότητες δονήσεως, σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης a_e (cm^{-1}), διπολικές ροπές ως αναμενόμενες τιμές ($\langle \mu \rangle$), και με την μέθοδο του πεπερασμένου πεδίου (μ_{FF})(Debye), φορτίο του Cl και σφάλμα υπερθέσεως συνόλου βάσεως (kcal/mol) για την θεμελιώδη $X^1\Sigma^+$ κατάσταση του ClF στον μεγάλο (L) ενεργό χώρο.....38

Πίνακας 11. Ολικές ενέργειες $E(E_h)$, μήκος δεσμού r_e (\AA), ενέργειες διασπάσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$ συχνότητες δονήσεως (cm^{-1}), σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης a_e (cm^{-1}), διπολικές ροπές ως αναμενόμενες τιμές ($\langle \mu \rangle$), και με την μέθοδο του πεπερασμένου πεδίου (μ_{FF}) και οι ενέργειες διεγέρσεως T_e (cm^{-1}) της πρώτης διηγερμένης $\alpha^3\Pi$ καταστάσεως του ClF στον μικρό ενεργό χώρο.....43

Πίνακας 12. Ολικές ενέργειες $E(E_h)$, μήκος δεσμού (\AA), ενέργειες διασπάσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, και $\omega_e z_e$ (cm^{-1}) συχνότητες δονήσεως, σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης a_e (cm^{-1}), διπολικές ροπές ως αναμενόμενες τιμές ($\langle \mu \rangle$), και με την μέθοδο του πεπερασμένου πεδίου (μ_{FF}) και οι ενέργειες διεγέρσεως T_e (cm^{-1}) της πρώτης διηγερμένης $\alpha^3\Pi$ καταστάσεως του ClF στον μεγάλο (L) ενεργό χώρο.....44

Πίνακας 13. Οι ολικές ενέργειες E (E_h), αποστάσεις δεσμού (\AA), ενέργειες διασπάσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές συχνότητες δονήσεως ω_e (cm^{-1}), και ενέργειες διεγέρσεως T_e (cm^{-1}), της καταστάσεως $A^1\Pi$ του CIF στον μεγάλο (L) ενεργό χώρο.....47

Πίνακας 14. Ολικές ενέργειες $E(E_h)$, μήκος δεσμού (\AA), ενέργειες διασπάσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, και $\omega_e z_e$ (cm^{-1}) συχνότητες δονήσεως, σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης a_e (cm^{-1}), ενέργειες διεγέρσεως T_e (cm^{-1}), και τα δυναμικά ιοντισμού I.E. (eV) για όλες τις ελκτικές καταστάσεις του CIF^+ στον μεγάλο (L) ενεργό χώρο.....52

Πίνακας 15. Ολικές ενέργειες $E(E_h)$, μήκος δεσμού (\AA), ενέργειες διασπάσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, και $\omega_e z_e$ (cm^{-1}) συχνότητες δονήσεως, σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης a_e (cm^{-1}) και τα δυναμικά ιοντισμού του CIF I.E. (eV) της θεμελιώδους $X^2\Pi$ καταστάσεως του CIF^+ για τον μικρό και μεγάλο (L) ενεργό χώρο.....60

Πίνακας 16. Ολικές ενέργειες $E(E_h)$, μήκος δεσμού (\AA), ενέργειες διασπάσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, και $\omega_e z_e$ (cm^{-1}) συχνότητες δονήσεως, σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης a_e (cm^{-1}) και τα δυναμικά ιοντισμού του CIF I.E. (eV) της διεγερμένης καταστάσεως $a^4\Sigma^-$ του CIF^+ για τον μικρό και μεγάλο (L) ενεργό χώρο.....65

Πίνακας 17. Ολικές ενέργειες $E(E_h)$, μήκος δεσμού (\AA), ενέργειες διασπάσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, και $\omega_e z_e$ (cm^{-1}) συχνότητες δονήσεως και οι ηλεκτρονιακές συγγένειες E.A. (eV) του CIF για την θεμελιώδη κατάσταση $X^2\Sigma^+$ του μορίου CIF^-87

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το πεδίο των *ab initio* (=εκ πρώτων αρχών) υπολογισμών γνωρίζει τεράστια ανάπτυξη τις τελευταίες 4 δεκαετίες, βοηθούμενο σημαντικά από τους ξέφρενους ρυθμούς προόδου στην ταχύτητα και χωρητικότητα των ηλεκτρονικών υπολογιστών. Η ενασχόληση με το πεδίο αυτό, έστω και σε μεταπτυχιακό επίπεδο και για δυο μόνο έτη φέρνει ιδιαίτερη ικανοποίηση, όχι μόνο διότι το πεδίο είναι από τα πλέον μοντέρνα, αλλά διότι δίνει το έναυσμα και το ερέθισμα για βαθύτερη σκέψη, όχι μόνο σε επίπεδο Κβαντικής Χημείας, αλλά γενικά Χημείας και Θετικών Επιστημών γενικότερα.

Η παρούσα ερευνητική διατριβή του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσεως εκτελέστηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας τη διετία 2010-2012.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Αριστείδη Μαυρίδη για την άριστη συνεργασία μας όλο αυτό το χρονικό διάστημα. Υπό την επίβλεψη του διεξήχθη η ερευνητική εργασία ταύτη. Ιδιαίτερώς δε τον ευχαριστώ, επειδή με περιέβαλλε με εμπιστοσύνη από την πρώτη στιγμή όταν εξέφρασα την επιθυμία να συνεχίσω στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας τις μεταπτυχιακές μου σπουδές, δίδοντας μου αυτή την ευκαιρία.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα του εργαστηρίου Φυσικοχημείας και μέλος της ομάδος μας, Κωνσταντίνο Σακελλάρη για την σημαντική καθοδήγηση την οποία μου προσέφερε στα πρώτα βήματα της γνωριμίας μου με τον κόσμο της Κβαντικής Χημείας. Η βοήθεια του Επικούρου Καθηγητού Φυσικοχημείας Αριστοτέλη Παπακονδύλη, κατά την διάρκεια αυτής της διετίας ήταν παρούσα όποτε χρειάστηκε. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Λέκτορα Φυσικοχημείας Απόστολο Καλέμο, οι παρατηρήσεις του οποίου ήταν πάντοτε διαφωτιστικές. Επίσης, οφείλω να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου μας, για την αρμονική συνύπαρξη αυτό το διάστημα.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου για την ηθική υποστήριξη και ψυχική ηρεμία την οποία μου παρέχουν όλα αυτά τα χρόνια.

I. ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΕΙΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

1. Το ηλεκτρονιακό πρόβλημα

Το ενδιαφέρον μας εστιάζεται στην εύρεση προσεγγιστικών λύσεων της μη σχετικιστικής χρονικώς ανεξάρτητης εξίσωσης Schrödinger.

$$\hat{\mathcal{H}}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1)$$

Όπου $\hat{\mathcal{H}}$ είναι ο Χαμιλτωνικός τελεστής για ένα σύστημα πυρήνων και ηλεκτρονίων το οποίο περιγράφεται από τα διανύσματα θέσεως $\{\mathbf{R}_A\}$ και $\{\mathbf{r}_i\}$ αντιστοίχως.

Σε ατομικές μονάδες, η Χαμιλτωνική για N ηλεκτρόνια και M πυρήνες είναι:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

Στην εξίσωση (2), M_A είναι η μάζα του πυρήνος A ως προς την μάζα ενός ηλεκτρονίου, και Z_A ο ατομικός αριθμός του πυρήνος A. Οι Λαπλασιανοί τελεστές ∇_i^2 και ∇_A^2 εμπεριέχουν διαφόρηση ως προς τις συντεταγμένες του i-στού ηλεκτρονίου και του A-στού πυρήνα A. Ο πρώτος όρος της εξίσωσης (2) είναι ο τελεστής κινητικής ενεργείας των ηλεκτρονίων; ο δεύτερος είναι ο τελεστής κινητικής ενεργείας των πυρήνων, ο τρίτος αφορά τις έλξεις Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων και των πυρήνων και ο τέταρτος και πέμπτος όρος αφορά τις απώσεις μεταξύ ηλεκτρονίων και πυρήνων αντιστοίχως.

2. Η προσέγγιση Born-Oppenheimer

Η προσέγγιση BO κατέχει κεντρική θέση στην κβαντική Φυσική και Χημεία. Καθώς οι πυρήνες είναι κατά πολύ βαρύτεροι από τα ηλεκτρόνια η κινητική τους ενέργεια είναι κατά πολύ μικρότερη. Έτσι μια καλή προσέγγιση είναι να θεωρήσουμε ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται εντός του πεδίου των στατικών πυρήνων. Σε αυτή την προσέγγιση ο δεύτερος όρος της (2), η κινητική ενέργεια των πυρήνων, μπορεί να απαλειφθεί και ο τελευταίος όρος της (2), η απώση μεταξύ των πυρήνων, μπορεί να θεωρηθεί σταθερός. Κάθε σταθερά C που προστίθενται σε έναν τελεστή μετατοπίζει τις ιδιοτιμές και δεν επηρεάζει τις ιδιοσυναρτήσεις του τελεστού αυτού, π.χ.

$$(\hat{H} + C)\Psi = \hat{H}\Psi + C\Psi = E\Psi + C\Psi = (E + C)\Psi$$

Οι εναπομείναντες όροι της (2) συνιστούν την ηλεκτρονιακή Χαμιλτωνιανή η οποία περιγράφει την κίνηση N ηλεκτρονίων στο ηλεκτρικό πεδίο M θετικών σημειακών φορτίων.

$$H_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

Η λύση τη εξίσωσης Schrödinger όπου εμπλέκεται η ηλεκτρονιακή Χαμιλτωνιανή

$$H_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (4)$$

είναι η ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση

$$\Psi_{elec} = \Psi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}; \{R_A\}) \quad (5)$$

Η τελευταία περιγράφει την κίνηση των ηλεκτρονίων και εξαρτάται παραμετρικώς από τις συντεταγμένες των πυρήνων όπως ακριβώς και η ενέργεια των ηλεκτρονίων.

$$E_{elec} = E_{elec}(\{R_A\}) \quad (6)$$

Οι συντεταγμένες των πυρήνων δεν εμφανίζονται άμεσα στην Ψ_{elec} . Η συνολική ενέργεια των σταθερών πυρήνων πρέπει επίσης να συμπεριλαμβάνει στην σταθερή πυρηνική άπωση μεταξύ των. Η ολική ενέργεια του συστήματος στην προσέγγιση B.O. είναι:

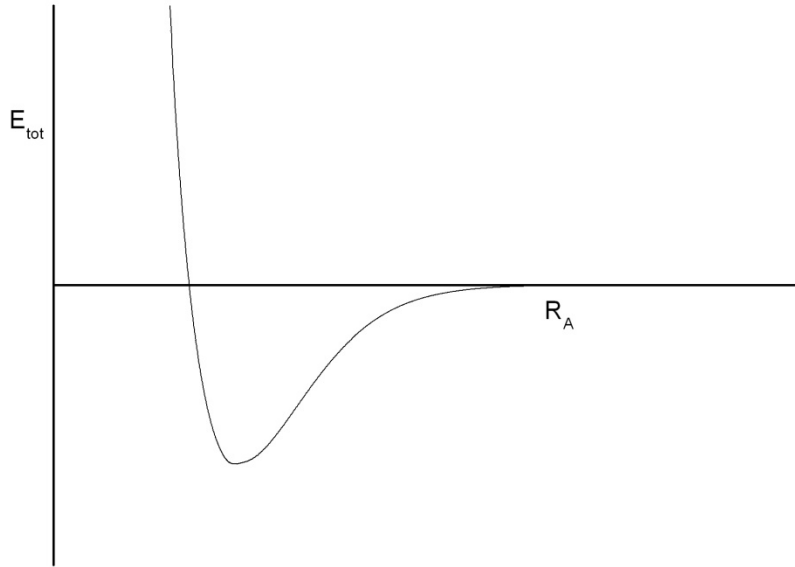
$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (7)$$

Η εξίσωση (4) αποτελεί το ηλεκτρονιακό πρόβλημα.

Αν το ηλεκτρονιακό πρόβλημα λυθεί, είναι πιθανό να λυθεί το πρόβλημα κινήσεως των πυρήνων υπό τις ίδιες προϋποθέσεις που δημιούργησαν το ηλεκτρονιακό πρόβλημα. Καθώς τα ηλεκτρόνια κινούνται πολύ γρηγορότερα των πυρήνων, μια “λογική” προσέγγιση της (2) είναι η αντικατάσταση των ηλεκτρονιακών συντεταγμένων με τις μέσες τιμές τους στην ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση. Αυτό παράγει μια Χαμιλτωνιανή πυρήνων που περιγράφει την κίνηση των πυρήνων εντός του πεδίου των ηλεκτρονίων.

$$\begin{aligned}
H_{nucl} &= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{AM_A} \nabla_A^2 + \left\langle - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\
&= - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{elec}(\{\mathbf{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (8)
\end{aligned}$$

Η συνολική ενέργεια $E_{tot}(\{\mathbf{R}_A\})$ παρέχει ένα δυναμικό ενεργείας για την κίνηση των πυρήνων. Αυτή η συνάρτηση αντιστοιχεί σε καμπύλη δυναμικής ενεργείας όπως απεικονίζεται στο σχήμα 1.



Σχήμα 1. Σχηματική απεικόνιση καμπύλης δυναμικής ενεργείας.

Οι λύσεις της εξίσωσης Schrödinger ως προς τους πυρήνες

$$H_{nucl} \Psi_{nucl} = E_{nucl} \Psi_{nucl}$$

περιγράφουν τη δονητική, περιστροφική και μεταφορική κίνηση του μορίου

Η ανταποκρινόμενη προσέγγιση για την συνολική κυματοσυνάρτηση της (1) είναι:

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) = \Psi_{elec}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \Psi_{nucl}(\{\mathbf{R}_A\})$$

3. Η προσέγγισις Hartree-Fock (HF)

Η εύρεση και περιγραφή ικανοποιητικών λύσεων στην ηλεκτρονιακή εξίσωση Schrödinger αποτέλεσε θέμα μείζονος σημασίας για τους κβαντικούς χημικούς από την γέννηση της κβαντικής μηχανικής. Εκτός από τις πολύ απλές περιπτώσεις όπως του H_2^+ οι κβαντικοί χημικοί βρέθηκαν αντιμέτωποι με προβλήματα πολλών ηλεκτρονίων. Κεντρική θέση στις προσπάθειες επίλυσης αυτών των προβλημάτων έχει η προσέγγισις HF η οποία διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο στην κατανόηση της σύγχρονης χημείας. Επιπροσθέτως, αποτελεί συνήθως το πρώτο βήμα για πιο ακριβές προσεγγίσεις.

Η πιο απλή αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση, η οποία μπορεί να περιγράψει την θεμελιώδη κατάσταση ορισμένης συμμετρίας ενός συστήματος N -ηλεκτρονίων, είναι μια ορίζουσα Slater.

$$\Phi_k(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

ή εν συντομία:

$$\Phi_k(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \dots \chi_k(\mathbf{x}_N)|$$

Όπου $\{\chi_i\}$ συναρτήσεις ενός ηλεκτρονίου.

Για την θεμελιώδη κατάσταση η ορίζουσα παίρνει την μορφή

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N\rangle$$

Το θεώρημα των παραλλαγών ορίζει ότι η καλύτερη κυματοσυνάρτηση αυτής της συναρτησιακής μορφής είναι εκείνη που δίνει την χαμηλότερη δυνατή ενέργεια ϵ_0 .

$$\epsilon_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$$

Όπου \mathcal{H} είναι η πλήρης ηλεκτρονιακή Χαμιλτωνιανή Coulomb. Υπενθυμίζουμε ότι οι συναρτήσεις HF είναι κανονικοποιημένες. Η ευελιξία των παραλλαγών στην κυματοσυνάρτηση έγκειται στην επιλογή των τροχιακών spin $\{\chi_i\}$. Ελαττώνοντας την ενέργεια με κατάλληλη επιλογή των τροχιακών spin, εξάγουμε μια εξίσωση η οποία ονομάζεται εξίσωση HF και η οποία ορίζει τα βέλτιστα τροχιακά spin. Η εξίσωσις HF είναι μια εξίσωση ιδιοτιμής της μορφής

$$\hat{f}[x_i]x_i = \epsilon_i x_i \quad (9)$$

Όπου $\hat{f}[x_i]$ είναι ένας μονοηλεκτρονιακός τελεστής, ονομαζόμενος τελεστής Fock:

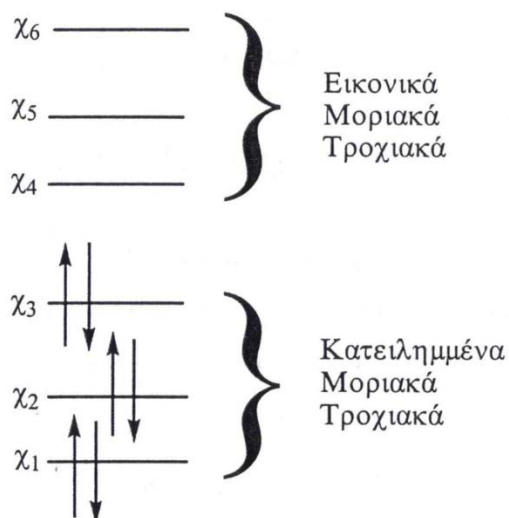
$$\hat{f}[x_i] = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{(i)}^{HF}$$

όπου $V_{(i)}^{HF}$ είναι το μέσο δυναμικό που ασκείται στο i -στο ηλεκτρόνιο εξαιτίας της παρουσίας των υπολοίπων ηλεκτρονίων. Επί της ουσίας η προσεγγιση HF αντικαθιστά το πολύπλοκο πρόβλημα των πολλών ηλεκτρονίων με το πρόβλημα ενός ηλεκτρονίου όπου οι απώσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου λαμβάνονται ως "μέσες απώσεις".

Το δυναμικό HF, ή ισοδυνάμως το πεδίο το οποίο "βλέπει" το i -στό ηλεκτρόνιο, εξαρτάται από τα τροχιακά spin των υπολοίπων ηλεκτρονίων. Επί παραδείγματι ο τελεστής Fock εξαρτάται από τις ιδιοσυναρτήσεις του. Έτσι η εξίσωση HF (9) είναι μη γραμμική και πρέπει να λυθεί αυτοσυνεπώς. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται μέθοδος αυτοσυνεπούς πεδίου (SCF).

Η λύση στο πρόβλημα ιδιοτιμής HF αποτελείται από ένα σύνολο ορθοκανονικών τροχιακών spin $\{\chi_k\}$ με ενέργειες τροχιακών $\{\epsilon_k\}$. Τα N τροχιακά spin με τις χαμηλότερες ενέργειες αποκαλούνται κατειλημμένα τροχιακά spin. Η ορίζουσα Slater που σχηματίζεται από αυτά τα τροχιακά είναι η αποδεκτή κυματοσυνάρτηση δεδομένης καταστάσεως HF και αποτελεί την βέλτιστη προσέγγιση της θεμελιώδους καταστάσεως του συστήματος, της δεδομένης συναρτησιακής μορφής (μια ορίζουσα). Θα χαρακτηρίσουμε με δείκτες a, b, c τα κατειλημμένα τροχιακά spin. Τα εναπομείναντα στοιχεία του συνόλου $\{\chi_k\}$ αποκαλούνται εικονικά τροχιακά spin. Εφεξής θα χαρακτηρίζουμε με δείκτες r, s, t, \dots τα εικονικά τροχιακά spin (βλ. και Σχήμα 2).

Εν γένει, υπάρχει ένας άπειρος αριθμός λύσεων των εξισώσεων HF (9) και ένας άπειρος αριθμός εικονικών τροχιακών spin. Στην πράξη, η εξίσωση HF λύνεται εισάγοντας ένα πεπερασμένο σύνολο χωρικών συναρτήσεων $\{\varphi_\mu(\mathbf{r}) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$ το οποίο ονομάζεται σύνολο βάσεως.



Σχήμα 2. Κατειλημμένα και μη μοριακά τροχιακά.

Τα χωρικά τμήματα των τροχιακών spin με συνάρτηση spin α μπορούν να αναπτυχθούν μέσα από το σύνολο των γνωστών συναρτήσεων $\{\varphi_\kappa\}$. Τα χωρικά τμήματα των τροχιακών spin με συνάρτηση β μπορούν να αναπτυχθούν κατά τον ίδιο τρόπο, ενώ οι δύο αναπτύξεις αντικαθίσταται στο πρόβλημα ιδιοτιμής (9) ώστε να ληφθούν οι εξισώσεις ιδιοτιμής υπό μορφή μήτρας. Χρησιμοποιώντας ένα σύνολο από K χωρικές συναρτήσεις $\{\varphi_\mu\}$ οδηγούμαστε σε ένα σύνολο από $2K$ τροχιακά spin (K με spin α και K με spin β) εάν το σύστημα είναι κλειστό οδηγεί σε ένα σύνολο από N κατειλημμένα τροχιακά spin $\{\chi_\alpha\}$ και σε ένα συμπληρωματικό σύνολο από $2K-N$ μη κατειλημμένα ή εικονικά τροχιακά spin $\{\chi_r\}$. Μια ορίζουσα Slater που σχηματίζεται από το σύνολο $\{\chi_\alpha\}$ είναι η θεμελιώδης κατάσταση HF, ή $|\Psi_0\rangle$.

Όσο μεγαλύτερο και πληρέστερο είναι το σύνολο $\{\varphi_\mu\}$, τόσο μεγαλύτερος ο βαθμός ευκαμψίας στην επέκταση των τροχιακών spin και χαμηλότερη η αναμενόμενη τιμή $\epsilon_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$. Μεγαλύτερα και μεγαλύτερα σύνολα βάσεως οδηγούν σε ελάττωση της ενέργειας ϵ_0 έως ότου επιτευχθεί το όριο το οποίο ονομάζεται όριο HF, ϵ_{HF} .

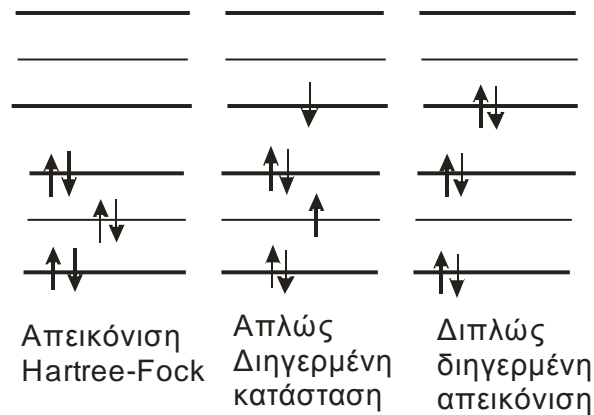
Οι υπολογισμοί HF χωρίζονται ιστορικά σε δυο μεγάλες κατηγορίες, αναλόγως του υπό εξέταση συστήματος. Αν το σύστημα είναι κλειστό (δεν περιέχει ασύζευκτα ηλεκτρόνια) τότε χρησιμοποιούμε την spin-περιορισμένη μέθοδο Hartree-Fock (RHF), ενώ αν είναι ανοικτό (περιέχει ασύζευκτα ηλεκτρόνια) τότε έχουμε δύο επιλογές: την spin-περιορισμένη μέθοδο HF ανοικτής στοιβάδος (ROHF) ή την spin-μη περιορισμένη μέθοδο HF(UHF).

4. Αλληλεπίδραση απεικονίσεων

Όπως προαναφέρθηκε στην προσέγγιση HF χρησιμοποιείται μια και μόνη ορίζουσα Slater (απεικόνιση) για την περιγραφή του συστήματος μας. Αυτό δημιουργεί προβλήματα στην περιγραφή του συστήματος μας τα οποία επιλύονται με την παραδοχή ότι στην ολική μας κυματοσυνάρτηση εμπλέκονται και άλλες απεικονίσεις ίδιας συμμετρίας χώρου και spin. Όλες αυτές οι απεικονίσεις περιλαμβάνονται σε έναν γραμμικό συνδυασμό του οποίου οι συντελεστές $\{C_i\}$ μεταβάλλονται με την μέθοδο των παραλλαγών ούτως ώστε οδηγηθούμε σε ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος.

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} C_i |\Phi_i\rangle \quad (10)$$

Αυτή η επέκταση της θεωρίας HF σε πολλές απεικονίσεις (θεωρητικώς άπειρες) ονομάζεται αλληλεπίδραση απεικονίσεων (configuration interaction, CI), οδηγεί δε, τελικώς στην ακριβή επίλυση της εξισώσεως Schrödinger (πλήρης CI). Πόσες και ποιες απεικονίσεις θα συμπεριληφθούν στον γραμμικό συνδυασμό (10) εξαρτάται κάθε φορά από το επίπεδο του υπολογισμού. Ξεκινώντας από την απεικόνιση HF ως μηδενική προσέγγιση της ολικής κυματοσυναρτήσεως προστίθενται διηγεργμένες HF απεικονίσεις (ίδιας συμμετρίας και spin), οι οποίες προέρχονται από διεγέρσεις στα διαθέσιμα εικονικά τροχιακά τα οποία προέκυψαν από την επίλυση των εξισώσεων HF.



Σχήμα 3.: Διεγέρσεις από την απεικόνιση HF.

Εφόσον, σύμφωνα με το θεώρημα Brillouin, οι απλώς διηγεργμένες απεικονίσεις συνεισφέρουν εμμέσως και σε μικρό ποσοστό στην ενέργεια του συστήματος, συμπεριλαμβάνονται οι διπλώς διηγεργμένες απεικονίσεις (CI απλές και διπλές, CISD) οι οποίες συνεισφέρουν τα μέγιστα στην ενέργεια συσχέτισεως, αλλά επειδή ο υπολογισμός γίνεται μεγάλος σε μέγεθος, συνήθως σταματάμε σε αυτό

το σημείο (βλ. Σχήμα 3). Λόγω της σπουδαιότητας και των τετραπλών διεγέρσεων, αυτές λαμβάνονται εμπειρικά μέσω της διορθώσεως Davidson (CISD+Q):

$$E_{Davidson} = (1 - C_0^2)(E_{CISD} - E_{SCF})$$

Όπου C_0 είναι ο συντελεστής της Hartree-Fock απεικονίσεως στον γραμμικό συνδιασμό.

Έτσι, ο αριθμός των απεικονίσεων οι οποίες λαμβάνονται υπόψη στους υπολογισμούς CI, μπορεί να είναι μικρός, αλλά και εκπληκτικά μεγάλος (π.χ. από μερικές χιλιάδες μέχρι και μερικά εκατομμύρια ή και δισεκατομμύρια απεικονίσεις σε ένα διατομικό μόριο) αναλόγως του πόσο μεγάλο είναι το μοριακό σύστημα και πόσο μεγάλο σύνολο βάσεως χρησιμοποιούμε.

Εάν παρατηρήσουμε προσεκτικότερα το ανάπτυγμα θα αντιληφθούμε ότι υπάρχουν εν γένει λίγες απεικονίσεις οι οποίες πολλαπλασιάζονται επί σχετικά μεγάλους συντελεστές. Εάν μια τέτοια επιλογή απεικονίσεων ακολουθηθεί και από παράλληλη βελτίωση των μοριακών τροχιακών από τα οποία αποτελούνται αυτές οι απεικονίσεις (πάντα με την μέθοδο των παραλλαγών), τότε αυτή η ειδική περίπτωση του CI ονομάζεται SCF πολλαπλών απεικονίσεων (Multiconfigurational SCF, MCSCF):

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = \sum_i C_i^{(MCSCF)} |\Phi_i^{(MCSCF)}\rangle \quad (11)$$

Για να μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ διαφόρων υπολογισμών και για να μην υπεισέρχεται το υποκειμενικό κριτήριο κατά την επιλογή απεικονίσεων, επροτάθη στο ανάπτυγμα MCSCF να λαμβάνονται όλες οι δυνατές απεικονίσεις εντός του ενεργού χώρου του μορίου. Χωρίζονται τα τροχιακά σε ενεργά και μη, και γίνονται όλες οι δυνατές διεγέρσεις ηλεκτρονίων εντός του ενεργού χώρου. Αυτή η ειδική περίπτωση MCSCF ονομάζεται SCF πλήρους ενεργού χώρου (Complete Active Space SCF, CASSCF) και συνήθως η κυματοσυνάρτηση (11) περιέχει μερικές δεκάδες έως και μερικές χιλιάδες όρους στα περισσότερα διατομικά μόρια.

Οι MCSCF υπολογισμοί αποτελούν επέκταση της μεθόδου HF και παρέχουν σημαντικό ποσοστό της ενεργείας συσχετίσεως (βλέπε εξ. (13)). Μπορούν με τη σειρά τους και εκείνοι να αποτελέσουν μηδενική προσέγγιση με σκοπό τον υπολογισμό μεγαλύτερου ποσοστού ενεργείας συσχετισμού, εάν ληφθούν υπόψη διηγευμένες απεικονίσεις από κάθε μια MCSCF απεικόνιση. Αυτό το επίπεδο υπολογισμού ονομάζεται CI πολλαπλής αναφοράς (Multireference CI). Με μηδενική λύση μια ορίζουσα Slater (H-F) η ακριβής συνάρτηση γράφεται:

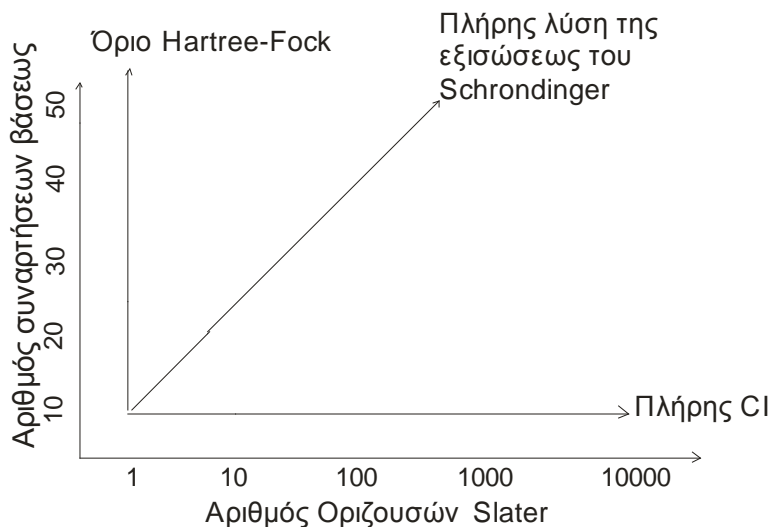
$$\Psi = C_0^{HF} |\Phi_0^{HF}\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} C_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (12)$$

Στην σχέση (12) ο πρώτος όρος αποτελεί την Hartree-Fock απεικόνιση, ο δεύτερος όρος αποτελεί άθροισμα όλων των απλώς διηγεργμένων απεικονίσεων, ο τρίτος όλων των διπλώς διηγεργμένων κ.ο.κ. Εάν τα μοριακά τροχιακά, $\{\chi_\kappa\}$ έχουν αναπτυχθεί σε άπειρο σύνολο βάσεως, το παραπάνω ανάπτυγμα περιέχει άπειρους όρους, τότε η Ψ αποτελεί την ακριβή λύση της μη σχετικιστικής εξισώσεως Schrödinger (Σχήμα 4.).

Υπενθυμίζεται ότι η ενέργεια συσχετίσεως E_{corr} (correlation) ορίζεται από την σχέση

$$E_{corr} = E - E_{HF} \quad (13)$$

Όπου E η ακριβής ενέργεια.



Σχήμα 4. Η χρήση πολλών απεικονίσεων στην κυματοσυνάρτηση οι οποίες έχουν αναπτυχθεί μέσω μεγάλου συνόλου βάσεως μας οδηγεί πολύ κοντά στην πλήρη λύση της εξισώσεως Schrödinger.

5. Η μέθοδος Coupled-Cluster (CC)

Θυμίζουμε ότι από την δεύτερη κβάντωση μια διπλώς διηγερμένη ορίζουσα μπορεί να γραφεί

$$|\Phi_{ab}^{rs}\rangle = \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_b \hat{a}_a |\Phi_0\rangle$$

Όπου \hat{a}_a, \hat{a}_b κατειλημμένα τροχιακά και a_r^\dagger, a_s^\dagger τελεστές καταστροφής και δημιουργίας οι οποίοι αντικαθιστούν τα a_a και a_b με τα μη κατειλημμένα τροχιακά spin a_r και a_s . Έτσι η διπλώς κατειλημμένη κυματοσυνάρτηση αλληλεπιδράσεως απεικονίσεων μπορεί να γραφεί

$$|\Phi_{DCI}\rangle = \left(1 + \frac{1}{4} \sum_{abrs} C_{ab}^{rs} a_r^\dagger a_s^\dagger a_b a_a\right) |\Phi_0\rangle$$

Θα εισάγουμε τώρα μια κυματοσυνάρτηση η οποία όχι μόνο συμπεριλαμβάνει διπλές διεγέρσεις αλλά και τετραπλές, εξαπλές κ.ο.κ με τέτοιο τρόπο ώστε οι συντελεστές των 2n-πολλαπλών διεγέρσεων να προσεγγίζονται από γινόμενα n-διπλώς διηγερμένων συντελεστών. Μια τέτοια κυματοσυνάρτηση $|\Phi_{CC}\rangle$ μπορεί να γραφεί ως

$$|\Phi_{CC}\rangle = \exp(\hat{T}_2) |\Phi_0\rangle \quad (14)$$

όπου

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{abrs} C_{ab}^{rs} a_r^\dagger a_s^\dagger a_b a_a \quad (15)$$

Ο \hat{T}_2 καλείται τελεστής διεγέρσεως. Σύμφωνα με την ανάπτυξη C του εκθετικού $e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$, $-\infty < x < \infty$ η (14) γράφεται:

$$\begin{aligned} |\Phi_{CC}\rangle &= \left(1 + \frac{1}{4} \sum_{abrs} C_{ab}^{rs} a_r^\dagger a_s^\dagger a_b a_a + \frac{1}{32} \sum_{\substack{abcd \\ rstu}} C_{ab}^{rs} C_{cd}^{tu} a_r^\dagger a_s^\dagger a_b a_a a_t^\dagger a_u^\dagger a_d a_c + \dots \right) |\Psi_0\rangle \\ &= |\Psi_0\rangle + \frac{1}{4} \sum_{abrs} C_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \frac{1}{32} \sum_{\substack{abcd \\ rstu}} C_{ab}^{rs} C_{cd}^{tu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots \end{aligned}$$

ή

$$|\Phi_{CC}\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} C_{ab}^{rs} * C_{cd}^{tu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle$$

Όπου $C_{ab}^{rs} * C_{cd}^{tu}$ είναι η συντομογραφία για το άθροισμα των 18 γινομένων των διπλών διηγεργμένων συντελεστών. Αυτή η μορφή της κυματοσυναρτήσεως δείχνει ότι οι περισσότερες διεγέρσεις είναι γινόμενα διπλώς διηγεργμένων απεικονίσεων.

Η θεωρία CC μπορεί να γενικευτεί προκειμένου να συμπεριληφθούν απλές, τριπλές διεγέρσεις. Επί παραδείγματι, απλές διεγέρσεις μπορούν να συμπεριληφθούν αντικαθιστώντας τον όρο \hat{T}_2 στις εξισώσεις (14) και (15) με $\hat{T}_1 + \hat{T}_2$ όπου

$$\hat{T}_1 = \sum_{ra} C_a^r a_r^\dagger a_a$$

Για να διαχωριστούν οι διάφορες επεκτάσεις, η θεωρία η οποία χρησιμοποιεί μόνον διπλές διεγέρσεις (π.χ. \hat{T}_2) είναι κοινώς γνωστή ως CCD, ενώ το ακρονύμιο CCSD χρησιμοποιείται όταν συμπεριλαμβάνονται συγχρόνως απλές και διπλές διεγέρσεις (δηλ. $\hat{T}_1 + \hat{T}_2$), το CCSDT όταν συμπεριλαμβάνονται και τριπλές διεγέρσεις κ.ο.κ Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται η μέθοδος CCSD(T), όπου οι τριπλές διεγέρσεις συμπεριλαμβάνονται με ορισμένο προσεγγιστικό τρόπο.

6. Σύνολο βάσεως

Ιστορικά, οι μοριακοί υπολογισμοί παραπέμπουν στην μέθοδο LCAO-MO, δηλαδή σε γραμμικό συνδιασμό ατομικών τροχιακών, το αποτέλεσμα του οποίου δίνει μοριακά τροχιακά τύπου HF.

$$\chi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{i\mu} \varphi_\mu$$

Όπου χ_i είναι το i -στό μοριακό τροχιακό (το χωρικό του μέρος συγκεκριμένα), $C_{i\mu}$ είναι οι συντελεστές ελαχιστοποίησης του γραμμικού συνδιασμού, φ_μ είναι το μ -στό "ατομικό" τροχιακό, ενώ k είναι ο αριθμός των ατομικών τροχιακών. Για να ανακτηθούν επακριβώς τα μοριακά τροχιακά, π.χ. ενός διατομικού μορίου απαιτείται ένα άπειρο σύνολο όρων στο ανωτέρω ανάπτυγμα. Παρόλα αυτά, τα ατομικά τροχιακά αποτελούν αυστηρώς λύσεις των υδρογονοειδών ατόμων, ή ακριβέστερα, αποτελούν λύσεις των ατομικών εξισώσεων Hartree-Fock.

Πρόκειται δηλαδή για μονοηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις ενός ατόμου. Υπό αυτή την έννοια οτιδήποτε άλλο δεν είναι ατομικό τροχιακό. Συνεπώς χρειάστηκε να αναπτυχθούν ειδικές συναρτήσεις τέτοιου είδους και για τα πολυηλεκτρονιακά άτομα.

Οι συναρτήσεις τύπου Slater (STFs ή STOs αντίστοιχα) ήταν ευρέως διαδεδομένες τα πρώτα χρόνια των υπολογισμών, (χρησιμοποιούνται ακόμη σε ορισμένες περιπτώσεις), είναι της μορφής

$$\varphi_i^{STF}(\zeta, n, l, m; r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

όπου N είναι η σταθερά κανονικοποίησης, το ζ είναι κατάλληλος εκθέτης, ενώ η τροχιακή στροφορμή εισάγεται μέσω των σφαιρικών αρμονικών Y_{lm} .

Αν και η επιλογή των συναρτήσεων τύπου Slater δείχνει ως προφανής για την περιγραφή των μοριακών τροχιακών, στην πράξη το υπολογιστικό κόστος είναι πολύ μεγάλο, διότι ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων δυο κέντρων είναι χρονοβόρος και μη αναλυτικός.

Το 1950 ο Samuel F. Boys εισήγαγε τις συναρτήσεις τύπου Gauss (GTFs ή GTOs):

$$\varphi_i^{GTF}(\zeta, a, b, c; x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r^2}$$

όπου N η σταθερά κανονικοποίησης, ζ κατάλληλος εκθέτης, ενώ οι καρτεσιανές συντεταγμένες x, y, z μέσω των εκθετών a, b και c εισάγουν την στροφορμή. Το άθροισμα τους $\ell = a + b + c$ αποτελεί κριτήριο για να χαρακτηριστεί μια συνάρτηση Gauss ως τύπου $s(\ell=0)$, $p(\ell=1)$ $d(\ell=2)$ κ.τ.λ.

Οι συναρτήσεις Gauss έδωσαν λύση στο υπολογιστικό πρόβλημα του χρονοβόρου υπολογισμού των ολοκληρωμάτων. Έτσι ο απαιτούμενος χρόνος ελαττώθηκε σημαντικώς, υπήρχαν όμως σημαντικές αποκλίσεις στα αποτελέσματα, διότι οι συναρτήσεις STO είναι πολύ αποτελεσματικότερες των GTO. Το πρόβλημα ελύθη τελικώς με τα πολύ μεγάλα σύνολα βάσεως GTO. Επιπλέον η σχεδόν αποκλειστική χρήση των GTO καθιστά την ορολογία LCAO-MO όχι μόνον πετπαιομένη αλλά και εννοιολογικώς ασαφή.

Οι συναρτήσεις οι οποίες αποτελούν το σύνολο βάσεως είναι συνήθως εστιασμένες επί των πυρήνων οι οποίοι αποτελούν το μοριακό σύστημα και προκύπτουν από υπολογισμούς των ατόμων με διαδοχική μεταβολή των εκθετών $\{\zeta\}$ έως ότου να επιτευχθεί ενεργειακή ελαχιστοποίησης. Όμως οι συναρτήσεις αυτές αν και περιγράφουν ικανοποιητικώς τα μεμονωμένα άτομα δεν έχουν την ευκαμψία που απαιτείται έτσι ώστε να περιγράψουν τις

αλληλεπιδράσεις που υφίσταται το εν λόγω άτομο στο μοριακό σύστημα. Την λύση στο πρόβλημα αυτό δίνει η προσθήκη συναρτήσεων ανωτέρας τροχιακής στροφορμής στο σύνολο βάσεως. Οι συναρτήσεις αυτές ονομάστηκαν αρχικώς συναρτήσεις πολώσεως. Η ονομασία αυτή δεν ισχύει πλέον και ο αριθμός του συνόλου βάσεως αυξάνει αναλόγως της απαιτούμενης ακριβείας.

Για την περιγραφή μικρότερων αλληλεπιδράσεων είναι απαραίτητη η εισαγωγή ενός συνόλου βάσεως συγκεκριμένων ιδιοτήτων. Για να περιγραφεί, π.χ., ορθώς η επίδραση στον χημικό δεσμό των εσωτερικών ηλεκτρονίων (τα ηλεκτρόνια καρδιάς), πρέπει το σύνολο βάσεως να εμπεριέχει συναρτήσεις οι οποίες ονομάζονται συναρτήσεις πυρήνος και οι οποίες χαρακτηρίζονται από μεγάλους εκθέτες ζ.

Επίσης όταν συμμετέχουν στον χημικό δεσμό καταστάσεις οι οποίες βρίσκονται υψηλά ενεργειακά, ή όταν παρατηρείται σημαντική μεταφορά ηλεκτρονιακού φορτίου σε κάποιο άτομο, τότε το σύνολο βάσεως θα πρέπει να περιλαμβάνει διάχυτες (diffuse) συναρτήσεις επί του ατόμου αυτού. Οι διάχυτες συναρτήσεις χαρακτηρίζονται από πολύ μικρούς συντελεστές ζ. παραδείγματος χάριν, κατά τον υπολογισμό αλληλεπιδράσεων σε κάποιο ανιόν.

Έτσι η επιλογή του σωστού συνόλου βάσεως αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα βήματα σε έναν κβαντικό υπολογισμό. Το αρχικό σύνολο βάσεως ονομάζεται πρωτογενές σύνολο βάσεως. Ο λόγος για τον οποίο αποκαλείται έτσι, είναι διότι ακολουθεί σύμπτυξη του πρωτογενούς συνόλου βάσεως (Contracted Gaussian-Type Orbital) προτού ξεκινήσει ο υπολογισμός.

$$\varphi_{\mu}^{CGTF}(r) = \sum_{P=1}^l dP_{\mu} \Phi_P^{GTF}(\alpha_{P\mu}, r)$$

Πρόκειται, προφανώς για ομαδοποίηση ορισμένων συναρτήσεων τύπου Gauss. Η σύμπτυξη γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε οι υπολογισμοί με πρωτογενές και με συνεπτυγμένο σύνολο βάσεως να έχουν αμελητέα ενεργειακή διαφορά άρα αμελητέα εν γένει διαφορά επί των διαφορών αποτελεσμάτων.

7. Φασματοσκοπικές Σταθερές-Ανάλυση Dunham

Έπειτα από την λύση του προβλήματος και τον υπολογισμό της πλήρους καμπύλης δυναμικής ενεργείας, στην περίπτωση των διατομικών μορίων, ακολουθεί ανάλυση των αποτελεσμάτων με απώτερο σκοπό την εξαγωγή διαφορών φασματοσκοπικών παραμέτρων. Εάν υπολογισθεί η πλήρης καμπύλη δυναμικής ενεργείας σε ένα διατομικό μόριο είναι δυνατόν να υπολογισθούν

διάφορες φασματοσκοπικές σταθερές μέσω της ανάλυση Dunham, χωρίς αυτό να σημαίνει απαραίτητα ότι δεν υπάρχουν και άλλοι τρόποι αναλύσεως.

Η γενική έκφραση των τιμών των όρων ενός δονούμενου διατομικού περιστροφέα είναι

$$T = \omega_e \left(u + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(u + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots + B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 + \dots - \alpha_e \left(u + \frac{1}{2}\right) J(J+1) \quad (16)$$

Όπου:

ω_e η αρμονική συχνότητα δονήσεως

$\omega_e x_e$ η πρώτη αναρμονική διόρθωση

B_e η πρώτη σταθερά περιστροφής

D_e η σταθερά φυγόκεντρου στρεβλώσεως, κ.τ.λ.

Ο Dunham εξέφρασε τις τιμές των όρων ως διπλή δυναμοσειρά:

$$T = \sum_{lj} Y_{lj} \left(u + \frac{1}{2}\right)^l J^j(J+1)^j$$

Σύγκριση με την σχέση (16) υποδεικνύει τις ακόλουθες αντιστοιχίες:

$$Y_{10} = \omega_e, Y_{20} = \omega_e x_e, Y_0 = B_e, Y_{02} = D_e, Y_{11} = \alpha_e, \dots$$

8. Πληθυσμιακή Ανάλυση κατά Mulliken

Η κυματοσυνάρτηση την οποία λαμβάνουμε ως προσεγγιστική λύση της εξισώσεως Schrödinger, περιέχει επί των αρχών όλες τις πληροφορίες για το σύστημα μας. Η εξαγωγή διαφόρων ιδιοτήτων και μεγεθών από την κυματοσυνάρτηση μπορεί να δώσει "χημικό νόημα" στα αποτελέσματα μας.

Η πληθυσμιακή ανάλυση αποτελεί πολύ συχνή διαδικασία η οποία έπεται της επιλύσεως της εξισώσεως Schrödinger. Χάριν απλότητας, θα αναφερθούμε εν συντομία στον τρόπο με τον οποίο γίνεται η πληθυσμιακή ανάλυση στην κυματοσυνάρτηση Hartree-Fock, κατά το σχήμα που υπέδειξε ο Mulliken. Παρόμοιος τρόπος έχει προταθεί και από τον Per-Olof Löwdin.

Η ολική ηλεκτρονιακή πυκνότητα N ηλεκτρονίων κλειστού συστήματος, $\rho(r)$, ισούται με το άθροισμα των γινομένων κάθε μοριακού τροχιακού, χ_α επί το συζυγές του χ_α^* :

$$\rho(r) = \sum_{\alpha=1}^{N/2} 2\chi_\alpha^*(r)\chi_\alpha(r) = \sum_{q=1}^{N/2} 2|\chi_q(r)|^2 \quad (17)$$

Όμως, κάθε μοριακό τροχιακό αποτελεί ανάπτυγμα των συναρτήσεων βάσεως:

$$\chi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \varphi_\mu \quad (18)$$

Οπότε με αντικατάσταση στην (17) προκύπτει:

$$\rho(r) = 2 \sum_{\alpha=1}^{N/2} \left[\sum_{\mu=1}^K C_{\mu\alpha} \varphi_\mu(r) \sum_{\nu=1}^K C_{\nu\alpha} \varphi_\nu \right] = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} \varphi_\mu(r) \varphi_\nu(r) \quad (19)$$

όπου με \mathbf{P} συμβολίζεται η ακόλουθη μήτρα πυκνότητας:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{\alpha=1}^{N/2} C_{\mu\alpha} C_{\nu\alpha}$$

Εάν τώρα ολοκληρώσουμε σε όλο τον χώρο την ηλεκτρονιακή πυκνότητα, τότε το ολοκλήρωμα δεν είναι άλλο παρά ο αριθμός των ηλεκτρονίων, N :

$$N = \int dr^3 \rho(r)$$

ή

$$N = 2 \sum_{\alpha=1}^{N/2} \int dr \psi_\alpha^*(r) \psi_\alpha(r)$$

Και με αντικατάσταση από την (19) προκύπτει ότι

$$N = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (20)$$

όπου

$$S_{\mu\nu} = \int dr \varphi_{\mu}(r) \varphi_{\nu}$$

Η (20) μπορεί να γραφεί και ως ίχνος γινομένου μητρών:

$$N = \sum_{\mu,\nu}^K P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu,\nu}^K (PS)_{\mu\mu} = tr(PS)$$

Ο όρος $(PS)_{\mu\mu}$ μπορεί να ερμηνευτεί ως ο αριθμός των ηλεκτρονίων ο οποίος σχετίζεται με την συνάρτηση βάσεως μ . Εάν όπως συμβαίνει τις περισσότερες φορές, οι συναρτήσεις βάσεως είναι επικεντρωμένες στα άτομα, μπορεί κανείς να υπολογίσει το φορτίο κατά Mulliken, q_A , επί του ατόμου π.χ. A, από την εξίσωση:

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A}^K (PS)_{\mu\mu}$$

Όπου $\mu \in A$ σημαίνει η άθροιση όλων των συναρτήσεων βάσεως μόνο του ατόμου A. Τέτοιου είδους ανάλυση μπορεί να διαμερισθεί περαιτέρω ώστε να περιλαμβάνει συναρτήσεις συγκεκριμένης ατομικής συμμετρίας (π.χ. s, p, κλπ.)

Ο τρόπος πληθυσμιακής ανάλυσεως είναι παρόμοιος και σε κυματοσυναρτήσεις στις οποίες έχει ληφθεί υπόψιν η συσχέτιση. Μεγάλη προσοχή χρειάζεται κατά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων, καθώς τέτοιου είδους πληθυσμιακές αναλύσεις είναι αρκετά ευαίσθητες σε αλλαγές του συνόλου βάσεως.

9. Ηλεκτρονιακές Διπολικές Ροπές

Η μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή υπολογίζεται ως η αναμενόμενη τιμή του τελεστού της διπολικής ροπής $\langle \hat{\mu} \rangle$ ο οποίος έχει την εξής μορφή:

$$\hat{\mu} = \sum_i^N (-e) \vec{r}_i + \sum_{\alpha}^M (Z_{\alpha} e) \vec{r}_{\alpha} \quad (21)$$

Ο πρώτος όρος περιγράφει την συνεισφορά στη διπολική ροπή των ηλεκτρονίων και ο δεύτερος των πυρήνων. Άρα

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \langle \Psi | \vec{\mu} | \Psi \rangle$$

της συγκεκριμένης καταστάσεως.

10. Γενική Βιβλιογραφία

1. L. Pauling and E. B. Wilson, Jr, *Introduction to Quantum Mechanics With applications to Chemistry*, McGraw Hill Book Company Inc, (1985).
2. H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, John Wiley And Sons Inc. (1944).
3. Schaefer III, *The electronic Structure of atoms and molecules*, Springer US, (1995).
4. Ira N. Levine, *Quantum Chemistry volumes I and II Quantum Mechanics and molecular electronic structure molecular spectroscopy*, Allyn and Bacon, (1970).
5. A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw Hill, Inc., New York, (1989).
6. G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure I. Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, (1950).
7. A. G. Gaydon, *Dissociation energies and spectra of diatomic molecules*, Chapman & Hall, London, (1968).
8. A. C. Hurley, *electron correlation in small molecules*, Academic Press, London, (1977).

ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

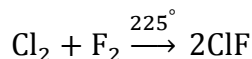
II. Το μόριο ClF και τα αντίστοιχα ιόντα του ClF[±].

1. Διαλογόνες ενώσεις

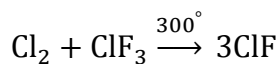
Τα αλογόνα F, Cl, Br και I συνδυάζονται εξώθερμα μεταξύ τους προς σχηματισμό διαλογόνων ενώσεων σε τέσσερις δυνατές στοιχειομετρίες: XY, XY₃, XY₅ και XY₇ όπου X είναι το βαρύτερο αλογόνο. Όλες οι ενώσεις των διαλογόνων είναι διαμαγνητικές και περιέχουν άρτιο αριθμό ατόμων αλογόνων.

2. Διατομικά διαλογόνα XY

Είναι γνωστοί και οι έξι μη διαγώνιοι δυνατοί συνδυασμοί των διατομικών ενώσεων μεταξύ των F, Cl, Br, και I. Η πρώτη εξ εκείνων, η οποία συνετέθη ήταν το ICl από τους J. L. Gay Lussac και H. Davy το 1813-4. Οι ενώσεις αυτές διαφέρουν σημαντικώς στην θερμική σταθερότητα. Πιο συγκεκριμένα το ClF είναι εξαιρετικώς σταθερό, τα ICl και IBr εμφανίζουν μέτρια σταθερότητα και δύναται να ληφθούν σε πολύ καθαρή κρυσταλλική μορφή σε θερμοκρασία δωματίου, το BrCl διασπάται αντιστρεπτικώς στα συστατικά του, ενώ τα BrF και IF διασπώνται δυσαναλόγως σε υψηλότερο φθορίδιο και Br₂ (ή I₂). Παρά το γεγονός ότι και οι έξι ενώσεις μπορούν να σχηματιστούν απευθείας, από ελεγχόμενη αντίδραση κατάλληλων στοιχείων, δεν μπορούν να ληφθούν σε καθαρή μορφή από αυτή την διαδικασία. Τυπικές αντιδράσεις παρασκευής του ClF είναι οι ακόλουθες:



Το ClF πρέπει να απομονωθεί από ClF₃ και περίσσεια αντιδρώντων



Το ClF πρέπει να απομονωθεί από περίσσεια ClF₃.

Εν γένει οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν ιδιότητες ενδιάμεσες αυτών των καθαρών αλογονούχων ενώσεων από τα οποία αποτελούνται, βλ Πίνακα 1.

Πίνακας 1 Φυσικές ιδιότητες των διαλογόνων ενώσεων XY.¹

Ιδιότητα	ClF	BrF	IF	BrCl	ICl	IBr
Μορφή σε θερμοκρασία δωματίου	Άχρωμο αέριο	Άχνο καφέ (Br ₂)	ασταθές	ερυθρό-καφέ αέριο	ερυθρό-κρύσταλλοι	Μαύροι κρύσταλλοι
Σ. Τ. /°C	-155.6	-33	-----	-66	27.2	41
Σ. Ζ. /°C	-100.1	20	-----	5	97-100	~116
Ενέργεια διάσπασης (kJ/mol)	60.31	59.38	~66.16	51.38	49.61	41.89
r(X-Y) (Å)	1.6281	1.756	1.909	2.138	2.3207	2.485
Διπολική ροπή(D)	0.8881	1.29	-----	0.57	0.65	1.21

3. Τρέχουσα κατάσταση στην βιβλιογραφία του ClF

Ο Πίνακας 2 παρουσιάζει συνοπτικά όλες τις ab initio μελέτες οι οποίες έχουν γίνει μέχρι σήμερα για τις δυο δέσμιες καταστάσεις του ClF. Διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα παρατίθενται επί προσθέτως στον Πίνακα 3. Από την πληθώρα των έως τώρα πειραματικών μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί καλύπτεται όλο το φάσμα των προς προσδιορισμό μεγεθών για τις δυο πρώτες καταστάσεις. Για τις καταστάσεις $X^1\Sigma^+$ και $a^3\Pi$ υπάρχουν ακριβή πειράματα φασματοσκοπίας στα οποία αναφέρεται ότι η ενέργεια συνδέσεως D_e του ClF ($X^1\Sigma^+$) είναι 61.47 kcal/mol και του ClF ($a^3\Pi$) είναι 8.80 kcal/mol. Όμως εξακολουθεί να υπάρχει κενό στα πειραματικά δεδομένα για την επόμενη διηγερμένη κατάσταση $A^1\Pi$ πέραν της ενέργειας διεγέρσεως (T_e) η οποία λαμβάνει την τιμή 20064 cm^{-1} για την μετάπτωση $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ και 1624.0 cm^{-1} για την μετάπτωση $a^3\Pi \rightarrow A^1\Pi$.

Για την κατάσταση $X^1\Sigma^+$ υπάρχουν ακριβή υπολογιστικά αποτελέσματα μεταξύ των οποίων οι ολικές ενέργειες E , οι ενέργειες διαστάσεως D_e , τα μήκη δεσμών r_e οι αρμονικές ω_e και αναρμονικές συχνότητες $\omega_e x_e$, καθώς και η αναμενόμενη τιμή της διπολικής ροπής $\langle \mu \rangle$. Το πλησιέστερο θεωρητικό αποτέλεσμα για την θεμελιώδη $X^1\Sigma^+$ είναι 61.51 kcal/mol¹.

Στην περίπτωση της $a^3\Pi$ οι υπολογισθείσες τιμές για την αναρμονική συχνότητα $\omega_e x_e$ και την αναμενόμενη τιμή της διπολικής ροπής $\langle \mu \rangle$ απουσιάζουν από τη βιβλιογραφία. Επί προσθέτως εμφανίζονται αποτελέσματα υπολογισμών τα οποία μπορούν να χαρακτηρισθούν ως «εσφαλμένα». Πρόκειται για την τελευταία υπολογιστική μελέτη η οποία πραγματοποιήθηκε το (2009) από τους L. Chen, D. E Woon και T. H. Jr Dunning¹. Οι τιμές ενεργείας διαστάσεως D_e και αρμονικής συχνότητας ω_e απέχουν κατά πολύ από τις αντίστοιχες πειραματικές και αδυνατούν να περιγράψουν ικανοποιητικώς τον χημικό δεσμό. Η πλησιέστερη προς τα πειραματικά αποτελέσματα υπολογιστική μελέτη είναι αυτή των A. B. Alekseyev, H. P. Liebermann, R. J. Buenker and D. B. Koh¹² (2000) και πρόκειται για υπολογισμούς οι οποίοι δεν βασίζονται στην προσέγγιση της αλληλεπίδρασης απεικονίσεων εμφανίζοντας απόκλιση πλησίον του ορίου χημικής ακρίβειας.

Πίνακας 2. Ολικές ενέργειες E (E_h), ενέργειες συνδέσεως D_e (kcal/mol), μήκη δεσμών r_e (Å), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$ συχνότητες δονήσεως (cm^{-1}), ενέργειες διεγέρσεως T_e (cm^{-1}), και διπολικές ροπές μ (D) των καταστάσεων $X^1\Sigma^+$ και $A^3\Pi$ όλων των ab initio αποτελεσμάτων τα οποία έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για το μόριο ClF.

Κατάσταση	-E	r_e	D_e	D_0	ω_e	$\omega_e x_e$	T_e	$\langle\mu\rangle$
$X^1\Sigma^{+a}$	559.46165	1.629	62.21	61.09	788.2			
$X^1\Sigma^{+b}$	559.45004	1.627	60.18	59.03	797.8			
$X^1\Sigma^{+e}$		1.64	59.957					
$X^1\Sigma^{+f}$		1.673	59.99		734			
$X^1\Sigma^{+g}$		1.629	62.57		785			
$X^1\Sigma^{+h}$		1.641	59.69		785			
$X^1\Sigma^{+i}$		1.6283323						
$X^1\Sigma^{+j}$		1.645						0.89978
$X^1\Sigma^{+k}$	560.03174							
$X^1\Sigma^{+l}$	559.31131							0.89038
$X^1\Sigma^{+m}$	559.398450	1.6301	59.3		789.62	4.86		
$X^1\Sigma^{+n}$	559.2644	1.655	58.11	56.959	810			
$X^1\Sigma^{+o}$		1.63	56.498					0.85
$1^3\Pi^c$	559.37031	1.985	4.9	4.45	321.2			
$1^3\Pi^d$	559.36168	2.072	4.73	4.38	250.0			
$1^3\Pi^e$		2.0099	6.111					
$1^3\Pi^h$		2.0637	7.719					
$A^3\Pi_2^h$		2.041			355		17848	
$A^3\Pi_1^h$		2.043			349		18121	
$1^2\Pi_0^h-$		2.044			350		18419	
$B^3\Pi_0^h+$		2.042			353		18446	

^a Αναφορά 5; υπολογισμοί με την μέθοδο RCCSD(T)/AV5Z.

^b Αναφορά 5; υπολογισμοί με την μέθοδο MRCI + Q/AV5Z.

^c Αναφορά 5; υπολογισμοί με την μέθοδο RCCSD(T)/AV5Z.

^d Αναφορά 5; υπολογισμοί με την μέθοδο MRCI + Q/AV5Z.

^e Αναφορά 6; υπολογισμοί μοριακής δυναμικής με την συνάρτηση δυναμικού Morse

^f Αναφορά 10; υπολογισμοί στο επίπεδο θεωρίας MP2/6-311G.

^g Αναφορά 11; βελτιστοποίηση της γεωμετρίας του μορίου ClF στο επίπεδο CCSD(T)/AV5Z+d. Οι τιμές CBS λαμβάνονται από την εξίσωση τριών σημείων Martin ($n^{-4} + n^{-6}$).

^h Αναφορά 12; σχετικιστική μελέτη αλληλεπίδρασης απεικονίσεων του μορίου ClF και του φάσματος εκπομπής από $E(0^+)$ και $f(0^+)$ ζευγάρια ιοντικών καταστάσεων

ⁱ Αναφορά 13; υπολογισμένο με το σύνολο βάσεως aug-cc-pVQZ.

^j Αναφορά 16; σχετικιστικοί και μη-σχετικιστικοί υπολογισμοί. Το r_e υπολογίσθηκε με DC_CCSD(T) arVTZ, Η $\langle\mu\rangle$ υπολογίσθηκε με CG-CCSD(T).

^k Αναφορά 17; υπολογισθείσες ενέργειες με B3LYP/6-311+G(3df,3pd)

^l Αναφορά 20; μέθοδος CCSD(T). Πεδίο 50×10^{-6} a.u.

^m Αναφορά 22; ab initio διερεύνηση. Τα r_e , ω_e , $\omega_e x_e$ υπολογίσθηκαν μέσω CI-SD. Τα E_h , D_e υπολογίσθηκαν μέσω MP4SDTQ.

ⁿ Αναφορά 23; Cl. $D_0 = D_e - \omega_e/2$

^o Αναφορά 24; υπολογισμοί με την μέθοδο coupled pair functional (CPF).

Πίνακας 3. Μήκη δεσμών r_e , Ενέργειες συνδέσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$ συχνότητες δόνησεως (cm^{-1}), ανώτερες αναρμονικότητες $\omega_e y_e$ και $\omega_e z_e$, σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης δόνησης α_e (cm^{-1}), ενέργειες διεγέρσεως T_e (cm^{-1}), και διπολικές ροπές μ (D) των καταστάσεων $X^1\Sigma^+$ και $a^3\Pi$ όλων των πειραματικών αποτελεσμάτων τα οποία έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για το μόριο CIF.

Κατάσταση	r_e	D_e	D_0	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	T_e	$\langle \mu \rangle$	SO
$X^1\Sigma^{+a}$		59.8419		783.5±2.	5.77±0.					
				5	3					
$X^1\Sigma^{+b}$		61.47	60.402 ±0.017							
$X^1\Sigma^{+e}$	1.628	61.47		783.2	4.8	-0.03				
$X^1\Sigma^{+f}$		60.356								
$X^1\Sigma^{+h}$	1.62834			783.553	5.045					
$X^1\Sigma^{+i}$		61.47	60.35	786.147	6.161					
$X^1\Sigma^{+j}$									0.85(15)	
$X^1\Sigma^{+k}$			60.35							
$X^1\Sigma^{+l}$									0.8881	
$X^1\Sigma^{+m}$			60.32	773						
$X^1\Sigma^{+n}$									0.88815	
$A^3\Pi_2^c$	2.0245 (16)	9.2927 (±0.014)	8.779	363.53 (2.58)	8.3 (67)		0.00631	18257		
$A^3\Pi_1^d$	2.0247	8.54	8.035	361.23	7.74		0.00628	18511.6		
$B^3\Pi_0^-$	2.0221	8.80	8.287	362.578	8.227		0.00736	18825.3		
$1^3\Pi^e$	2.031	8.80		363.1	8.6	-0.12				
$A^3\Pi^f$	1.87			353±1	9.7±0.1	0.17± 0.02				
$B^3\Pi_0^+$	2.03			363.1	8.64	0.124				
$1^3\Pi^g$										

637

^a Αναφορά 9; φασματοσκοπία και φωτοδιάσπαση του CIF σε μήτρες παγωμένων ιδανικών αερίων.

^b Αναφορά 12; φάσμα εκπομπής από $E(0^+)$ και $f(0^+)$ ζευγάρια ιοντικών καταστάσεων

^c Αναφορά 14; μελέτη πειραμάτων εκπομπής και φθορισμού διπλού συντονισμού.

^d Αναφορά 15; μελέτη εκπομπής της καταστάσεως $\beta(^1P_2)$ ιοντικών ζευγών.

^e Αναφορά 18; καμπύλες δυναμικής ενεργείας, παράγοντες Franck-Condon και φάσμα διεγέρσεως laser για την $B(^3\Pi_0^+)$ κατάσταση.

^f Αναφορά 19; διπλής ανάλυσης φασματοσκοπική μελέτη σε ζεύγη ιοντικών καταστάσεων.

^g Αναφορά 37; φωτοηλεκτρονικό φάσμα του CIF.

^h Αναφορά 26; φασματοσκοπία περιστροφής.

ⁱ Αναφορά 29; $D_0 = 60.35$ kcal/mol για τα $\text{Cl}(^2P_{3/2}) + \text{F}(^2P_{1/2})$. Για $\text{Cl}(^2P_{1/2}) + \text{F}(^2P_{3/2})$, $D_0 = 58.98$ kcal/mol

^j Αναφορά 30; φαινόμενο Zeeman και διπολική ροπή του CIF.

^k Αναφορά 31; ενέργεια διασπάσεως του CIF.

^l Αναφορά 32; σταθερές δομής του CIF.

^m Αναφορά 34; μελέτη ιοντισμού του CIF.

ⁿ Αναφορά 35; περιστροφική εξάρτηση από το φαινόμενο Stark

4. Τρέχουσα Κατάσταση στην Επιστημονική Βιβλιογραφία του ClF^+

Ο Πίνακας 4 παρουσιάζει συνοπτικά όλες τις ab-initio μελέτες οι οποίες έχουν γίνει μέχρι σήμερα για το κατιόν ClF^+ . Επίσης παρατίθενται στον Πίνακα 5 και διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Για τις δυο χαμηλότερες καταστάσεις $X^2\Pi$ και $^4\Sigma^-$ υπάρχουν ακριβή δεδομένα από παλαιότερους υπολογισμούς. Απουσιάζουν όμως δεδομένα για τις υπόλοιπες δέσμιες καταστάσεις οι οποίες προκύπτουν από τα προϊόντα $\text{Cl}^+(^3P) + \text{F}(^2P)$, $\text{Cl}^+(^1D) + \text{F}(^2P)$, και $\text{Cl}^+(^1S) + \text{F}(^2P)$.

Τα πειραματικά αποτελέσματα περιορίζονται στην περιγραφή της θεμελιώδους κατάστασης $X^2\Pi$, για την οποία έχουν προσδιοριστεί η ενέργεια διασπάσεως D_0 , η αρμονική συχνότητα ω_e , η συνολική ενεργειακή διαφορά λόγω σύζευξης στροφορμών S.O. , και το δυναμικό ιοντισμού I.E. Απουσιάζουν όμως η απόσταση r_e και οι υπόλοιπες φασματοσκοπικές σταθερές $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, $\omega_e z_e$, a_e .

Από υπολογιστικής απόψεως έχει πραγματοποιηθεί μία μελέτη, για τις δύο πρώτες ($X^2\Pi$ και $^4\Sigma^-$) καταστάσεις. Στα ευρήματα αυτής συμπεριλαμβάνονται οι ολικές ενέργειες E_h , οι αρμονικές ω_e και αναρμονικές συχνότητες $\omega_e x_e$ καθώς επίσης και οι ενέργειες ιοντισμού I. E.

Για την θεμελιώδη $X^2\Pi$ κατάσταση του συστήματος ClF^+ οι υπολογισθείσες τιμές έρχονται σε συμφωνία με τις έως τώρα αντίστοιχες πειραματικές.

Για την πρώτη διηγευμένη κατάσταση $^4\Sigma^-$ οι υπολογισθείσες τιμές δεν έχουν μέχρι στιγμής μέτρο σύγκρισης καθώς η εν λόγω κατάσταση δεν έχει μελετηθεί πειραματικώς.

Όσον αφορά τις υπόλοιπες καταστάσεις τα πειραματικά δεδομένα περιορίζονται στον προσδιορισμό του δυναμικού ιοντισμού για άλλες δύο καταστάσεις, την $F^2\Sigma^+$, και τη $D^2\Pi$ οι οποίες προκύπτουν από τα προϊόντα $\text{Cl}^+(^1D) + \text{F}(^2P)$. Ενώ για τις υπόλοιπες 10 δέσμιες καταστάσεις δεν υπάρχουν πειραματικά-υπολογιστικά αποτελέσματα στην έως τώρα υπάρχουσα επιστημονική βιβλιογραφία.

Πίνακας 4. Ολικές ενέργειες E (E_h), δυναμικά ιοντισμού $I.E$ (eV), μήκη δεσμών r_e (Å), ενέργειες συνδέσεως D_e και D_0 (kcal/mol), και αρμονικές ω_e συχνότητες δονήσεως (cm^{-1}), των καταστάσεων $X^2\Pi$ και $a^4\Sigma^-$ καθώς επίσης και τα δυναμικά ιοντισμού των καταστάσεων $D^2\Pi$ και $F^2\Sigma^+$ όλων των ab initio αποτελεσμάτων τα οποία έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για το μόριο ClF^+ .

Κατάσταση	-E	I.E	r_e	D_e	D_0	ω_e
$^2\Pi^a$	558.94947	12.56	1.536	64.00	62.7	904.2
$^2\Pi^b$	558.98865		1.536	67.438	66.14	911.9
$^2\Pi_3^c$		12.32				
$^2\Pi_1^c$		12.32				
$^2\Pi_{3,1}^c$		16.81				
$^4\Sigma^{-a}$	558.86477		2.010	11.13	10.65	333.1
$^4\Sigma^{-b}$	558.90233		1.9745	13.59	13.08	363.2
$^2\Sigma^{+c}$		18.06				

^a Αναφορά 5; Στο επίπεδο MRCI/AV5Z.

^b Αναφορά 5; Στο επίπεδο MRCI+Q/AV5Z.

^c Αναφορά 25; Υπολογισμοί SCF and MCSCF/CI αντίστοιχα μέσω συνόλου βάσεως Gaussian

Πίνακας 5. Δυναμικά ιοντισμού $I.E$ (eV), Ενέργειες συνδέσεως D_0 (kcal/mol), αρμονικές συχνότητες δονήσεως ω_e (cm^{-1}) και η συνολική ενεργειακή διαφορά λόγω σύζευξης στροφορμών SO (cm^{-1}) των καταστάσεων $X^2\Pi$, $D^2\Pi$ και $F^2\Sigma^+$ όλων των πειραματικών αποτελεσμάτων τα οποία έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για το μόριο ClF^+ .

Κατάσταση	I.E	D_0	ω_e	S.O.
$^2\Pi^a$			870	630
$^2\Pi_3^a$	12.66(1)			
$^2\Pi_1^a$	12.74(1)			
$^2\Pi_{3,1}^a$	16.25			
$^2\Sigma^{+a}$	17.81(8)			
$^2\Pi^b$	12.65±0.01	65.72±0.92		
$^2\Pi^c$			912±30	628±30

^a Αναφορά 34; φωτο-ηλεκτρονικό φάσμα αλογόνων.

^b Αναφορά 34; Υπολογισμένο μέσω Dissociative ionization threshold 15.50 eV και μέσω τις μεθόδου μοριακού σχηματισμού 12.65 eV

^c Αναφορά 37; φωτο-ηλεκτρονικό φάσμα ClF .

5. Τρέχουσα Κατάσταση στην Επιστημονική Βιβλιογραφία του ClF⁻

Ο Πίνακας 6 παρουσιάζει συνοπτικά όλες τις ab initio μελέτες οι οποίες έχουν γίνει μέχρι σήμερα καθώς επίσης και αποτελέσματα από πειράματα φασματοσκοπίας. Οι μελέτες αυτές περιορίζονται στον προσδιορισμό της ηλεκτρονικής συγγένειας για την θεμελιώδη $X^2\Sigma^+$ κατάσταση η οποία διασπάται στα άτομα Cl⁻(¹S) + F(²P). Παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ των θεωρητικών και πειραματικών τιμών. Επίσης, σημαντική απόκλιση παρατηρείται και μεταξύ των ίδιων των πειραματικών αποτελεσμάτων. Η πιο αξιόπιστη πειραματική ένδειξη μπορεί να θεωρηθεί η E.A.= 1.50±0.3 eV²⁴. Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί και η ύπαρξης της δεύτερης δέσμιας καταστάσεως $A^2\Sigma^+$ η οποία διασπάται στα άτομα Cl(²P) + F⁻(¹S) και για την οποία δεν υπάρχουν καθόλου πειραματικά-υπολογιστικά δεδομένα στην επιστημονική βιβλιογραφία. .

Πίνακας 6. Οι ηλεκτρονικές συγγένειες E.A. (eV) για την θεμελιώδη κατάσταση του μορίου ClF⁻ θεωρητικές και πειραματικές.

Κατάσταση	E.A. (eV) experimental	E.A. (eV) Theoretical
$X^2\Sigma^+$	2.86±0.20 ^b	2.07 ^a
	1.50±0.3 ^c	2.31 ^a

^a Αναφορά 36; Υπολογισμένο στα επίπεδα θεωρίας MP2(Full)/6-31G(d) και B3LYP/6-31G(2df,p).

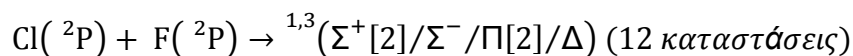
^b Αναφορά 27; Πείραμα φασματοσκοπίας

^c Αναφορά 28; Πείραμα φασματοσκοπίας

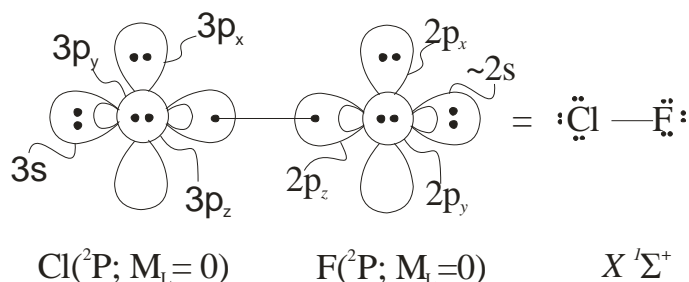
III. ΤΟ ΜΟΡΙΟ ClF

1. Καταστάσεις του μορίου ClF

Τα αλογόνα στην θεμελιώδη τους κατάσταση περιγράφονται από τον ατομικό φασματοσκοπικό όρο (2P) np^5 , ενώ η πρώτη διηγερμένη κατάσταση τους είναι (4P) $np^4(n+1)s^1$. Η διηγερμένη αυτή κατάσταση ευρίσκεται ενεργειακώς υψηλά ($>72 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$), γεγονός το οποίο έχει ως αποτέλεσμα οι καταστάσεις οι οποίες προκύπτουν να μην εμπλέκονται με τις χαμηλώς κείμενες μοριακές καταστάσεις. Σύμφωνα με τους κανόνες Wigner-Witmer, οι μοριακές καταστάσεις $^{2S+1}\Lambda$ οι οποίες προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των θεμελιωδών ατομικών όρων Cl και F είναι οι ακόλουθες:



Η αλληλεπίδραση των ατόμων Cl και F στις θεμελιώδεις τους καταστάσεις ($^2P + ^2P$) προκαλεί το σχηματισμό μιας $X^1\Sigma^+$ καταστάσεως, σύμφωνα με τους κανόνες Wigner-Witmer, η οποία απεικονίζεται με το παρακάτω διάγραμμα nbL (valence-bond-Lewis).



Σχήμα 5. Διάγραμμα nbL για την θεμελιώδη $X^1\Sigma^+$ κατάσταση του ClF.

Τέτοιου είδους αλληλεπίδραση είναι προφανώς ελκτική. Προκύπτουν όμως δυο διαφορετικοί συνδυασμοί αν λάβουμε υπόψιν και την άρση του εκφυλισμού J. Έτσι προκύπτει μια $X^1\Sigma^+$ με $D_0 = 60.35 \text{ kcal/mol}$ για $\text{Cl}\left(^2P_{\frac{3}{2}}\right) + \text{F}\left(^2P_{\frac{1}{2}}\right)$, και μια $X^1\Sigma^+$ με $D_0 = 58.98 \text{ kcal/mol}$ για $\text{Cl}\left(^2P_{\frac{1}{2}}\right) + \text{F}\left(^2P_{\frac{3}{2}}\right)$.

2. Σύνολο Βάσεως και Μεθοδολογία

Και για τα δυο άτομα χρησιμοποιήθηκαν τα σύνολα Gauss συνεπούς συσχετίσεως του Dunning² cc-pVnZ, όπου n είναι ακέραιος ο οποίος παίρνει τιμές 2(D), 3(T), 4(Q) και 5 ορίζοντας την ποιότητα του συνόλου βάσεως. Στις βάσεις αυτές προστέθηκαν διάχυτες συναρτήσεις και στα δυο άτομα. Επι πλέον προστέθηκαν συναρτήσεις ικανές να περιγράψουν τη συνεισφορά στη συσχέτιση των εσωτερικών, $2s^22p^6$, ηλεκτρονίων του Cl. Έτσι τα σύνολα βάσεως που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα ακόλουθα: aug-cc-pVQZ+d, aug-cc-pV5Z+d, aug-cc-pV6Z+d, aug-cc-pwCVQZ, aug-cc-pwCV5Z, aug-cc-pVQZ-DK, aug-cc-pV5Z-DK

Ο Πίνακας 7 περιέχει αναλυτικά τα σύνολα βάσεως τα οποία χρησιμοποιήθηκαν. Το μικρότερο εξ αυτών ήταν το AQZ+d (169 συναρτήσεων), ενώ το μεγαλύτερο ήταν το A6Z+d (387 συναρτήσεων).

Εγγενώς οι βάσεις του Dunning περιγράφουν με συνεπή τρόπο την ηλεκτρονιακή συσχέτιση. Η συνέπεια αυτή αντικατοπτρίζεται στο γεγονός ότι μια υπολογιζόμενη ιδιότητα με σειρά συνόλων βάσεως αυξανόμενης ποιότητας συγκλίνει ομαλά σε κάποια οριακή τιμή (όριο απείρου συνόλου βάσεως, CBS), την οποία θα λαμβάναμε εάν ο υπολογισμός διεξαγόταν με ένα "άπειρο" σύνολο βάσεως. Ως τέτοια ιδιότητα θεωρείται συνήθως η ενέργεια συνδέσεως D_e , δίχως να αποκλείεται η χρήση αυτής της μεθόδου και για λοιπά φασματοσκοπικά μεγέθη. Στο συγκεκριμένο μοριακό σύστημα CIF ($X^1\Sigma^+$) και ($\alpha^3\Pi$) υπολογίσθηκαν η ενέργεια συνδέσεως D_e , το μήκος δεσμού r_e , οι αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$ συχνότητες δόνησης, ανώτερες αναρμονικότητες $\omega_e y_e$ και $\omega_e z_e$, η σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης a_e , οι διπολικές ροπές ως αναμενόμενες τιμές ($\langle \mu \rangle$), και με την μέθοδο του πεπερασμένου πεδίου (μ_{FF}),³ η ενεργειακή διαφορά λόγω αλληλεπίδρασης στροφορμών spin-orbit S.O., καθώς επίσης και οι ενέργειες διεγέρσεως T_e .

Οι υπολογισμοί έγιναν στο επίπεδο CASSCF + απλές + διπλές διεγέρσεις (=MRCI). Ο ενεργός χώρος προκύπτει από την κατανομή δεκατεσσάρων ηλεκτρονίων σθένους (επτά για το Cl και επτά για το F) σε οκτώ διαθέσιμα τροχιακά, $(3s+3p)_{Cl}$ και $(2s+2p)_F$. Οι υπολογισμοί CASSCF έγιναν υπό συμμετρία C_{2v} και παρήγαγαν 8 συναρτήσεις απεικονίσεων (CSF). Από αυτές τις απεικονίσεις έγιναν απλές και διπλές διεγέρσεις (MRCISD) κρατώντας διπλώς κατελιημμένα η όχι τα εσωτερικά ηλεκτρόνια του Cl, αναλόγως εάν το σύνολο βάσεως περιείχε συναρτήσεις εσωτερικών ηλεκτρονίων ή όχι. Στο μεγαλύτερο σύνολο βάσεως A6Z+d/MRCI κυματοσυνάρτηση περιείχε 12.5×10^6 απεικονίσεις οι συντελεστές των οποίων υπολογίζονται έτσι ώστε να ελαχιστοποιούν την ενέργεια. Η εφαρμογή της εσωτερικής συμπύξεως (icMRCI) μείωσε τις απεικονίσεις σε 1.1×10^6 .

Στην περίπτωση του συστήματος ClF ($\alpha^3\Pi$) η προηγούμενη διαδικασία κρίθηκε ελλιπής, καθώς ο χώρος CASSCF που χρησιμοποιήθηκε ήταν ανεπαρκής για να ερμηνεύσει σωστά τόσο την ενέργεια συνδέσεως D_e , όσο και λοιπά μεγέθη όπως την απόσταση ισορροπίας r_e και τις αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$ συχνότητες δονήσεως. Έτσι προχωρήσαμε σε αύξηση του ενεργού χώρου CASSCF με προσθήκη σε αυτόν τεσσάρων τροχιακών $(3s+3p)_F$. Με την αύξηση του ενεργού χώρου οι απεικονίσεις αυξήθηκαν στις 978 για την $X^1\Sigma^+$ κατάσταση από 8. Οι δε απεικονίσεις στο μεγαλύτερο σύνολο βάσεως από 12.5×10^6 αυξήθηκαν στις 834×10^6 και μέσω της εσωτερικής συμπτώξεως μειώθηκαν στις 9.8×10^6 , όταν για τον μικρό ενεργό χώρο οι συνεπτυγμένες συναρτήσεις ήταν 1.1×10^6 . Η αύξηση του ενεργού χώρου κατά τον υπολογισμό της καταστάσεως $\alpha^3\Pi$, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των απεικονίσεων στον ενεργό χώρο (CSF configurations) από 8 σε 1347, με το ανάλογο τίμημα σε υπολογιστικό χρόνο. Στο μεγαλύτερο επίπεδο υπολογισμού MRCI/A6Z+d η κυματοσυνάρτηση περιείχε 1.6×10^9 απεικονίσεις οι οποίες έπειτα από την εφαρμογή εσωτερικής συμπτώξεως (icMRCI) ελαττώθηκαν στις 17.9×10^6 .

Εν συνεχεία πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί, οι οποίοι εμπεριείχαν την επίδραση των εσωτερικών ηλεκτρονίων για αυξανόμενη ποιότητα συνόλου βάσεως από το AQZ+d στο A6Z+d, καθώς επίσης και υπολογισμοί οι οποίοι εμπεριείχαν σχετικιστική διόρθωση δευτέρας τάξεως μέσω της μεθόδου Douglas-Kroll-Hess.

Επί προσθέτως ελήφθη υπόψιν η ενεργειακή διόρθωση κατά Davidson, μέσω της οποίας ελαττώνεται το σφάλμα που εμφανίζεται μεταξύ του αποτελέσματος υπολογισμού με τα άτομα σε άπειρη απόσταση και του αποτελέσματος το οποίο εμφανίζουν τα άτομα μόνα τους (size non extensivity).

Μια επιπλέον μέθοδος η οποία χρησιμοποιήθηκε είναι η coupled-cluster, (όπου ήταν εφικτό), για αυξανόμενη ποιότητα συνόλου βάσεως από το AQZ+d στο A6Z+d.

Πλήρεις καμπύλες δυναμικής ενεργείας κατασκευάστηκαν σε όλα τα επίπεδα των ανωτέρω υπολογισμών και οι φασματοσκοπικές σταθερές υπολογίστηκαν μέσω της αναλύσεως Dunham με την προσαρμογή των ιδίων σημείων κάθε ενεργειακής καμπύλης ως τα 19 Bohr. Τέλος οι υπολογισμοί διεξήχθησαν με το πρόγραμμα MOLPRO.⁴

Πίνακας 7. Τα σύνολα βάσεως συνεπούς συσχετίσεως τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς. Σε παρένθεση αναφέρεται το πρωτογενές και σε αγκύλες το συνεπτυγμένο σύνολο.

Σύνολο βάσεως	Σχήμα συμπτώξεως CI	Σχήμα συμπτώξεως F	Αριθμός συναρτήσεων
aug-cc- pV(Q+d)Z	(17s,12p,5d,3f,2g)→ [7s,6p,5d,3f,2g]	(13s,7p,4d,3f,2g)→ [6s,5p,4d,3f,2g]	(210) → [169]
aug-cc- pV(5+d)Z	(21s,13p,6d,4f,3g,2h)→ [8s,7p,6d,4f,3g,2h]	(15s,9p,5d,4f,3g,2h)→ [7s,6p,5d,4f,3g,2h]	(313) → [263]
aug-cc- pV(6+d)Z	(22s,15p,7d,5f,4g,3h,2i)→ [9s,8p,7d,5f,4g,3h,2i]	(17s,11p,6d,5f,4g,3h,2i)→ [8s,7p,6d,5f,4g,3h,2i]	(442) → [387]
aug-cc- pwCVQZ	(20s,15p,7d,5f,3g)→ [10s,9p,7d,5f,3g]		(255) → [214]
aug-cc- pwCV5Z	(21s,13p,9d,7f,5g,3h)→ [12s,11p,9d,7f,5g,3h]		(378) → [344]
aug-cc-pVQZ- DK	(17s,12p,4d,3f,2g)→ [7s,6p,4d,3f,2g]	(13s,7p,4d,3f,2g)→ [6s,5p,4d,3f,2g]	(205) → [164]
aug-cc-pV5Z- DK	(21s,13p,5d,4f,3g,2h)→ [8s,7p,5d,4f,3g,2h]	(15s,9p,5d,4f,3g,2h)→ [7s,6p,5d,4f,3g,2h]	(306) → [258]

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3. Τα άτομα Cl και F

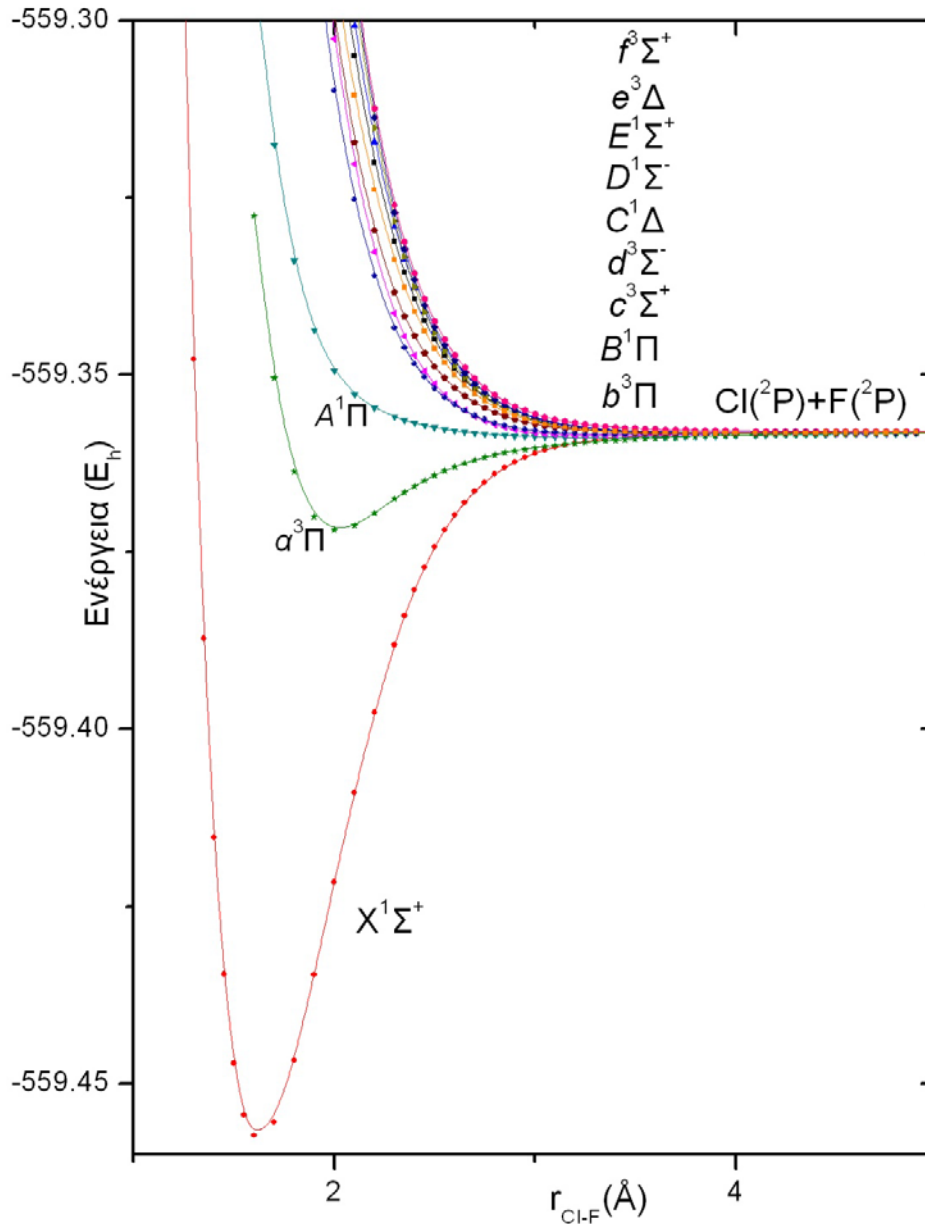
Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα υπολογισμών επί της θεμελιώδους 2P καταστάσεως του Cl σε διάφορα επίπεδα θεωρίας και με σειρά συνόλων βάσεως τετραπλής, πενταπλής και εξαπλής ποιότητας. Ομοίως παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών της θεμελιώδους 2P καταστάσεως του F τόσο για τον μικρό ενεργό χώρο όσο και για τον επαυξημένο με τα τέσσερα επιπλέον εικονικά τροχιακά ($3s + 3p$)_F

Πίνακας 8. Αποτελέσματα ατόμων. Απόλυτες ενέργειες $-E(E_h)$

Μέθοδος	Cl (2P)	F(2P)	Cl(1S)	Cl ⁺ (3P)	F(2P) (L)	Cl ⁺ (1D)	Cl ⁺ (1S)	F (1S)
MRCI								
4z		99.6421	459.804870	459.211162		459.159675	459.087009	99.772776
5z	459.68437	99.65048	459.810592	459.214861	99.65848	459.163754	459.091338	99.781945
6z	459.68669	99.6533	459.813270	459.216659	99.66135	459.165726	459.093449	99.785145
MRCI+Q								
4z		99.65115	459.824230	459.221567		459.172268	459.096737	99.776783
5z	459.69932	99.65973	459.830279	459.225414	99.66152	459.176532	459.101237	99.786139
6z	459.70172	99.66261	459.833080	459.227274	99.66443	459.17858	459.10342	99.789408
RCCSD(T)								
4z	459.69448	99.65272	459.828390	459.22157				99.777073
5z	459.70049	99.66147	459.834834	459.22516	99.66138			99.786562
6z	459.70335	99.66442	459.837830	459.22762				99.789891
MRCI+ DKH2								
4z		99.729343	461.214097	460.6215316		460.569896	460.496761	99.859675
5z	461.09467	99.737812	461.220323	460.6257674	99.74582	460.574567	460.511566	99.868929
6z	461.09699	99.740632	461.223001	460.6275654	99.74582	460.576538	460.513677	99.872130
MRCI+ DKH2+Q								
4z		99.738402	461.233187	460.6316617		460.582128	460.506143	99.863687
5z	461.10949	99.747068	461.239913	460.6361951	99.74886	460.587181	460.511566	99.873128
6z	461.11189	99.749948	461.242714	460.6380551	99.74869	460.589229	460.513748	99.876398
RCCSD(T)+DKH2								
4z	461.10813	99.74003	461.23729	460.63166				99.863978
5z	461.11442	99.74888	461.24445	460.63642	99.74872			99.873554
6z	461.11728	99.75183	461.24801	460.63888				99.876883
C-RCCSD(T)								
4z	460.02131	99.66147	460.1541	459.54652				99.777073
5z	460.04613	99.66442	460.17995	459.57002	99.66138			99.786562
6z	460.04899	99.66737	460.18351	459.57248				99.789891

4. Οι καταστάσεις του CIF.

Στο Σχήμα 6 παρουσιάζονται οι καμπύλες δυναμικής ενέργειας της θεμελιώδους καταστάσεως $X^1\Sigma^+$, της πρώτης πρώτης διηγεμένης $a^3\Pi$ της πρώτης Van der Waals $A^1\Pi$ και επιπλέον 9 απωστικών καταστάσεων. Όλες οι καταστάσεις προέρχονται από τα αδιαβατικά άτομα $Cl(^2P) + F(^2P)$.



Σχήμα 6. Καμπύλες δυναμικής ενέργειας στο επίπεδο MRCI+Q/ aug-cc-pV(5+d)Z/Cl aug-cc-pV5Z/F

5. Η ελκτική κατάσταση $X^1\Sigma^+$ του ClF.

Στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται η καμπύλη δυναμικής ενεργείας της θεμελιώδους καταστάσεως $X^1\Sigma^+$ του μορίου ClF στο επίπεδο MRCI+Q/ A5Z+d, η οποία προκύπτει από την αλληλεπίδραση της $M_L = 0$ συνιστώσας του Cl (2P) με την $M_L = 0$ συνιστώσα του F (2P). Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της εκτεταμένης μελέτης η οποία έγινε για αυτή τη κατάσταση, με οκτώ διαφορετικά σύνολα βάσεως. Τα μεγέθη τα οποία υπολογίσθηκαν σε όλα τα σύνολα βάσεως είναι: οι ολικές ενέργειες E , ενέργειες διασπάσεως D_e , μήκη δεσμών r_e , αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$ συχνότητες δόνησης, καθώς και ανώτερες αναρμονικότητες $\omega_e y_e$, $\omega_e z_e$, σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης a_e και διπολικές ροπές ως αναμενόμενες τιμές ($\langle \mu \rangle$), και με την μέθοδο του πεπερασμένου πεδίου (μ_{FF}).

Παρατηρούμε ότι τα μεγέθη τα οποία υπολογίσθηκαν δίχως τα μη κατειλημμένα τροχιακά $(3s+3p)_F$ για τις διάφορες μεθόδους συγκλίνουν επαρκώς κατά την μετάβαση από σύνολο βάσεως τετραπλής ποιότητας σε πενταπλή, και από πενταπλής ποιότητας σε εξαπλή. Η εξαχθείσα τιμή $D_e=61.04$ kcal/mol στο MRCI+Q/6z συμπίπτει με την πειραματική τιμή $D_e=61.47$ kcal/mol για τα προϊόντα $Cl\left(^2P_{3/2}\right) + F\left(^2P_{1/2}\right)$. Το μήκος δεσμού r_e υπολογίστηκε 1.6309 Å όταν η πειραματική τιμή είναι 1.628 Å. Η φασματοσκοπική σταθερά ω_e προσδιορίστηκε 790.1 cm^{-1} όταν η πειραματική τιμή είναι 783.2 cm^{-1} και η ανωτέρω αναρμονικότητα $\omega_e x_e$ υπολογίστηκε 5.65 cm^{-1} όταν η πειραματική τιμή είναι 4.8 cm^{-1} . Για το ίδιο επίπεδο υπολογισμού υπολογίστηκε και η διπολική ροπή με την μέθοδο πεπερασμένου πεδίου $\mu_{FF}=0.855$ D πλησιάζοντας κατά πολύ την πειραματική τιμή 0.8881 D. Σε αυτό το σημείο άξιο αναφοράς είναι και το σφάλμα υπερθέσεως συνόλου βάσεως το οποίο με την διόρθωση Davidson λαμβάνει την τιμή 0.293 kcal/mol για το A5Z+d και με αύξηση της ποιότητας του συνόλου βάσεως από A5Z+d σε A6Z+d και την προσθήκη της διόρθωσης Davidson ελαττώνεται σε 0.135 kcal/mol.

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών κρίνονται ακριβή και επαρκή για να περιγράψουν την θεμελιώδη κατάσταση $X^1\Sigma^+$ πράγμα το οποίο εκ πρώτης όψεως δεν δικαιολογεί την αύξηση του ενεργού χώρου CASSCF με την προσθήκη των τεσσάρων τροχιακών $(3s+3p)_F$. Παρόλα αυτά στον Πίνακα 10 παρατίθενται και τα αποτελέσματα των υπολογισμών για διάφορες μεθόδους που πραγματοποιήθηκαν με την προσθήκη των τεσσάρων τροχιακών $(3s + 3p)_F$ προς σύγκριση με αυτά των υπολογισμών που είχαν τον μικρό ενεργό χώρο, και περαιτέρω σχολιασμό. Με την μέθοδο MRCI+Q/ A6Z+d η διαφορά στην ενέργεια που εμφανίζεται από τον μικρό στον επαυξημένο χώρο είναι 7mE_h. Παρατηρούμε ότι οι τιμές των μεγεθών που υπολογίσθηκαν συγκλίνουν εξίσου

ικανοποιητικά με τον μικρό ενεργό χώρο. Παρόλα αυτά δεν ήταν αυτός ο πραγματικός λόγος που χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερος ενεργός χώρος όπως θα δούμε και παρακάτω.

Η κύρια απεικόνιση ($C_0=0.94$) στην ισορροπία με την μέθοδο αλληλεπίδρασης απεικονίσεων είναι:

$$|X^1\Sigma^+\rangle \approx 0.94 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2\rangle - 0.11 |1\sigma^2 2\sigma^2 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2\rangle$$

Από τα φυσικά (Natural) τροχιακά (MRCI) λαμβάνουμε τους ακόλουθους γραμμικούς συνδυασμούς ατομικών τροχιακών

$$1\sigma \approx (0.95)2s^F + (0.21)3s^{Cl}$$

$$2\sigma \approx (0.97)3s^{Cl} + (0.28)2s^F$$

$$3\sigma \approx (0.75)2p_z^F - (0.59)3p_z^{Cl} + (0.17)3s^{Cl}$$

Παρατηρούμε ότι τα 1σ και 2σ αποτελούνται αμιγώς τροχιακά $2s^F$ και $3s^{Cl}$ αντίστοιχα. Ενώ το 3σ παριστάνει τον δεσμό ο οποίος σχηματίζεται από τα ατομικά τροχιακά $2p_z^F$ και $3p_z^{Cl}$.

Από την ανάλυση Mulliken στο επίπεδο υπολογισμού A5Z+d προκύπτουν οι ατομικοί πληθυσμοί στο άπειρο και στην ισορροπία:

Ισορροπία: $3s^{1.92} 3p_z^{0.70} 3p_x^{1.95} 3p_y^{1.95} /_{Cl} 2s^{1.97} 2p_z^{1.33} 2p_x^{1.94} 2p_y^{1.94} /_F$

Άπειρο: $3s^{1.98} 3p_z^{1.00} 3p_x^{1.97} 3p_y^{1.97} /_{Cl} 2s^{1.99} 2p_z^{1.00} 2p_x^{1.99} 2p_y^{1.99} /_F$

Παρατηρείται μια συνολική μεταφορά φορτίου $0.25e^-$ από το Cl στο F. Πιο συγκεκριμένα το F παραχωρεί $0.66e^-$ μέσω του σ-σκελετού ενώ λαμβάνει $0.9e^-$ μέσω του π-σκελετού. Συνεπώς το μόριο ClF στην θεμελιώδη $X^1\Sigma^+$ κατάσταση παρουσιάζει μια πολικότητα $Cl^{+0.25}F^{-0.25}$.

Πίνακας 9. Ολικές ενέργειες E (E_h), μήκος δεσμού (\AA), ενέργειες διασπάσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e X_e$, $\omega_e Y_e$, και $\omega_e Z_e$ (cm^{-1}) συχνότητες δονήσεως, σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης α_e (cm^{-1}) και διπολικές ροπές ως αναμενόμενες τιμές ($\langle \mu \rangle$), και με την μέθοδο του πεπερασμένου πεδίου (μ_{FF})(D), φορτίο του Cl και σφάλμα υπερθέσεως συνόλου βάσεως (kcal/mol) για την θεμελιώδη $X^1\Sigma^+$ κατάσταση του ClF στον μικρό ενεργό χώρο.

Μέθοδος	-E	r_e	D_e	ω_e	$\omega_e X_e$	$\omega_e Y_e$	$\omega_e Z_e$	α_e	$\langle \mu \rangle / \mu_{FF}$	q_{Cl}
MRCI										
4z	559.393256	1.6314	58.00	783.2	5.938	0.177	-0.020	0.00459	0.814/0.859	
5z	559.406996	1.6285	58.54	786.5	5.988	0.186	-0.021	0.00463	0.806/0.85	
6z	559.412334	1.6274	58.76	787.8	5.942	0.176	-0.020	0.00464	0.804/0.849	0.203
MRCI+Q										
4z	559.436567	1.6347	60.20	785.3	5.656	0.186	-0.021	0.00446	/0.862	
5z	559.451069	1.6317	60.80	788.7	5.662	0.181	-0.020	0.00445	/0.861	
6z	559.456675	1.6306	61.04	790.1	5.653	0.181	-0.020	0.00445	/0.855	
ACPF										
4z	559.435234	1.6354	60.60	783.9	5.683	0.212	-0.024	0.00446	0.817/0.861	
5z	559.449806	1.6324	61.21	787.2	5.643	0.194	-0.021	0.00444	0.808/0.853	
6z	559.455453	1.6314	61.45	788.5	5.595	0.181	-0.020	0.00443	0.806/0.849	0.20
CC										
4z	559.446372	1.6326	62.23	786.2	5.529	0.185	-0.020	0.00432	/0.887	
5z	559.461646	1.6296	62.55	789.3	5.490	0.168	-0.018	0.00433	/0.877	
6z	559.467591	1.6285	62.64	790.7	5.545	0.184	-0.019	0.00433	/0.874	0.27
MRCI+DKH2										
4z	560.907932	1.6302	58.24	782.0	5.813	0.169	-0.019	0.00456	0.82/0.905	
5z	560.926007	1.6252	59.16	784.0	5.725	0.167	-0.019	0.00465	0.814/0.899	
6z	560.931345	1.6241	59.37	785.3	5.694	0.163	-0.018	0.00462		
MRCI +DKH2+Q										
4z	560.938599	1.6336	60.43	784.2	5.553	0.184	-0.021	0.00441	/0.864	
5z	560.955091	1.6287	61.36	785.8	5.407	0.169	-0.019	0.00449	/0.859	
6z	560.960698	1.6276	61.60	787.1	5.362	0.160	-0.018	0.00446		
ACPF+DKH2										
4z	560.929638	1.6342	60.83	782.7	5.541	0.197	-0.022	0.00440	0.65/0.9	
5z	560.945710	1.6295	61.75	784.2	5.366	0.174	-0.020	0.00447	0.626/0.884	
6z	560.951358	1.6284	61.99	785.5	5.330	0.162	-0.018	0.00443		
CC+DKH2										
4z	560.944943	1.6377	60.73	782.8	5.562	0.194	-0.022	0.00433	/0.914	
5z	560.961949	1.6315	61.90	787.5	5.499	0.177	-0.019	0.00430	/0.893	
6z	560.967891	1.6304	61.99	788.7	5.521	0.184	-0.020	0.00428		
C-MRCI										
4z	559.685908	1.6264	57.12	785.5	5.349	-0.038	0.001	0.00466	0.784/0.856	
5z	559.717241	1.6238	57.48	788.6	6.022	0.159	-0.018	0.00467	0.777/0.849	
6z	559.720280	1.6229	57.71	789.3	5.413	-0.014	-0.001	0.00468	0.777/0.848	

Πίνακας 9 συνέχεια

C-MRCI+Q

4z	559.751428	1.6298	59.51	789.0	5.043	-0.027	0.000	0.00448	/0.858
5z	559.784509	1.6271	59.96	792.3	5.692	0.166	-0.018	0.00446	/0.856
6z	559.787682	1.6262	60.21	792.9	5.031	-0.029	0.000	0.00446	/0.858

C-ACPF

4z	559.758207	1.6323	60.65	785.9	4.930	-0.016	-0.001	0.00438	0.817/0.861
5z	559.791766	1.6297	60.65	789.1	5.577	0.183	-0.020	0.00440	0.782/0.848
6z	559.794980	1.6288	60.90	789.7	4.864	-0.031	0.001	0.00439	0.781/0.848

C-CC

4z	559.772297	1.6298	61.67	788.2	5.526	0.176	-0.019	0.00434	/0.879
5z	559.806822	1.6272	62.26	790.5	5.422	0.151	-0.016	0.00431	/0.871
6z	559.810161	1.6263	62.51	791.9	5.455	0.158	-0.017	0.00434	/0.871

Πειραμ.

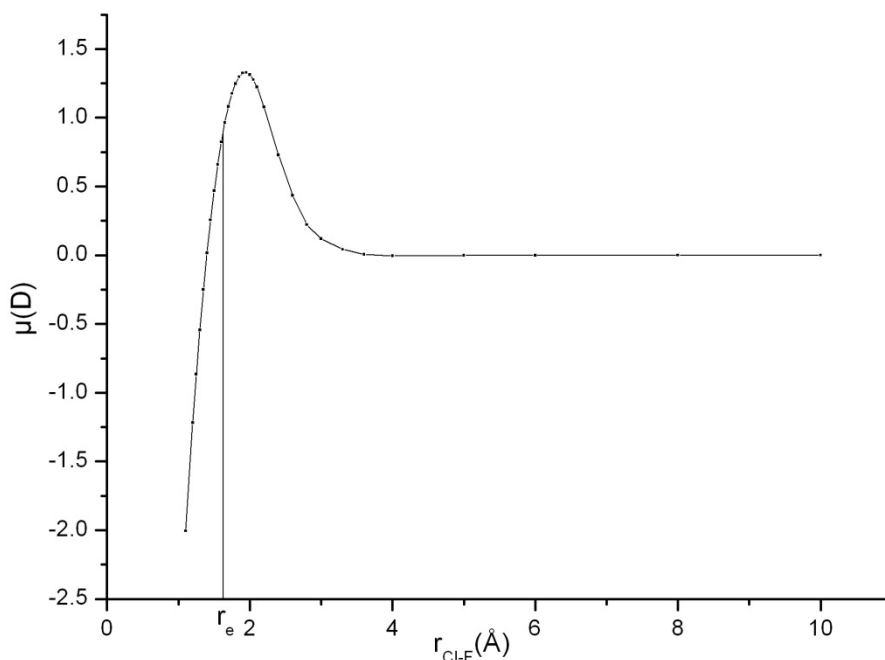
		1.628	61.47	783.2	4.8	-0.03			0.8881
--	--	-------	-------	-------	-----	-------	--	--	--------

Πίνακας 10. Ολικές ενέργειες E (E_h), μήκος δεσμού (\AA), ενέργειες διασπάσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, και $\omega_e z_e$ (cm^{-1}) συχνότητες δονήσεως, σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης α_e (cm^{-1}), διπολικές ροπές ως αναμενόμενες τιμές ($\langle \mu \rangle$), και με την μέθοδο του πεπερασμένου πεδίου (μ_{FF})(Debye), φορτίο του Cl και σφάλμα υπερθέσεως συνόλου βάσεως (kcal/mol) για την θεμελιώδη $X^1\Sigma^+$ κατάσταση του ClF στον μεγάλο (L) ενεργό χώρο.

Μέθοδος	-E	r_e	D_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\omega_e z_e$	α_e	$\langle \mu \rangle / \mu_{FF}$	q_{Cl}	BSSE
MRCI											
4z	559.412093	1.6291	60.32	783.9	-7.464	-4.37	0.582	0.00377			
5z	559.428846	1.6245	62.35	795.4	6.441	0.204	-0.015	0.00465	0.895/0.888	0.25	0.288
6z	559.434279	1.6234	62.83	797.0	6.534	0.221	-0.017	0.00464	0.893/0.897		0.134
MRCI+Q											
4z	559.443134	1.6351	61.3	792.9	9.514	1.98	-0.274	0.00494			
5z	559.458061	1.6279	62.79	788.2	5.707	0.095	-0.007	0.00456	/0.879		0.293
6z	559.463752	1.6269	62.99	789.6	5.679	0.088	-0.008	0.0046	/0.871		0.135
MRCI+DKH2											
4z	560.907932	1.6320	59.67	793.7	6.41	0.105	-0.008	0.0047			
5z	560.926007	1.6264	62.01	792.2	6.186	0.174	-0.013	0.00461	0.911/0.911		0.296
6z	560.931437	1.6247	62.49	793.9	6.702	0.342	-0.029	0.00465			
MRCI+Q+DKH2											
4z	560.938599	1.6374	60.54	783.0	5.134	0.007	-0.002	0.00433			
5z	560.955091	1.6298	62.36	785.4	5.529	0.08	-0.006	0.00458	/0.892		0.303
6z	560.960777	1.6282	62.66	786.9	5.889	0.198	-0.018	0.00455			
C-MRCI											
4z	559.707761	1.6257	62.11	792.9	4.841	-0.044	0.001	0.00436	0.861/0.789		
5z	559.739500	1.6232	62.38	795.2	4.757	-0.053	0.001	0.0044	0.853/0.833		
6z	559.744939	1.6222	62.63	796.5	4.772	-0.049	0.001	0.00441			
C-MRCI+Q											
4z	559.761123	1.6306	62.73	786.0	5.012	0.019	-0.005	0.00435	/0.874		
5z	559.794509	1.6281	63.01	788.9	5.187	0.059	-0.008	0.00435	/0.865		
6z	559.800205	1.6271	63.28	790.2	5.175	0.057	-0.0076	0.004379			
CC											
5z	559.461651	1.6299	62.22	788.8	4.960	0.011	-0.003	0.00435	/0.875		
6z	559.467596	1.6289	62.49	789.2	4.556	-0.056	0.0005	0.00432	/0.876		
C-CC											
5z	559.806801	1.6277	62.25	789.8	4.848	-0.015	-0.0005	0.00431	/0.872		
6z	559.812393	1.6277	62.45	789.0	5.533	0.234	-0.026	0.00433			
CC+DKH2											
5z	560.958661	1.6316	61.91	786.9	4.915	0.002	-0.002	0.00434	/0.893		
6z	560.964608	1.6303	61.95	786.2	3.147	-0.511	0.0463	0.00432			
Πειραμ.		1.628	61.47	783.2	4.8	-0.03			0.8881		

6. Διπολική Ροπή της θεμελιώδους $X^1\Sigma^+$

Άξιο μελέτης για το παρόν σύστημα είναι το μέγεθος της διπολικής ροπής καθώς και τα δύο άτομα εμφανίζουν μεγάλη ηλεκτραρνητικότητα. Οι τιμές της διπολικής ροπής του ClF για την κατάσταση $X^1\Sigma^+$ αναγράφονται στους Πίνακες 9 και 10 . Στο Σχήμα 7 παρουσιάζεται η διπολική ροπή συναρτήσει της διαπυρηνικής αποστάσεως για την θεμελιώδη κατάσταση $X^1\Sigma^+$.



Σχήμα 7. Μεταβολή της διπολικής ροπής $\langle\mu\rangle$ της καταστάσεως $X^1\Sigma^+$ του ClF συναρτήσει του μήκους δεσμού στο επίπεδο MRCI/A5z+d.

Το μέτρο της διπολικής ροπής δεν δύναται να περιγραφεί μέσω του κλασσικού προτύπου $\langle\mu\rangle = \sum_i^N q_i r_i$ το οποίο ισχύει για σημειακά φορτία. Παρατηρείται στο Σχήμα 7 ότι η διπολική ροπή μεγιστοποιείται ομαλά πέραν του σημείου ισορροπίας σε απόσταση (~ 2 Å) στην οποία και λαμβάνει την μέγιστη τιμή της, και στην συνέχεια ελαχιστοποιείται έως ότου μηδενιστεί για ενδο-ατομική απόσταση μεγαλύτερη των 4 Å.

7. Η ελκτική κατάσταση $\alpha^3\Pi$ του ClF

Στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται και η καμπύλη δυναμικής ενεργείας της πρώτης διηγερμένης καταστάσεως $\alpha^3\Pi$ του μορίου ClF στο επίπεδο MRCI+Q/A5z+d, η οποία προκύπτει από την αλληλεπίδραση της συνιστώσας $M_L = 0$ του $Cl(^2P)$ με την συνιστώσα $M_L = \pm 1$ του $F(^2P)$. Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της μελέτης η οποία έγινε σε αυτή τη κατάσταση, σε οκτώ διαφορετικά σύνολα βάσεως. Τα μεγέθη τα οποία υπολογίσθηκαν σε όλα τα σύνολα βάσεως είναι: οι ολικές ενέργειες E , ενέργειες διαστάσεως D_e , μήκη δεσμών r_e , αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$ συχνότητες δονήσεως, καθώς και ανώτερες αναρμονικότητες $\omega_e y_e$ και $\omega_e z_e$, σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης a_e , διπολικές ροπές ως αναμενόμενες τιμές ($\langle \mu \rangle$) και με την μέθοδο του πεπερασμένου πεδίου (μ_{FF}) καθώς επίσης και η ενέργεια διεγέρσεως T_e . Στα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία παρατίθενται στον Πίνακα 11 προς σύγκριση δεν έχει συμπεριληφθεί η σύζευξη S.O.

Παρατηρούμε ότι τα μεγέθη τα οποία υπολογίσθηκαν, δίχως την προσθήκη των τροχιακών $(3s + 3p)_F$, για τις διάφορες μεθόδους δεν συγκλίνουν ορθώς αυξανόμενης της ποιότητας του συνόλου βάσεως. Μεγέθη όπως τα μήκη δεσμών r_e , οι αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$ συχνότητες δονήσεως, οι ενέργειες διαστάσεως D_e και οι ενέργειες διεγέρσεως T_e δεν συγκλίνουν επαρκώς και σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις δείχνουν να απομακρύνονται από τις πειραματικές τιμές του Πίνακα 2. Έτσι χρησιμοποιήθηκε ο μεγαλύτερος ενεργός χώρος CASSCF με σκοπό να οδηγηθούμε σε ακριβέστερα αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών που πραγματοποιήθηκαν με τον μεγαλύτερο ενεργό χώρο παρατίθενται στον Πίνακα 12. Στα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία παρατίθενται στον Πίνακα 12 προς σύγκριση δεν έχει συμπεριληφθεί η σύζευξη S.O.

Τα μεγέθη τα οποία υπολογίσθηκαν για τις διάφορες μεθόδους συγκλίνουν επαρκώς προς την σωστή κατεύθυνση συγκρινόμενα με τις πειραματικές τιμές. Το μήκος δεσμού σταθεροποιείται στα (2.00 ± 0.03) Å και συμπίπτει με την πειραματική τιμή¹⁶ 2.031 Å. Η ενέργεια διαστάσεως D_e συγκλίνει στις 8.67 kcal/mol συμφωνώντας με την πειραματική μέτρηση¹⁶ 8.80 kcal/mol. Η αρμονική συχνότητα ω_e συγκλίνει στους 366.1 cm^{-1} όταν η πειραματική τιμή¹⁶ είναι 363.1 cm^{-1} . Εάν λάβουμε υπόψιν και την σύζευξη στροφορμών η $\alpha^3\Pi$ κατάσταση χωρίζεται σε τρεις συνιστώσες. Χαμηλότερα ενεργειακά βρίσκεται η $\alpha^3\Pi_2$ συνιστώσα με ενέργεια διεγέρσεως $T_e = 18257 \text{ cm}^{-1}$, ενέργεια συνδέσεως $D_e = 9.29 \text{ kcal/mol}$, μήκος δεσμού $r_e = 2.0245 \text{ Å}$ και φασματοσκοπικές σταθερές $\omega_e = 363.53 \text{ cm}^{-1}$ και $\omega_e x_e = 8.3 \text{ cm}^{-1}$. Υπολογιστικώς η ενέργεια διεγέρσεως T_e προσδιορίστηκε 18628.3 cm^{-1} , η ενέργεια συνδέσεως $D_e = 9.13 \text{ kcal/mol}$, το μήκος

δεσμού $r_e=2.0221 \text{ \AA}$ και οι φασματοσκοπικές σταθερές $\omega_e=374.3 \text{ cm}^{-1}$ και $\omega_e x_e=7.85 \text{ cm}^{-1}$.

Έπεται ενεργειακώς η $\alpha^3\Pi_1$ συνιστώσα με ενέργεια διεγέρσεως (πειραματικώς) θεωρητικώς ($T_e = 18511.6 \text{ cm}^{-1}$) $T_e = 18888.6 \text{ cm}^{-1}$, ενέργεια συνδέσεως ($D_e=8.54 \text{ kcal/mol}$) $D_e=8.76 \text{ kcal/mol}$, μήκος δεσμού ($r_e=2.0247 \text{ \AA}$) $r_e=2.0233 \text{ \AA}$ και φασματοσκοπικές σταθερές ($\omega_e=361.23 \text{ cm}^{-1}$) $\omega_e=374.98 \text{ cm}^{-1}$ και ($\omega_e x_e=7.74 \text{ cm}^{-1}$) $\omega_e x_e=7.99 \text{ cm}^{-1}$.

Η $\alpha^3\Pi_0$ ευρίσκεται υψηλότερα με (πειραματική) θεωρητική ενέργεια διεγέρσεως ($T_e = 18825.3 \text{ cm}^{-1}$) $T_e = 19148.8 \text{ cm}^{-1}$, ενέργεια συνδέσεως ($D_e=8.80 \text{ kcal/mol}$) $D_e=8.40 \text{ kcal/mol}$, μήκος δεσμού ($r_e=2.0221 \text{ \AA}$) $r_e=2.0245 \text{ \AA}$ και φασματοσκοπικές σταθερές ($\omega_e=362.578 \text{ cm}^{-1}$) $\omega_e=375.12 \text{ cm}^{-1}$ και ($\omega_e x_e=8.227 \text{ cm}^{-1}$) $\omega_e x_e=8.221 \text{ cm}^{-1}$.

Τα ανωτέρω αποτελέσματα συνηγορούν στο ότι η επιλογή της αύξησης του ενεργού χώρου CASSCF με την προσθήκη των τεσσάρων τροχιακών $(3s+3p)_F$ ήταν ορθή. Σε αυτό το σημείο άξιο αναφοράς είναι και το σφάλμα υπερθέσεως συνόλου βάσεως για την $\alpha^3\Pi$ κατάσταση το οποίο στο επίπεδο MRCI/A6z+d επίπεδο λαμβάνει την τιμή 0.1322 kcal/mol , και με την προσθήκη της διορθώσεως Davidson προσδιορίζεται στις 0.1341 kcal/mol .

Η κύρια απεικόνιση ($C_0=0.79$) στην ισορροπία με την μέθοδο αλληλεπίδρασης απεικονίσεων είναι:

$$|{}^3\Pi\rangle \approx 0.79 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2\rangle - 0.32 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2\rangle + 0.35 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2\rangle$$

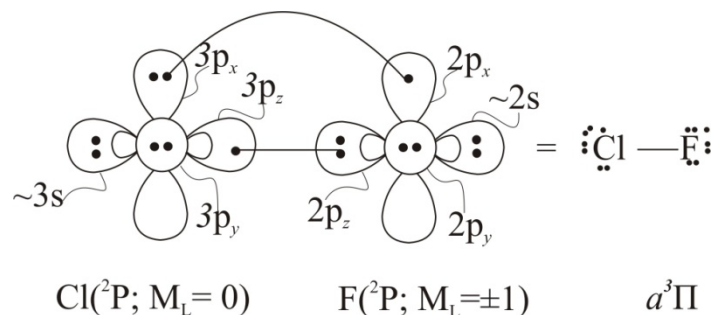
Από τα φυσικά τροχιακά (MRCI) προκύπτουν οι ακόλουθοι γραμμικοί συνδυασμοί ατομικών τροχιακών:

$$1\sigma \approx (0.98)2s^F + (0.12)3s^{Cl}$$

$$2\sigma \approx (0.99)3s^{Cl} - (0.17)2s^F$$

$$3\sigma \approx (0.71)2p_z^F - (0.62)3p_z^{Cl}$$

Παρατηρούμε ότι το 1σ εξαρτάται εξ ολοκλήρου από το το ατομικό τροχιακό $2s^F$ και το 2σ εξαρτάται αμιγώς από το $3s^{Cl}$. Ενώ ο δεσμός ο οποίος αναπαρίσταται από το 3σ σχηματίζεται από τα $2p_z^F$ και $3p_z^{Cl}$ ατομικά τροχιακά.



Σχήμα 8. Διάγραμμα nbL για την κατάσταση $a^3\Pi$ του ClF.

Από την ανάλυση Mulliken στο A5Z+d επίπεδο υπολογισμού προκύπτουν οι ατομικοί πληθυσμοί στο άπειρο και στην ισορροπία.

Ισορροπία: $3s^{1.97} 3p_z^{1.50} 3p_x^{1.23} 3p_y^{1.97} /_{\text{Cl}} 2s^{1.98} 2p_z^{1.46} 2p_x^{1.73} 2p_y^{1.98} /_{\text{F}}$

Άπειρο: $3s^{1.98} 3p_z^{1.03} 3p_x^{1.94} 3p_y^{1.97} /_{\text{Cl}} 2s^{1.98} 2p_z^{1.96} 2p_x^{1.03} 2p_y^{1.99} /_{\text{F}}$

Παρατηρείται συνολική μεταφορά φορτίου $0.2e^-$ από το Cl στο F. Πιο συγκεκριμένα το F παραχωρεί $0.51e^-$ μέσω του σ-σκελετού ενώ κερδίζει $0.7e^-$ μέσω του π-σκελετού. Άρα το μόριο ClF στην πρώτη διηγερμένη κατάσταση παρουσιάζει την πολικότητα $\text{Cl}^{+0.2}\text{F}^{-0.2}$.

Πίνακας 11. Ολικές ενέργειες E (E_h), μήκος δεσμού (\AA), ενέργειες διασπάσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, και $\omega_e z_e$ (cm^{-1}) συχνότητες δονήσεως, σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης α_e (cm^{-1}), διπολικές ροπές ως αναμενόμενες τιμές ($\langle \mu \rangle$), και με την μέθοδο του πεπερασμένου πεδίου (μ_{FF}) και οι ενέργειες διεγέρσεως T_e (cm^{-1}) της πρώτης διεγερμένης $a^3\Pi$ καταστάσεως του ClF στον μικρό ενεργό χώρο.

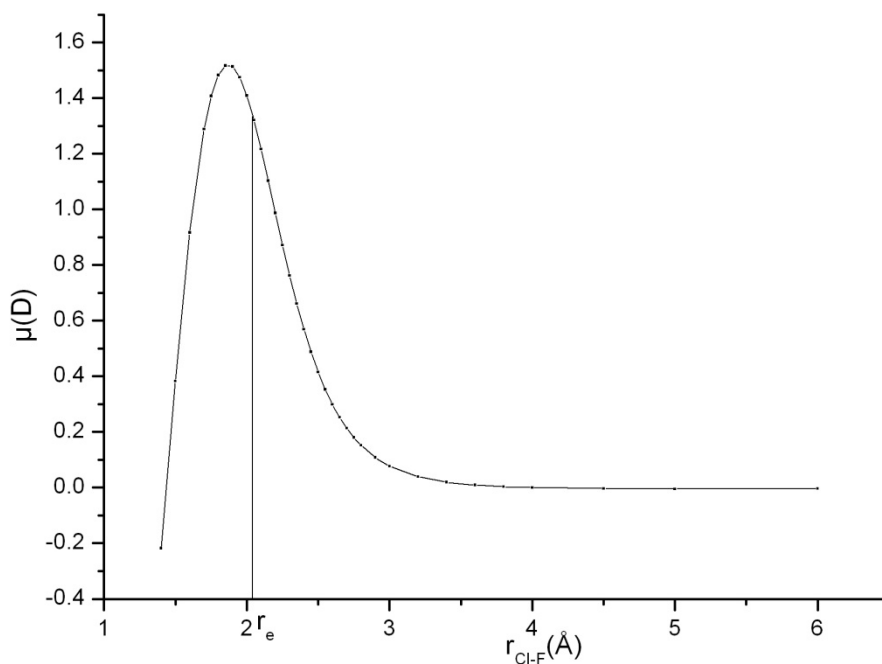
Μέθοδοι	-E	r_e	D_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\omega_e z_e$	α_e	$\langle \mu \rangle / \mu_{ff}$	T_e
MRCI										
4z	559.303674	2.2843	1.80	134.0	18.63	2.89	-0.231	0.017	0.506/0.435	19661.1
5z	559.316137	2.2819	1.79	142.0	23.73	4.31	-0.366	0.018	0.507/0.435	19941.2
6z	559.321504	2.2803	1.78	136.3	19.29	2.89	-0.215	0.017	0.233/0.419	19934.9
MRCI+Q										
4z	559.347344	2.0878	4.17	249.3	15.88	0.77	-0.067	0.015	/1.013	19582.2
5z	559.360405	2.0863	4.19	254.6	19.32	1.94	-0.194	0.015	/1.004	19898.5
6z	559.366122	2.0845	4.29	250.7	16.09	0.93	-0.089	0.015	/1.108	19874.1
ACPF										
4z	559.344862	2.0958	3.62	236.5	16.09	0.83	-0.069	0.016	0.487/0.991	19834.4
5z	559.357997	2.0937	3.66	239.9	16.68	0.98	-0.082	0.016	0.479/0.978	20149.6
6z	559.364663	2.0771	4.23	228.8	0.07	-5.32	0.750	0.012		19926.2
MRCI+DKH2										
4z	560.804054	2.2846	1.82	136.9	19.22	2.93	-0.229	0.017	0.291/0.463	27177
5z	560.817576	2.2766	1.83	146.3	25.25	4.66	-0.397	0.018	0.297/0.466	23649.1
6z	560.822934	2.3008	1.81	146.8	25.68	4.43	-0.344	0.017		
MRCI+Q+DKH2										
4z	560.847303	2.0915	4.16	250.2	17.14	1.19	-0.108	0.015	/1.003	27171.8
5z	560.861835	2.0843	4.24	255.8	18.39	1.58	-0.150	0.015	/1.007	23775.8
6z	560.866869	2.0883	3.81	177.5	0.53	-0.09	-0.124	0.015		23793.6
ACPF+DKH2										
4z	560.841619	2.1035	3.61	234.3	14.40	0.10	0.028	0.016	/0.608	19317.9
5z	560.856126	2.0917	3.72	241.7	16.40	0.86	-0.065	0.016		19661.5
6z	560.862791	2.0749	4.29	227.8	-3.80	-6.54	0.879	0.012		19438.1
C-MRCI										
4z	559.596930	2.4692	1.39	82.3	3.56	-0.01	0.000	0.013	/0.205	19528.4
5z	559.627631	2.4709	1.32	81.7	3.44	-0.05	0.002	0.014	/0.198	19667.2
6z	559.630368	2.4666	1.33	82.3	3.48	-0.06	0.003	0.014	/0.391	19733.5
C-MRCI+Q										
4z	559.661374	2.1646	3.10	181.5	13.04	0.54	-0.005	0.016	/0.702	19764.5
5z	559.693695	2.1649	3.03	180.8	12.68	0.44	0.005	0.016	/0.688	19931.5
6z	559.696578	2.1612	3.06	182.6	12.87	0.47	0.001	0.016	/2.947	19995.2
C-ACPF										
4z	559.667793	2.1290	3.18	202.2	13.12	0.26	0.019	0.016	/0.833	19843.6
5z	559.700627	2.1267	3.35	203.8	13.13	0.25	0.019	0.016	/0.826	20002.6
6z	559.703550	2.1239	3.22	205.7	13.55	0.38	0.005	0.016		20066.5
Πειραμ.		2.031	8.80	363.1	8.6	-012				

Πίνακας 12. Ολικές ενέργειες E (E_h), μήκος δεσμού (\AA), ενέργειες διασπάσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, και $\omega_e z_e$ (cm^{-1}) συχνότητες δονήσεως, σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης α_e (cm^{-1}), διπολικές ροπές ως αναμενόμενες τιμές ($\langle \mu \rangle$), και με την μέθοδο του πεπερασμένου πεδίου (μ_{FF}) και οι ενέργειες διεγέρσεως T_e (cm^{-1}) της πρώτης διεγερμένης $\alpha^3\Pi$ καταστάσεως του ClF στον μεγάλο (L) ενεργό χώρο.

Μέθοδοι	-E	r_e	D_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\omega_e z_e$	α_e	$\langle \mu \rangle / \mu_{ff}$	T_e	q_{Cl}
MRCI											
4z	559.326486	2.0292	6.85	342.4	12.92	-0.43	0.06	0.010		18788.7	
5z	559.340427	2.0306	6.91	334.0	11.42	-0.27	0.01	0.011	1.367/1.516	19405.7	
6z	559.345460	2.0293	7.09	334.9	11.64	0.05	-0.02	0.012	1.356/1.550	19493.8	0.171
MRCI+Q											
4z	559.359559	2.0190	8.77	363.5	5.94	-0.44	-0.03	0.010		18342.6	
5z	559.371907	2.0159	8.69	364.7	10.21	-0.20	0.01	0.009	/1.618	18908.6	0.171
6z	559.377197	2.0144	8.67	366.1	10.67	0.44	-0.07	0.011	/1.567	18997.6	
MRCI+DKH2											
4z	560.823477	2.0344	6.23	339.8	11.98	-0.73	0.09	0.010		18535.8	
5z	560.838213	2.0304	6.97	335.3	11.39	-0.27	0.01	0.011	1.358/1.538	19268.5	
6z	560.843245	2.0292	6.96	336.1	11.66	0.06	-0.02	0.012		19355.9	
MRCI+Q+DKH2											
4z	560.856210	2.0242	9.43	363.0	7.20	-0.21	-0.05	0.010		18082.2	
5z	560.869536	2.0160	8.75	365.6	10.14	-0.22	0.01	0.009	/1.634	18777.2	
6z	560.874825	2.0145	8.76	367.1	10.67	0.44	-0.07	0.011		18864.1	
CC											
4z	559.359601	1.9856	6.91	421.0	10.41	-0.40	-0.21	0.013			
5z	559.373970	1.9821	7.06	426.4	12.55	0.34	-0.27	0.012	/1.482	19979.3	
6z	559.379536	1.9808	7.11	427.2	12.05	0.25	-0.27	0.012	/1.435	20063.8	
CC+DKH2											
4z	560.856129	1.9896	6.82	421.7	11.55	-0.24	-0.24	0.013			
5z	560.871557	1.9819	7.11	425.2	10.48	-0.26	-0.22	0.012	/1.611	19847	
6z	560.877123	1.9806	7.16	426.3	10.18	-0.29	-0.22	0.012			
Πειραμ.		2.031	8.80	363.1	8.6	-0.12					

8. Διπολική Ροπή της διηγευμένης $\alpha^3\Pi$ κατάστασης.

Όπως και στην περίπτωση της θεμελιώδους $X^1\Sigma^+$ καταστάσεως έτσι και για την πρώτη διηγευμένη κατάσταση $\alpha^3\Pi$ παρατίθεται η καμπύλη που συνδέει το μήκος δεσμού με την διπολική ροπή. Αξίζει να σημειωθεί πως το μέγεθος της διπολικής ροπής για την διηγευμένη $\alpha^3\Pi$ κατάσταση για το σύστημα ClF δεν έχει προσδιοριστεί έως τώρα.



Σχήμα 9. Μεταβολή τη διπολικής ροπής $\langle\mu\rangle$ της καταστάσεως $\alpha^3\Pi$ συναρτήσεως του μήκους δεσμού στο επίπεδο MRCI/A5Z+d.

Παρατηρούμε από το Σχήμα 9 ότι η διπολική ροπή μεγιστοποιείται ομαλά πριν από το σημείο ισορροπίας σε απόσταση 1.86 Å και στην συνέχεια ελαχιστοποιείται έως ότου μηδενιστεί για ενδο-ατομική απόσταση μεγαλύτερη των 4 Å.

9. Η ελκτική κατάσταση $A^1\Pi$ του ClF.

Στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται επίσης η δεύτερη διηγευμένη κατάσταση $A^1\Pi$ του μορίου ClF στο επίπεδο MRCI+Q/A5z+d, η οποία προκύπτει από την αλληλεπίδραση της συνιστώσας $M_L = 0$ του $Cl(^2P)$ με την συνιστώσα $M_L = +1$ του $F(^2P)$. Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της μελέτης η οποία έγινε σε αυτή τη κατάσταση, σε 3 διαφορετικά σύνολα βάσεως. Τα μεγέθη τα οποία υπολογίσθηκαν σε όλα τα σύνολα βάσεως είναι: οι ολικές ενέργειες E , ενέργειες διασπάσεως D_e , μήκη δεσμών r_e , αρμονικές συχνότητες δονήσεως ω_e και ενέργειες διεγέρσεως T_e (cm^{-1}).

Από τα μέχρι στιγμής πειραματικά δεδομένα⁸ δεν έχει γίνει σαφής χαρακτηρισμός της διηγευμένης καταστάσεως $A^1\Pi$. Πρόκειται για μια κατάσταση τύπου Van der Waals με ενέργεια διασπάσεως $D_e \sim 0.5$ kcal/mol. Ενώ η ενέργεια για την μετάπτωση $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ υπολογίσθηκε 21772.3 cm^{-1} όταν η πειραματική⁸ είναι 20064 cm^{-1} . Επίσης η ενέργεια για την μετάπτωση $A^1\Pi \rightarrow \alpha^3\Pi$ υπολογίσθηκε 2863.8 cm^{-1} όταν η αντίστοιχη πειραματική⁸ είναι 1624.0 cm^{-1} .

Η απεικόνιση ($C_0=0.69$) στην ισορροπία με την μέθοδο αλληλεπίδρασης απεικονίσεων είναι:

$$|^1\Pi\rangle \approx 0.69 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2\rangle + 0.64 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2\rangle$$

Από την ανάλυση Mulliken στο MRCI/A5Z+d επίπεδο υπολογισμού προκύπτουν οι ατομικοί πληθυσμοί στο άπειρο και στην ισορροπία:

Ισορροπία: $3s^{1.98} 3p_z^{1.52} 3p_x^{1.45} 3p_y^{1.97} /_{Cl} 2s^{1.99} 2p_z^{1.46} 2p_x^{1.53} 2p_y^{1.99} /_F$

Άπειρο: $3s^{1.98} 3p_z^{1.00} 3p_x^{1.97} 3p_y^{1.97} /_{Cl} 2s^{1.99} 2p_z^{1.99} 2p_x^{1.00} 2p_y^{1.99} /_F$

Συνολικά δεν παρατηρείται μεταφορά φορτίου. Το F μέσω του σ -σκελετού δίνει στο Cl φορτίο $0.6e^-$. Όμως μέσω του π -σκελετού κερδίζει φορτίο $0.6e^-$.

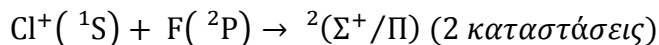
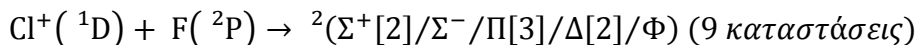
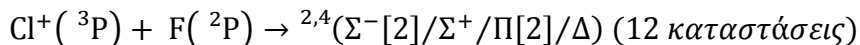
Πίνακας 13. Οι ολικές ενέργειες E (E_h), αποστάσεις δεσμού (\AA), ενέργειες διασπάσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές συχνότητες δονήσεως ω_e (cm^{-1}), και ενέργειες διεγέρσεως T_e (cm^{-1}), της καταστάσεως $A^1\Pi$ του CIF στον μεγάλο (L) ενεργό χώρο.

Μέθοδοι	$-E_h$	r_e	D_e	ω_e	T_e	T_e^*
MRCI						
5z	559.330045	3.382	0.37	43.0	21684.2	2278.6
6z	559.335069	3.382	0.35	45	21774.1	2280.6
MRCI+Q						
5z	559.358859	3.304	0.46	43.9	21772.3	2863.8
6z	559.364116	3.306	0.43	44.0	21794.9	2870.8
MRCI+DKH2						
5z	560.827741	3.379	0.37	43.0	21566.8	2298.3
6z	560.832764	3.379	0.35	47	21656.2	2300.3
MRCI+DKH2+Q						
5z	560.856404	3.302	0.46	43.8	21659.3	2882.1
6z	560.861660	3.302	0.43	44	21753.8	2889.5
Πειραμ. ⁸					20064	1624

* T_e για την μετάπτωση $A^1\Pi \rightarrow \alpha^3\Pi$

IV. ΤΟ ΚΑΤΙΟΝ ClF⁺

Το διατομικό μονοκατιόν ClF⁺ προκύπτει από τα αντιδρώντα Cl⁺ + F λαμβάνοντας υπόψιν την ενέργεια ιοντισμού του Cl(²P) η οποία είναι 12.9676 eV έναντι της ενέργειας ιοντισμού του F(²P) η οποία είναι 17.4228 eV. Σύμφωνα με τους κανόνες Wigner-Witmer, οι μοριακές καταστάσεις οι οποίες προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των τριών χαμηλότερων καταστάσεων του Cl⁺(³P, ¹D, ¹S) με την θεμελιώδη κατάσταση του F(²P) είναι οι ακόλουθες:



Οι ενέργειες διεγέρσεως του Cl⁺(³P) πειραματικώς είναι T_e = 11653.58cm⁻¹ για την κατάσταση Cl⁺(¹D), και T_e = 27 878.02cm⁻¹, για την κατάσταση Cl⁺(¹S), ενώ υπολογιστικώς οι ενέργειες διεγέρσεως του Cl⁺(³P) είναι T_e = 11178.66cm⁻¹, την κατάσταση Cl⁺(¹S) και T_e = 27041.63cm⁻¹ για την κατάσταση Cl⁺(¹D) για το MRCI /A6Z+d επίπεδο υπολογισμού.

Έτσι συνολικά προκύπτουν 23 καταστάσεις διπλής και τετραπλής πολλαπλότητας. Όλες αυτές οι καταστάσεις υπολογίστηκαν στο επίπεδο CASSCF με προσθήκη τεσσάρων τροχιακών για το F(3s+3p) με σύνολο βάσεως aug-cc-pV(Q+d)Z στο Cl⁺ και aug-cc-pVQZ στο F. Από αυτές τις 23 καταστάσεις προσδιορίστηκαν οι 14 δεσμικές και τύπου Van der Waals. Αυτές είναι οι X²Π, a⁴Σ⁻, b⁴Δ, c⁴Σ⁺, A²Σ⁻, B²Δ, C²Σ⁺, d⁴Π, D²Π, E²Σ⁺, F²Σ⁺, G²Δ, H²Π, I²Π. Οκτώ εξ αυτών διασπώνται στις θεμελιώδεις καταστάσεις των ατόμων Cl⁺(³P) + F(²P) πέντε από αυτές στα προϊόντα Cl⁺(¹D) + F(²P) και μια από αυτές στα προϊόντα Cl⁺(¹S) + F(²P). Υπολογίστηκαν οι πλήρεις καμπύλες δυναμικής ενεργείας των δεκατεσσάρων καταστάσεων στο MRCI επίπεδο ενώ έγινε προσπάθεια εξηγήσεως της φύσεως του χημικού δεσμού με απλά σχήματα vbL (valence bond Lewis).

1. Σύνολο βάσεως και Μεθοδολογία

Και για τα δυο άτομα χρησιμοποιήθηκαν τα σύνολα Gauss συνεπούς συσχετίσεως του Dunning, τα οποία είχαν χρησιμοποιηθεί και κατά τους υπολογισμούς του ουδέτερου μοριακού συστήματος προς άμεση σύγκριση και εξαγωγή συμπερασμάτων. Εν γένει τα επαυξημένα σύνολα τα οποία περιλαμβάνουν διάχυτες συναρτήσεις δεν χρησιμοποιούνται για υπολογισμούς σε κατιόντα, καθώς τα ηλεκτρόνια βρίσκονται πλησίον των πυρήνων. Έτσι οι συναρτήσεις διαχύσεως σε έναν τέτοιο υπολογισμό περιπεύουν και επιβαρύνουν σε υπολογιστικό κόστος. Όμως δεν επιφέρουν αλλοίωση-παραμόρφωση των αποτελεσμάτων. Έτσι προτιμήθηκαν για τους υπολογισμούς προς άμεση σύγκριση και εξαγωγή ιδιοτήτων όπως τα δυναμικά ιοντισμού παρά το όποιο υπολογιστικό κόστος.

Οι υπολογισμοί έγιναν στο επίπεδο CASSCF + απλές + διπλές διεγέρσεις (=MRCI). Ο ενεργός χώρος προκύπτει από την κατανομή δεκατριών ηλεκτρονίων σθένους (έξι για το Cl και επτά για το F) σε οκτώ διαθέσιμα τροχιακά, $(3s+3p)_{Cl}$ και $(2s+2p)_F$. Οι υπολογισμοί CASSCF έγιναν υπό συμμετρία C_{2v} και παρήγαγαν 42 συναρτήσεις απεικονίσεων. Από αυτές τις απεικονίσεις έγιναν απλές και διπλές διεγέρσεις (MRCISD) κρατώντας διπλώς κατειλημμένα ή όχι τα εσωτερικά ηλεκτρόνια του Cl αναλόγως αν το σύνολο βάσεως περιείχε συναρτήσεις εσωτερικών ηλεκτρονίων ή όχι. Στο μεγαλύτερο σύνολο βάσεως A6Z+d η κυματοσυνάρτηση περιείχε 35.3×10^6 απεικονίσεις οι συντελεστές των οποίων υπολογίζονται έτσι ώστε να ελαχιστοποιούν την ενέργεια. Η εφαρμογή της εσωτερικής συμπτώξεως (icMRCI) μείωσε τις απεικονίσεις σε 1.2×10^6

Όπως προαναφέρθηκε πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί οι οποίοι εμπειρείχαν την επίδραση των εσωτερικών ηλεκτρονίων για αυξανόμενη ποιότητα συνόλου βάσεως από το AQZ+d στο A6Z+d, καθώς επίσης και υπολογισμοί οι οποίοι εμπειρείχαν σχετικιστική διόρθωση δευτέρας τάξεως. Μια επιπλέον μέθοδος η οποία χρησιμοποιήθηκε είναι η coupled-cluster, στην περίπτωση της θεμελιώδους καταστάσεως $X^2\Pi$ για αυξανόμενη ποιότητα συνόλου βάσεως από το AQZ+d στο A6Z+d καθώς επίσης και για την πρώτη διηγερμένη $a^4\Sigma^-$ κατάσταση.

Στην περίπτωση του συστήματος ClF^+ που διασπάται στα προϊόντα $Cl^+(^1D) + F(^2P)$ και $Cl^+(^1S) + F(^2P)$ η προηγούμενη διαδικασία κρίθηκε ελλιπής, καθώς ο ενεργός χώρος CASSCF που χρησιμοποιήθηκε ήταν ανεπαρκής για να περατωθούν οι υπολογισμοί. Έτσι προχωρήσαμε σε αύξηση του ενεργού χώρου CASSCF όπως στην περίπτωση της καταστάσεως ($a^3\Pi$) του ClF με την προσθήκη τεσσάρων τροχιακών $(3s + 3p)_F$. Με την αύξηση του ενεργού χώρου οι συναρτήσεις απεικονίσεων αυξήθηκαν στις 1196.

Οι απεικονίσεις αυξήθηκαν σε 1.2×10^9 και μέσω της εσωτερικής συμπύξεως (icMRCI) ελαττώθηκαν στις 15.8×10^6 .

Οι καμπύλες εξήχθησαν για όλα τα επίπεδα των ανωτέρω υπολογισμών και υπολογίστηκαν οι φασματοσκοπικές σταθερές μέσω της αναλύσεως Duhamel με την προσαρμογή των ιδίων σημείων κάθε ενεργειακής καμπύλης μέχρι τα 19 Bohr.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον Πίνακα 14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών των 14 καταστάσεων που προσδιορίστηκαν στο επίπεδο υπολογισμού $A5z+d$ με την προσθήκη τεσσάρων τροχιακών $(3s + 3p)_F$, με σειρά αυξανόμενης ολικής ενέργειας από την θεμελιώδη στην υψηλότερη ενεργειακά κατάσταση 1P .

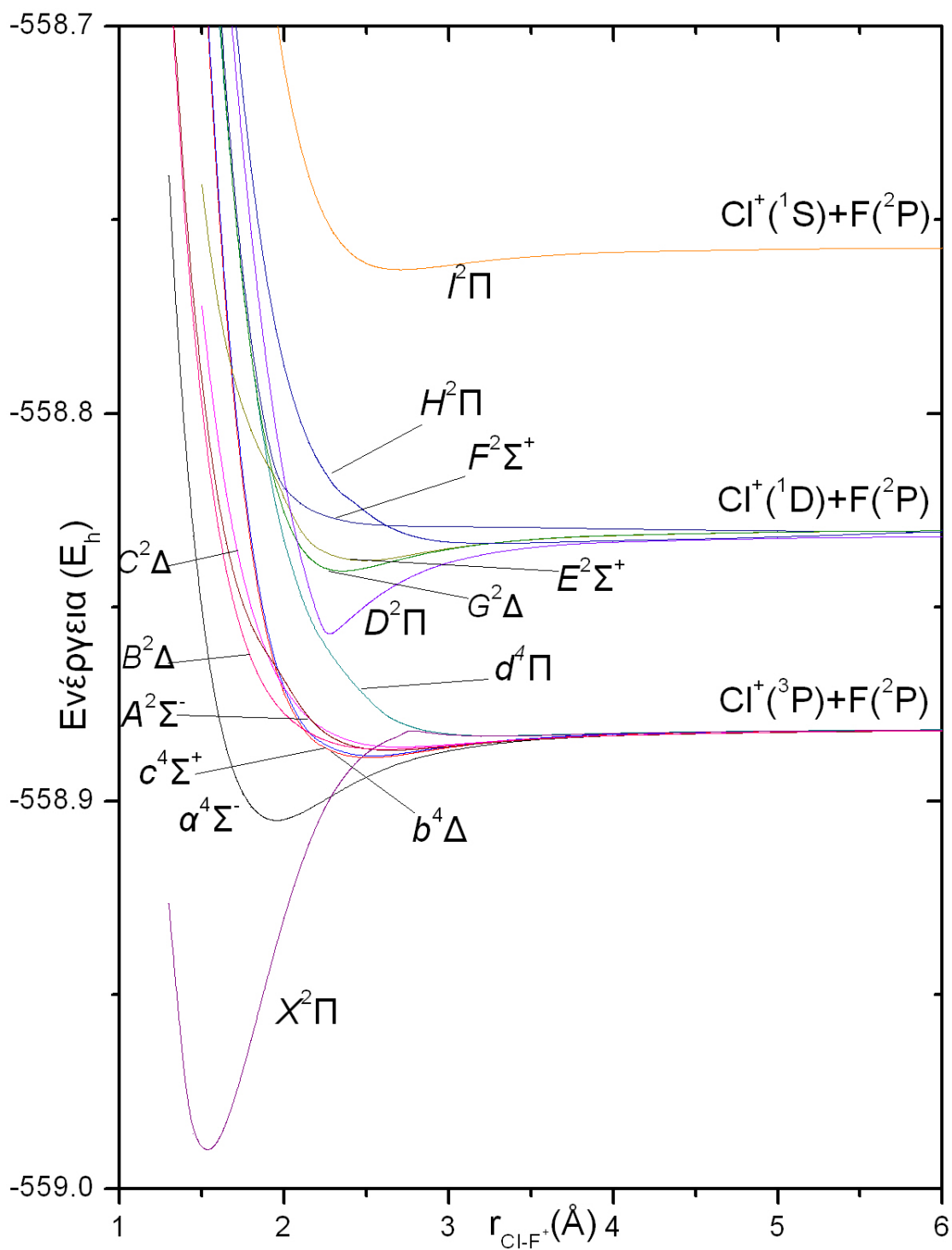
Όπως αναφέρθηκε οι μόνες καταστάσεις οι οποίες έχουν μελετηθεί πειραματικώς είναι η θεμελιώδης X^2P , για την οποία όμως δεν έχει προσδιοριστεί το μήκος δεσμού, και οι $F^2\Sigma^+$ και D^2P για τις οποίες έχει προσδιοριστεί το δυναμικό ιοντισμού. Για την δεύτερη διηγερμένη $a^4\Sigma^-$ δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα, παρά μόνον υπολογιστικά.

Πίνακας 14. Ολικές ενέργειες $E(E_h)$, μήκος δεσμού (\AA), ενέργειες διασπάσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, και $\omega_e z_e$ (cm^{-1}) συχνότητες δόνησεως, σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης a_e (cm^{-1}), ενέργειες διεγέρσεως T_e (cm^{-1}), και τα δυναμικά ιοντισμού I.E. (eV) για όλες τις ελκτικές καταστάσεις του ClF^+ στον μεγάλο (L) ενεργό χώρο.

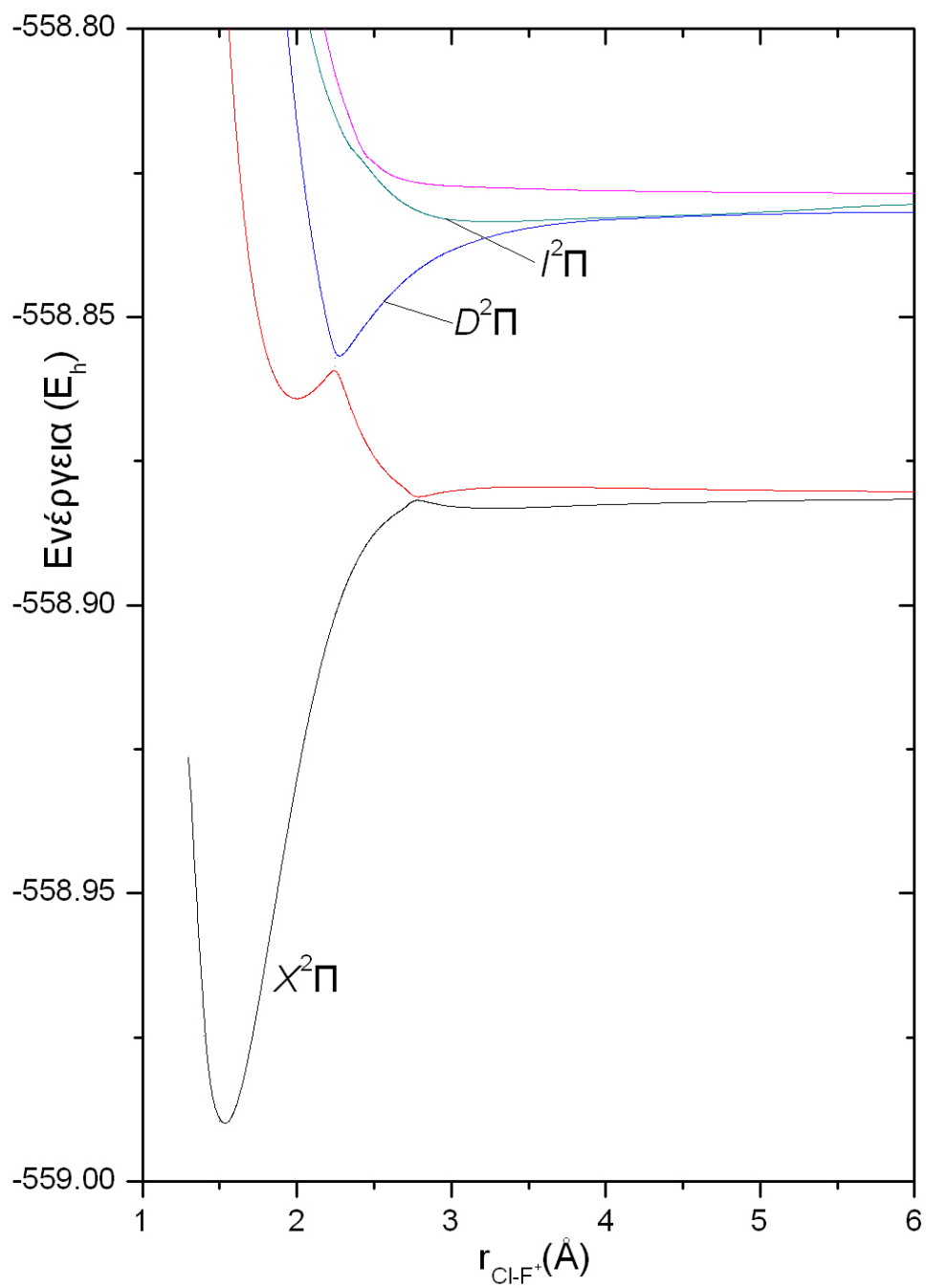
κατάσταση	-E	r_e	D_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\omega_e z_e$	a_e	T_e	I. E.
$X^2\Pi$										
MRCI	558.9498	1.539	63.48	881.6	15.18	5.55	-0.638	0.0056		13.04
MRCI+Q	558.99043	1.536	68.48	873.3	10.1	5.103	-0.645	0.0057		12.72
$a^4\Sigma^-$										
MRCI	558.86863	1.99	12.49	333	3.91	-0.898	0.081	0.0075	17816.3	15.24
MRCI+Q	558.90501	1.954	14.93	364.4	6.06	0.015	0.003	0.0072	18747.5	15.05
$b^4\Delta$										
MRCI	558.85585	2.507	4.48	199.1	25.33	5.04	-0.438	0.0078	20620.1	15.59
MRCI+Q	558.88914	2.478	4.98	215.1	27.88	6.052	-0.565	0.0076	22231.5	15.48
$c^4\Sigma^+$										
MRCI	558.85536	2.521	4.17	182	17.19	2.639	-0.203	0.0079	20729.2	15.61
MRCI+Q	558.8886	2.494	4.64	211.2	29.83	6.394	-0.579	0.0078	22349.1	15.5
$A^2\Sigma^-$										
MRCI	558.85369	2.683	3.2	121.5	3.52	-0.154	0.016	0.007	21095.2	15.65
MRCI+Q	558.88684	2.645	3.47	127.3	3.86	-0.047	0.004	0.007	22735.2	15.54
$B^2\Delta$										
MRCI	558.85346	2.659	3.05	112.7	3.13	-0.107	0.01	0.0065	21145.7	15.66
MRCI+Q	558.88662	2.609	3.33	116.3	3.29	-0.004	-0.001	0.0064	22783.2	15.55
$C^2\Sigma^+$										
MRCI	558.85302	2.556	2.69	73	-9.82	-2.066	0.118	0.0077	21240.8	15.67
MRCI+Q	558.88613	2.679	2.93	115.3	5.2	0.536	-0.055	0.0073	22892.7	15.56
$d^4\Pi$										
MRCI	558.85053	3.296	1.13	63.6	2.95	-0.246	0.034	0.0073	21788.6	15.74
MRCI+Q	558.8831	3.274	1.19	66.2	3.18	-0.17	0.024	0.0073	23556.4	15.65
$D^2\Pi$										
MRCI	558.82097	2.251	15.81	1030.4	206.55	34.76	-2.49	0.008	28276.5	16.54
MRCI+Q	558.85745	2.269	16.34	988.3	172.94	27.258	-1.941	0.0074	29186.8	16.34
$E^2\Sigma^+$										
MRCI	558.80555	2.393	6.74	324.4	-22.79	-15.514	1.581	0.0093	31660.5	16.96
MRCI+Q	558.83829	2.47	5.3	176.5	-2.4	-0.578	-0.064	0.0066	33390.7	16.86
$F^2\Sigma^+$										
MRCI	558.80437	2.423	6.65	246.9	10.67	0.196	-0.002	0.0082	31919.3	16.99
MRCI+Q	558.84052	2.406	6.02	270	11	0.167	-0.001	0.0077	32902.3	16.8
$G^2\Delta$										
MRCI	558.80431	2.374	6.01	230.7	8.65	0.203	-0.011	0.0087	31932.7	16.99
MRCI+Q	558.84065	2.349	6.87	255.1	8.7	0.281	-0.026	0.0085	32872.7	16.8
$H^2\Pi$										
MRCI	558.79766	3.283	1.24	65.9	3.2	-0.2	0.027	0.0073	33392.6	17.18

Πίνακας 14. συνέχεια

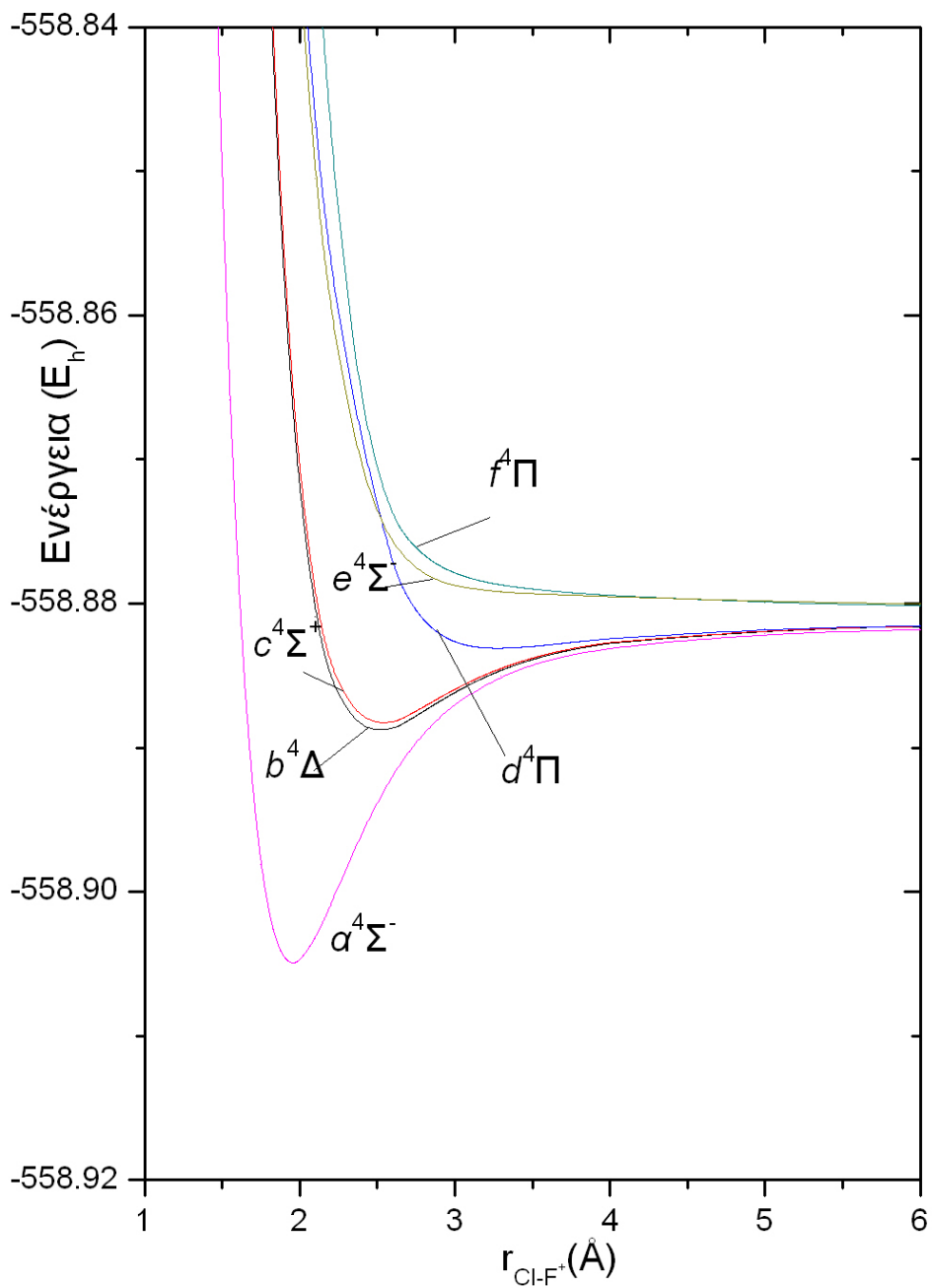
MRCI+Q	558.83352	3.251	1.27	67.8	1.29	-0.893	0.079	0.0082	34438.4	16.99
ρΠ										
MRCI	558.7305	2.755	3.16	151.8	6.86	-0.02	0.011	0.0074	48132.5	19
MRCI+Q	558.76287	2.706	3.75	172	7.3	0.068	-0.003	0.0069	49943.9	18.92



Σχήμα 10. Καμπύλες δυναμικής ενεργείας των 14 καταστάσεων X²Π, a⁴Σ⁻, b⁴Δ, c⁴Σ⁺, A²Σ⁻, B²Δ, C²Σ⁺, d⁴Π, D²Π, E²Σ⁺, F²Σ⁺, G²Δ, H²Π, I²Π του ClF⁺ στο επίπεδο υπολογισμού MRCI+Q/A5Z+d.



Σχήμα 11. Καμπύλες δυναμικής ενέργειας των καταστάσεων συμμετρίας B_1 των δυο κατώτερων ενεργειακών καναλιών του ClF^+ στο επίπεδο MRCI+Q/A5Z+d.



Σχήμα 12. Καμπύλες δυναμικής ενέργειας όλων των καταστάσεων τετραπλής πολλαπλότητας spin του ClF⁺ στο επίπεδο MRCI+Q/A5Z+d.

2. Η θεμελιώδης $X^2\Pi$

Στο Σχήμα 10 παρουσιάζεται και η καμπύλη της θεμελιώδους καταστάσεως $X^2\Pi$ του μορίου ClF^+ στο επίπεδο MRCI+Q/A5z+d, η οποία προκύπτει από την αλληλεπίδραση της $M_L = +1$ θεμελιώδους συνιστώσας του $Cl^+ (^3P)$ με την $M_L = 0$ συνιστώσα του $F(^2P)$. Στον Πίνακα 15 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της μελέτης η οποία έγινε σε αυτή τη κατάσταση, σε εννέα διαφορετικά σύνολα βάσεως Τα μεγέθη τα οποία υπολογίστηκαν σε όλα τα σύνολα βάσεως είναι: οι ολικές ενέργειες E , ενέργειες διασπάσεως D_e , δυναμικά ιοντισμού I.E., μήκη δεσμών r_e , αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$ συχνότητες δονήσεως, ανώτερες αναρμονικότητες $\omega_e y_e$ και $\omega_e z_e$, η σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης a_e , καθώς επίσης και οι ενέργειες διεγέρσεως T_e .

Παρατηρούμε ότι τα μεγέθη τα οποία υπολογίστηκαν δίχως τα τροχιακά $(3s+3p)_F$ για τις διάφορες μεθόδους συγκλίνουν επαρκώς κατά την μετάβαση από σύνολο βάσεως τετραπλής ποιότητας σε πενταπλή, και από πενταπλής ποιότητας σε εξαπλή. Η εξαχθήσα τιμή $D_e=67.34$ kcal/mol στο MRCI+Q/6z αντιστοιχεί σε μια ενέργεια $D_0=66.03$ kcal/mol η οποία βρίσκεται εντός του ορίου χημικής ακρίβειας με την αντίστοιχη πειραματική η οποία λαμβάνει την τιμή $D_0=65.72\pm 0.92$ kcal/mol. Το μήκος δεσμού λαμβάνει την τιμή $r_e=1.537\text{\AA}$ ελατωμένη κατά 0.1\AA από την αντίστοιχη τιμή ($r_e=1.630\text{\AA}$) του μορίου ClF . Η φασματοσκοπική σταθερά ω_e προσδιορίστηκε στους 914.8 όταν η πειραματική είναι 912 cm^{-1} , και το δυναμικό ιοντισμού υπολογίστηκε 12.61 eV σε πλήρη συμφωνία με την πειραματική. Μέσω της αναλύσεως Dunham προσδιορίστηκαν και ανώτερες αναρμονικότητες. Συγκεκριμένα η αναρμονικότητα $\omega_e x_e$ σταθεροποιείται στους 6.09 cm^{-1} και η σταθερά περιστροφής δόνησης a_e συγκλίνει στους 0.0051 cm^{-1} . Λαμβανομένης υπ'όψιν της αλληλεπιδράσεως λόγω συζεύξεως spin-orbit η θεμελιώδης κατάσταση $X^2\Pi$ χωρίζεται σε δύο συνιστώσες, τις $X^2\Pi_{3/2}$ και $X^2\Pi_{1/2}$. Η χαμηλότερα ενεργειακά, $X^2\Pi_{3/2}$, έχει μήκος δεσμού $r_e=1.5300\text{\AA}$, η δε $X^2\Pi_{1/2}$, ελαφρώς μικρότερο, $r_e=1.5298\text{\AA}$. Η συνολική ενεργειακή διαφορά λόγω αλληλεπίδρασης στροφορμών spin-orbit S.O. υπολογίστηκε στους 607.3 cm^{-1} πλησίον της πειραματικής τιμής των $628\pm 30\text{ cm}^{-1}$. Ας σημειωθεί ότι το σφάλμα υπερθέσεως συνόλου βάσεως είναι 0.134 kcal/mol για το A6Z+d και λαμβανομένης υπ'όψιν της διορθώσεως κατά Davidson.

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών κρίνονται ακριβή και επαρκή για να περιγράψουν την θεμελιώδη κατάσταση $X^2\Pi$ πράγμα το οποίο εκ πρώτης όψεως, όπως ακριβώς και στην περίπτωση του ουδετέρου, δεν δικαιολογεί την αύξηση του ενεργού χώρου CASSCF με την προσθήκη των τεσσάρων τροχιακών $(3s+3p)_F$. Παρόλα αυτά στον Πίνακα 15 παρατίθενται και τα αποτελέσματα των υπολογισμών για διάφορες μεθόδους που

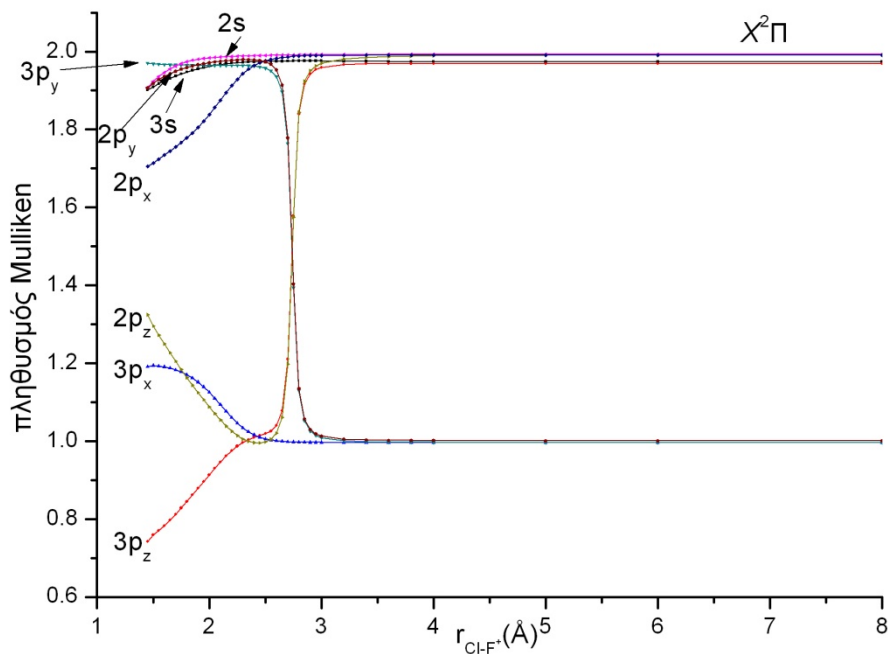
πραγματοποιήθηκαν με την προσθήκη των τεσσάρων τροχιακών $(3s + 3p)_F$, προς σύγκριση με αυτά των υπολογισμών που είχαν τον μικρό ενεργό χώρο και περαιτέρω σχολιασμό. Με την μέθοδο MRCI η διαφορά στην ενέργεια που εμφανίζεται από τον μικρό στον επαυξημένο χώρο είναι $7mE_h$ για το MRCI+Q/A6Z+d.

Παρατηρούμε ότι οι τιμές των μεγεθών που υπολογίσθηκαν συγκλίνουν εξίσου ικανοποιητικά με τον μικρό ενεργό χώρο. Παρόλα αυτά δεν ήταν αυτός ο πραγματικός λόγος που χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερος ενεργός χώρος όπως θα δούμε και παρακάτω.

Η κύρια απεικόνιση ($C_0=0.91$) στην ισορροπία (B_1 συνιστώσα) είναι:

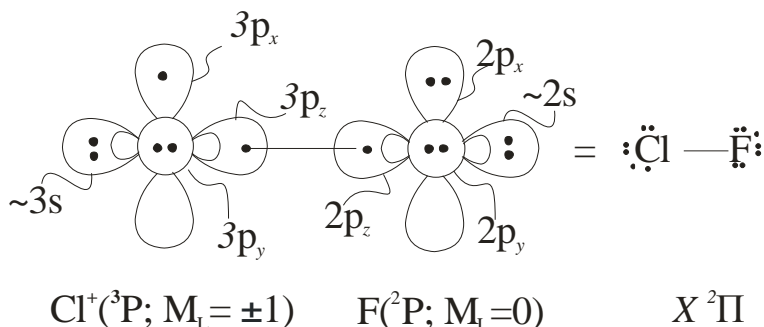
$$|X^2\Pi\rangle_{B_1} \approx 0.91 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2\rangle$$

Από την πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken λαμβάνουμε το ακόλουθο διάγραμμα.



Σχήμα 13. Διάγραμμα πληθυσμιακής αναλύσεως της καταστάσεως $X^2\Pi$ του ClF^+ .

Το vbL διάγραμμα το οποίο περιγράφει με ικανοποιητικό τρόπο αυτόν τον χημικό δεσμό είναι:



Σχήμα 14. Διάγραμμα vbL της θεμελιώδους $X^2\Pi$ καταστάσεως του ClF^+ .

Οι CASSCF ατομικοί πληθυσμοί στην ισορροπία ($r_e = 1.537 \text{ \AA}$) και στο άπειρο είναι:

$$\text{Ισορροπία: } 3s^{1.92} 3p_z^{0.77} 3p_x^{1.19} 3p_y^{1.97} /_{\text{Cl}} 2s^{1.94} 2p_z^{1.27} 2p_x^{1.72} 2p_y^{1.93} /_{\text{F}}$$

$$\text{Άπειρο: } 3s^{1.97} 3p_z^{1.97} 3p_x^{1.00} 3p_y^{1.00} /_{\text{Cl}} 2s^{1.99} 2p_z^{1.99} 2p_x^{1.99} 2p_y^{1.00} /_{\text{F}}$$

Το Cl^+ συνολικά έδωσε $0.08 e^-$. Πιο συγκεκριμένα έδωσε $1.26 e^-$ μέσω του σ-σκελετού και πήρε $1.17 e^-$ μέσω του π-σκελετού.

Και συμφωνούν με την παραπάνω vbL εικόνα.

Από τα φυσικά τροχιακά (MRCI) προκύπτουν οι ακόλουθοι γραμμικοί συνδυασμοί ατομικών τροχιακών.

$$1\sigma \approx (0.97)2s^{\text{F}} + (0.18)3s^{\text{Cl}}$$

$$2\sigma \approx (1.00)3s^{\text{Cl}} - (0.25)2s^{\text{F}}$$

$$3\sigma \approx (0.75)2p_z^{\text{F}} - (0.66)3p_z^{\text{Cl}} + (0.18)3s^{\text{Cl}}$$

Παρατηρούμε ότι το 1σ εξαρτάται εξ ολοκλήρου από το ατομικό τροχιακό $2s^{\text{F}}$ και το 2σ από το $2s^{\text{Cl}}$. Ο δεσμός ο οποίος αναπαρίσταται από το 3σ σχηματίζεται από τα ατομικά τροχιακά $2p_z^{\text{F}}$ και $3p_z^{\text{Cl}}$.

Πίνακας 15. Ολικές ενέργειες $E(E_h)$, μήκος δεσμού (Å), ενέργειες διασπάσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, και $\omega_e z_e$ (cm^{-1}) συχνότητες δονήσεως, σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης α_e (cm^{-1}) και τα δυναμικά ιοντισμού του ClF I.E. (eV) της θεμελιώδους $X^2\Pi$ καταστάσεως του ClF^+ για τον μικρό και μεγάλο (L) ενεργό χώρο.

Μέθοδοι	-E	r_e	D_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\omega_e z_e$	α_e	I.E.
MRCI									
4z	558.937003	1.5393	63.66	904.2	6.34	0.0016	-0.0014	0.0052	12.42
5z	558.950096	1.5367	64.49	908.5	6.38	0.0171	-0.0033	0.0053	12.43
6z	558.955093	1.5357	64.80	910.2	6.42	0.0275	-0.0044	0.0053	12.44
MRCI+Q									
4z	558.974300	1.5410	66.08	908.5	5.97	-0.0423	0.0030	0.0051	12.58
5z	558.988059	1.5384	67.00	913.0	6.14	0.0131	-0.0028	0.0051	12.60
6z	558.993298	1.5375	67.34	914.8	6.09	-0.0047	-0.0010	0.0051	12.61
MRCI+DKH2									
4z	560.432987	1.5443	62.49	896.9	6.17	-0.0385	0.0027	0.0052	12.20
5z	560.447712	1.5384	64.04	905.1	6.33	0.0106	-0.0026	0.0052	12.20
6z	560.452707	1.5375	64.34	906.8	6.33	0.0097	-0.0024	0.0052	13.02
MRCI+ DKH2+ Q									
4z	560.469893	1.5460	64.90	901.4	5.97	-0.0295	0.0018	0.0051	12.54
5z	560.485517	1.5401	66.55	909.8	6.09	0.0069	-0.0021	0.0050	12.55
6z	560.490754	1.5391	66.89	911.6	6.03	-0.0175	0.0005	0.0051	12.79
C-MRCI									
4z	559.232140	1.5347	63.27	907.2	6.50	0.0285	-0.0048	0.0053	12.35
5z	559.262921	1.5324	63.90	910.9	6.54	0.0300	-0.0049	0.0053	12.36
6z	559.267924	1.5314	64.21	912.6	6.54	0.0316	-0.0051	0.0053	12.31
C-MRCI+Q									
4z	559.290770	1.5363	66.18	913.2	6.28	0.0263	-0.0040	0.0051	12.54
5z	559.323158	1.5339	66.91	917.2	6.34	0.0372	-0.0053	0.0052	12.55
6z	559.328403	1.5329	67.25	918.9	6.23	0.0002	-0.0016	0.0052	12.50
ACPF									
4z	558.972308	1.5414	66.04	907.6	6.02	-0.0145	0.0004	0.0051	12.60
5z	558.986111	1.5388	66.96	912.1	6.05	-0.0047	-0.0009	0.0051	12.62
6z	558.991377	1.5378	67.30	913.9	6.10	0.0100	-0.0023	0.0051	12.63
ACPF+DKH2									
4z	560.467832	1.5463	64.85	900.4	5.85	-0.0590	0.0050	0.0050	12.57
5z	560.483549	1.5405	66.51	908.8	5.99	-0.0138	0.0001	0.0051	12.58
6z	560.488814	1.5395	66.85	910.6	6.01	-0.0098	-0.0002	0.0051	12.59
C-ACPF									
4z	559.295893	1.5377	66.51	911.7	6.11	0.0133	-0.0027	0.0051	12.58
5z	559.328686	1.5354	67.26	915.6	6.17	0.0289	-0.0045	0.0051	12.60
6z	559.333958	1.5345	67.61	917.5	6.22	0.0415	-0.0056	0.0051	12.55
CC									
4z	558.980773	1.5384	66.82	925.6	5.70	0.0142	-0.0037	0.0048	12.67

5z	558.995150	1.5358	68.10	929.5	5.58	-0.0141	-0.0016	0.0048	12.69
6z	559.000651	1.5349	68.16	931.7	5.99	0.0987	-0.0121	0.0048	12.71
CC+DKH2									
4z	560.476173	1.5433	65.56	918.7	5.53	-0.0324	0.0014	0.0048	12.76
5z	560.492540	1.5374	67.29	926.4	5.53	-0.0253	-0.0003	0.0048	12.77
6z	560.498040	1.5366	67.35	928.6	5.97	0.0962	-0.0115	0.0048	12.79
C-CC									
4z	559.306693	1.5350	67.49	928.4	5.64	0.0069	-0.0034	0.0048	12.67
5z	559.340254	1.5327	68.31	932.4	5.83	0.0407	-0.0059	0.0048	12.70
6z	559.345760	1.5318	68.37	934.4	6.13	0.1299	-0.0145	0.0048	12.70
MRCI-L									
4z	558.953478	1.5364	65.46	913.9	5.77	-0.0622	0.0029	0.0051	12.48
5z	558.966789	1.5337	66.36	918.5	5.87	-0.0313	-0.0002	0.0051	12.57
6z	558.971863	1.5327	66.69	920.7	6.08	0.0134	-0.0039	0.0051	12.58
MRCI+Q-L									
4z	558.981111	1.5394	67.39	907.0	5.65	-0.0563	0.0030	0.0050	12.57
5z	558.995040	1.5367	68.35	911.7	5.78	-0.0191	-0.0007	0.0050	12.60
6z	559.000342	1.5357	68.70	913.7	5.86	-0.0051	-0.0017	0.0050	12.61
MRCI+DKH2-L									
4z	560.449217	1.5418	65.65	906.6	5.75	-0.0740	0.0048	0.0050	12.48
5z	560.464340	1.5355	67.36	915.3	5.92	-0.0158	-0.0015	0.0051	12.56
6z	560.469411	1.5346	67.70	917.3	6.05	0.0088	-0.0033	0.0051	12.57
MRCI+Q+DKH2-L									
4z	560.476541	1.5446	66.79	900.3	5.61	-0.0761	0.0055	0.0050	12.57
5z	560.492450	1.5385	68.54	908.6	5.71	-0.0398	0.0016	0.0050	12.59
6z	560.497750	1.5375	68.90	910.7	5.83	-0.0132	-0.0006	0.0050	12.60
C-MRCI-L									
4z	559.252127	1.5319	66.00	921.8	6.07	0.0061	-0.0039	0.0051	12.40
5z	559.283253	1.5295	66.70	925.9	6.07	0.0039	-0.0039	0.0051	12.42
6z	559.288333	1.5285	67.04	928.0	6.19	0.0239	-0.0052	0.0051	12.42
C-MRCI+Q-L									
4z	559.299243	1.5357	67.87	913.2	5.42	-0.1369	0.0102	0.0050	12.57
5z	559.331862	1.5333	68.65	918.7	6.37	0.1096	-0.0118	0.0051	12.59
6z	559.337171	1.5323	69.01	920.9	6.53	0.1391	-0.0141	0.0051	12.60
Πειραμ.			66.96(0.92)	912(30)					12.66

3. Η πρώτη διηγευμένη $\alpha^4\Sigma^-$

Στο Σχήμα 10 παρουσιάζεται και η διηγευμένη κατάσταση $\alpha^4\Sigma^-$ του μορίου ClF^+ στο επίπεδο MRCI+Q/ A5z+d, η οποία προκύπτει από την αλληλεπίδραση της $M_L = \pm 1$ θεμελιώδους συνιστώσας του $\text{Cl}^+(^3P)$ με την $M_L = \mp 1$ συνιστώσα του $\text{F}(^2P)$, και αποτελεί την πρώτη διηγευμένη κατάσταση του συστήματος ClF^+ με ενέργεια διασπάσεως 16.05 kcal/mol και απόσταση δεσμού $r_e = 1.948 \text{ \AA}$ για το επίπεδο MRCI+Q/A5z+d. Στον Πίνακα 16 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της μελέτης η οποία έγινε σε αυτή τη κατάσταση, σε 4 διαφορετικά σύνολα βάσεως. Τα μεγέθη τα οποία υπολογίσθηκαν σε όλα τα σύνολα βάσεως είναι: οι ολικές ενέργειες E, ενέργειες διασπάσεως D_e , δυναμικά ιοντισμού I.E., μήκη δεσμών r_e , αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$ συχνότητες δονήσεως, ανώτερες αναρμονικότητες $\omega_e y_e$ και $\omega_e z_e$, η σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης a_e , καθώς επίσης και οι ενέργειες διεγέρσεως T_e .

Παρατηρούμε ότι τα μεγέθη τα οποία υπολογίσθηκαν, δίχως την προσθήκη των τροχιακών $(3s+3p)_F$, για τις διάφορες μεθόδους δεν συγκλίνουν ορθώς αυξανόμενης της ποιότητας του συνόλου βάσεως. Σε κάποια μεγέθη δε δεν συγκλίνουν καθόλου. Χαρακτηριστικές είναι οι αυξομειώσεις στις τιμές που λαμβάνουν τα μήκη δεσμών r_e , οι αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$ συχνότητες δονήσεως, οι ενέργειες διασπάσεως D_e . Έτσι χρησιμοποιήθηκε ο μεγαλύτερος ενεργός χώρος CASSCF με σκοπό να οδηγηθούμε σε ακριβέστερα αποτελέσματα. Η αύξηση του ενεργού χώρου με την προσθήκη των τεσσάρων κατειλημμένων τροχιακών $(3s+3p)_F$ είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των απεικονίσεων στον ενεργό χώρο (CSF configurations) από 16 σε 808, με το ανάλογο τίμημα σε υπολογιστικό χρόνο. Στο μεγαλύτερο σύνολο βάσεως A5z+d το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την $\alpha^4\Sigma^-$ εμπεριέχονταν 5.4×10^8 απεικονίσεις. Με την εφαρμογή της εσωτερικής συμπύξεως (icMRCI) οι απεικονίσεις μειώθηκαν στις 9.5×10^6 .

Τα μεγέθη τα οποία υπολογίσθηκαν για τις διάφορες μεθόδους συγκλίνουν επαρκώς προς την σωστή κατεύθυνση συγκρινόμενα με τις πειραματικές τιμές. Το μήκος δεσμού συγκλίνει στά 1.95 \AA συμπίπτουν προς τις υπολογισθείσες τιμές⁵. Η ενέργεια διασπάσεως D_e συγκλίνει στις 16.05 kcal/mol παρουσιάζοντας μια απόκλιση της τάξης των 2.45 kcal/mol από την αντίστοιχη θεωρητική υπολογισθείσα τιμή⁵ των 13.59 kcal/mol, δίχως όμως να σημαίνει πως πρόκειται περί σφάλματος. Η αρμονική συχνότητα ω_e συγκλίνει στους 368.8 cm^{-1} όταν η θεωρητικώς υπολογισθείσα τιμή⁵ είναι 363.2 cm^{-1} .

Η κύρια απεικόνιση ($C_0=0.82$) στην ισορροπία είναι:

$$|a^4\Sigma^- \rangle \approx 0.82 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 \rangle - 0.24 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^2 \rangle - 0.24 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 \rangle - 0.19 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^2 \rangle$$

Από τα φυσικά τροχιακά (MRCI) προκύπτουν οι ακόλουθοι γραμμικοί συνδυασμοί ατομικών τροχιακών.

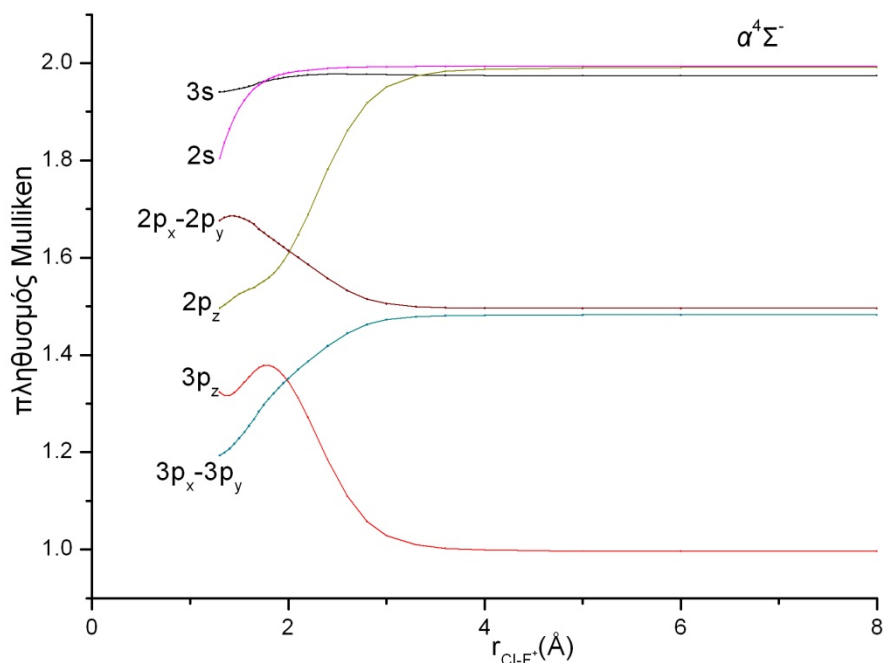
$$1\sigma \approx (0.99)2s^F + (0.12)3s^{Cl}$$

$$2\sigma \approx (1.02)3s^{Cl} - (0.18)2s^F$$

$$4\sigma \approx (0.92)3p_z^{Cl} - (0.70)2p_z^F + (0.16)3s^{Cl}$$

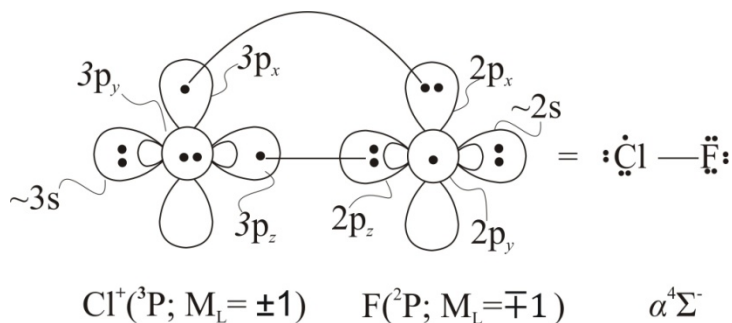
Παρατηρούμε ότι το 1σ εξαρτάται εξ ολοκλήρου από το $2s^F$ ατομικό τροχιακό και το 2σ από το $3s^{Cl}$. Ο δεσμός ο οποίος αναπαρίσταται από το 4σ τροχιακό σχηματίζεται από τα $3p_z^{Cl}$ και $2p_z^F$ ατομικά τροχιακά.

Από την πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken λαμβάνουμε το ακόλουθο διάγραμμα.



Σχήμα 15. Διάγραμμα πληθυσμιακής ανάλυσης της καταστάσεως $a^4\Sigma^-$ του ClF^+ .

Το nbL διάγραμμα το οποίο περιγράφει με ικανοποιητικό τρόπο αυτόν τον χημικό δεσμό είναι:



Σχήμα 16. Διάγραμμα nbL της καταστάσεως $\alpha^4\Sigma^-$ του ClF^+ .

Από την πληθυσμιακή ανάλυση Mulliken στο $A5z+d$ επίπεδο υπολογισμού προκύπτουν οι ατομικοί πληθυσμοί στο άπειρο και στην ισορροπία.

Ισορροπία: $3s^{1.97} 3p_z^{1.34} 3p_x^{1.35} 3p_y^{1.35} /_{Cl} 2s^{1.98} 2p_z^{1.61} 2p_x^{1.61} 2p_y^{1.61} /_F$

Άπειρο: $3s^{1.97} 3p_z^{1.00} 3p_x^{1.48} 3p_y^{1.48} /_{Cl} 2s^{1.99} 2p_z^{1.99} 2p_x^{1.50} 2p_y^{1.50} /_F$

Το Cl^+ πήρε $0.15e^-$ συνολικά. Συγκεκριμένα πήρε $0.35e^-$ μέσω του σ -σκελετού και έδωσε $0.26e^-$ μέσω του π -σκελετού. Άρα το μόριο στην πρώτη διηγερμένη κατάσταση παρουσιάζει την πολικότητα $(Cl^{+0.85}F^{-0.15})^+$.

Πίνακας 16. Ολικές ενέργειες $E(E_h)$, μήκος δεσμού (\AA), ενέργειες διασπάσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, και $\omega_e z_e$ (cm^{-1}) συχνότητες δόνησης, σταθερά σύζευξης περιστροφής δόνησης α_e (cm^{-1}) και τα δυναμικά ιοντισμού του ClF I.E. (eV) της διηγευμένης καταστάσεως $\alpha^4\Sigma^-$ του ClF^+ για τον μικρό και μεγάλο (L) ενεργό χώρο.

μέθοδος	-E	r_e	D_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\omega_e z_e$	α_e	I.E.
MRCI/4z	558.849110	1.956	9.71	167.7	-100.37	-30.72	2.919	0.00897	14.81
MRCI/5z	558.865321	2.006	11.24	324.7	7.8	-0.05	0.002	0.00816	14.73
MRCI/6z	558.868943	2.011	10.73	308.4	-5.6	-5.12	0.610	0.00699	14.78
MRCI+Q/4z	558.885895	1.949	12.41	460	57.7	8.57	-0.51	0.0092	14.98
MRCI+Q/5z	558.903691	1.964	13.90	359.1	6.8	-0.08	0.001	0.00707	14.89
MRCI+Q/6z	558.906927	1.972	13.03	355.1	7.1	0.03	-0.031	0.00740	14.96
CCSD(T)/4z	558.884508	1.807	6.41	544.6	1.2	-0.96	-0.105	0.00745	15.29
CCSD(T)/5z	558.897048	1.803	6.54	548.6	2.21	-0.56	-0.15	0.00754	15.36
MRCI-L/4z	558.870258	1.954	14.6	358.5	3.56	-0.984	0.127	0.00618	14.74
MRCI-L/5z	558.882368	1.950	14.75	360.3	3.8	-0.842	0.106	0.00625	14.83
MRCI-L/6z	558.886939	1.948	14.78	360.8	3.9	-0.80	0.100	0.00626	14.89
MRCI+Q-L4z	558.897906	1.953	15.86	366.6	3.72	-0.888	0.115	0.00603	14.87
MRCI+Q-L5z	558.910593	1.948	16.05	368.8	3.98	-0.742	0.094	0.006	14.89
MRCI+Q-L6z	558.915371	1.947	16.08	369.5	4.1	-0.70	0.088	0.00607	14.92
MRCI +DKH2-L/5z	560.380730	1.951	14.77	361.5	3.87	-0.848	0.108	0.00627	14.84
MRCI +DKH2-L/6z	560.385300	1.949	14.80	362.3	4.1	-0.74	0.113	0.00704	14.86
MRCI+Q+DKH2-L/5z	560.408796	1.949	16.07	370.1	4.07	-0.74	0.094	0.00606	14.87
MRCI+Q+DKH2-L/6z	560.413575	1.947	16.10	370.9	4.2	-0.66	0.1030	0.0069	14.89

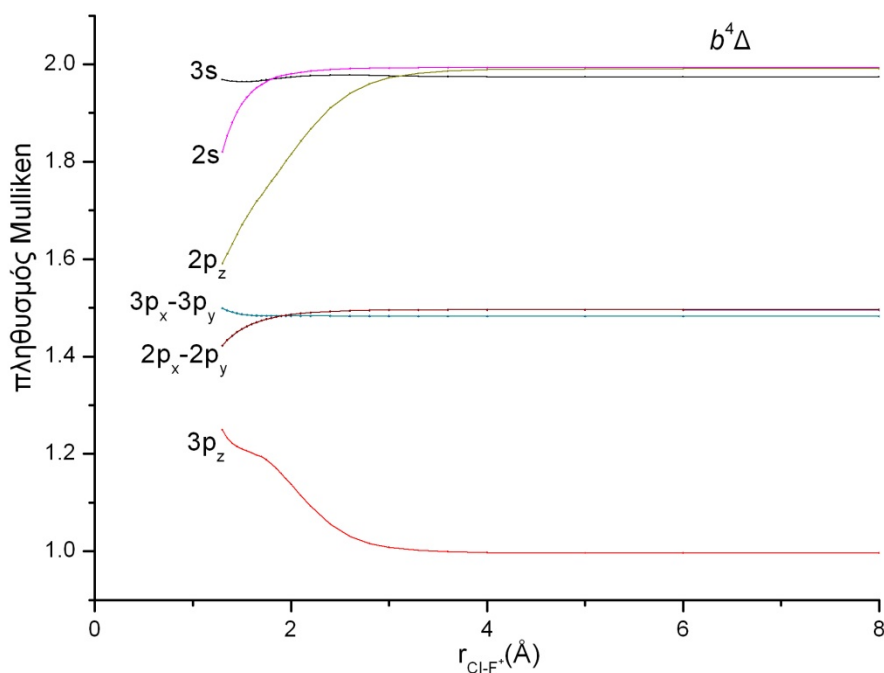
4. Η κατάσταση $b^4\Delta$

Η κατάσταση αυτή σχηματίζεται μέσω των αλληλεπιδράσεων της της $M_L = \pm 1$ θεμελιώδους συνιστώσας του $\text{Cl}^+ ({}^3P)$ με την $M_L = \pm 1$ συνιστώσα του $\text{F} ({}^2P)$. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 10 η κατάσταση $b^4\Delta$ αποτελεί την δεύτερη διηγερμένη κατάσταση του συστήματος ClF^+ με ενέργεια διασπάσεως 4.98 kcal/mol και απόσταση δεσμού $r_e = 2.478 \text{ \AA}$ για το επίπεδο MRCI+Q/A5Z+d.

Η απεικόνιση στην ισορροπία (A_2 συνιστώσα) είναι:

$$|b^4\Delta\rangle_{A_2} \approx 0.67 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1\rangle - 0.67 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^2\rangle$$

Από την πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken λαμβάνουμε το ακόλουθο διάγραμμα.



Σχήμα 17. Διάγραμμα πληθυσμιακής ανάλυσεως της καταστάσεως $b^4\Delta$ του ClF^+ .

Από την πληθυσμιακή ανάλυση Mulliken στο επίπεδο υπολογισμού A5Z+d προκύπτουν οι ατομικοί πληθυσμοί στο άπειρο και στην ισορροπία.

$$\text{Ισορροπία: } 3s^{1.98} 3p_z^{1.06} 3p_x^{1.50} 3p_y^{1.50} / \text{Cl} 2s^{1.99} 2p_z^{1.91} 2p_x^{1.49} 2p_y^{1.49} / \text{F}$$

$$\text{Άπειρο: } 3s^{1.97} 3p_z^{1.00} 3p_x^{1.48} 3p_y^{1.48} / \text{Cl} 2s^{1.99} 2p_z^{1.99} 2p_x^{1.50} 2p_y^{1.50} / \text{F}$$

Το Cl^+ συνολικά πήρε $0.07e^-$ μέσω του σ-σκελετού.

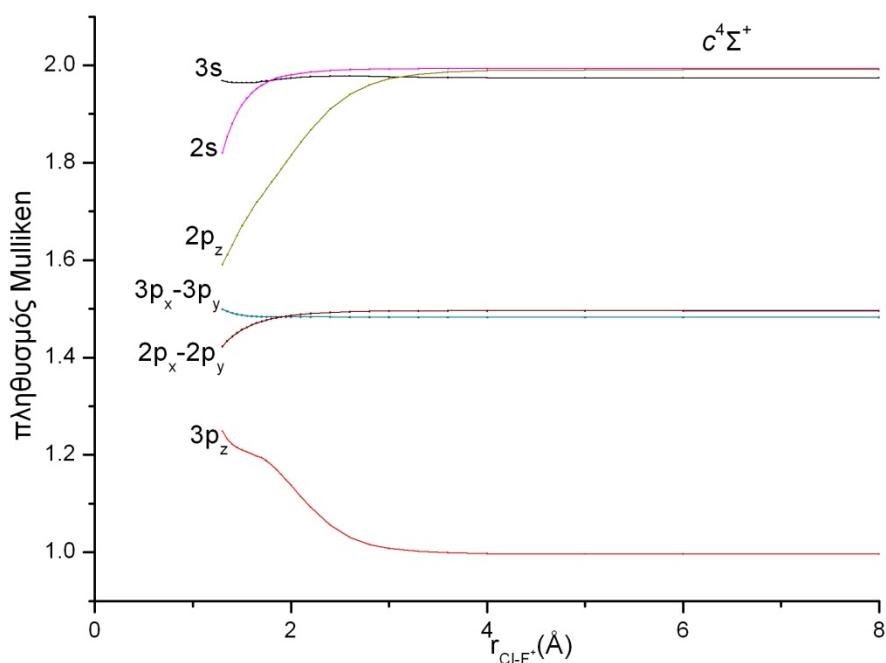
5. Η κατάσταση $c^4\Sigma^+$

Η κατάσταση $c^4\Sigma^+$ (δες Σχήμα 10) αντιστοιχεί αδιαβατικώς στους ατομικούς όρους $Cl^+(^3P)$ και $F(^2P)$. Οι συνιστώσες στις οποίες διασπάται το μόριο είναι $Cl^+(M_L = \pm 1)$ και $F(M_L = \mp 1)$. Η $c^4\Sigma^+$ είναι η τρίτη κατά σειρά διηγερμένη κατάσταση του συστήματος ClF^+ με ενέργεια διασπάσεως 4.64 kcal/mol και απόσταση δεσμού $r_e = 2.494 \text{ \AA}$ για το επίπεδο MRCI+Q/A5Z+d.

Η απεικόνιση στην ισορροπία είναι:

$$|c^4\Sigma^+\rangle \approx 0.67 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2\rangle + 0.67 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^1\rangle$$

Από την πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken λαμβάνουμε το ακόλουθο διάγραμμα.



Σχήμα 19. Διάγραμμα πληθυσμιακής ανάλυσης της καταστάσεως $c^4\Sigma^+$ του ClF^+ .

Από την πληθυσμιακή ανάλυση Mulliken στο επίπεδο υπολογισμού A5Z+d προκύπτουν οι ατομικοί πληθυσμοί στο άπειρο και στην ισορροπία.

Ισορροπία: $3s^{1.98} 3p_z^{1.06} 3p_x^{1.50} 3p_y^{1.50} /_{Cl} 2s^{1.99} 2p_z^{1.91} 2p_x^{1.49} 2p_y^{1.49} /_F$

Άπειρο: $3s^{1.97} 3p_z^{1.00} 3p_x^{1.48} 3p_y^{1.48} /_{Cl} 2s^{1.99} 2p_z^{1.99} 2p_x^{1.50} 2p_y^{1.50} /_F$

Το Cl^+ πήρε $0.09e^-$ μέσω του σ-σκελετού από το άτομο F.

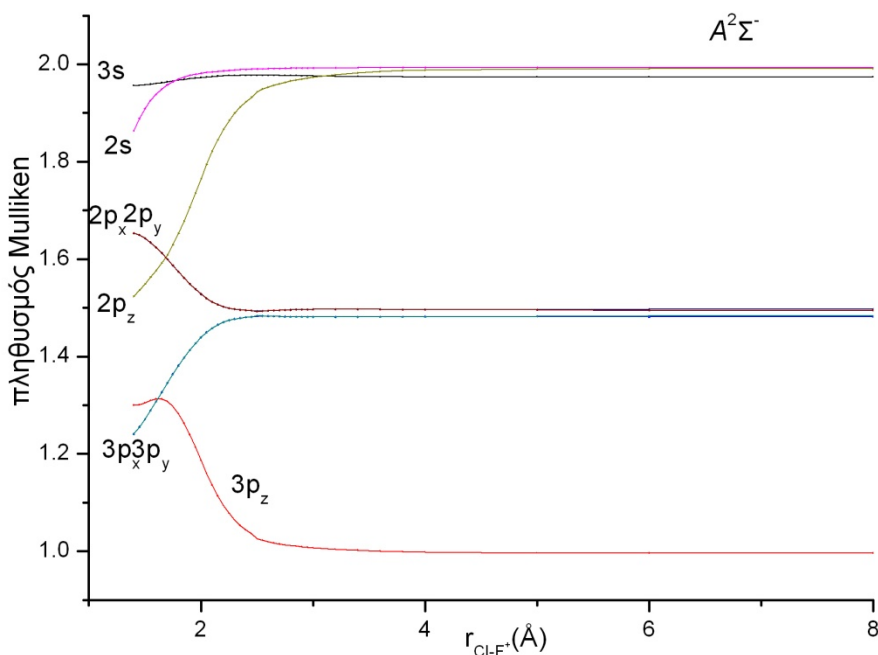
6. Η κατάσταση $A^2\Sigma^-$

Στο Σχήμα 10 παρουσιάζεται και η αμέσως επόμενη διηγερμένη κατάσταση $A^2\Sigma^-$ του μορίου ClF^+ στο επίπεδο MRCI+Q/ A5Z+d, η οποία προκύπτει από την αλληλεπίδραση της $M_L = \pm 1$ θεμελιώδους συνιστώσας του $\text{Cl}^+ (^3P)$ με την $M_L = \mp 1$ συνιστώσα του $\text{F} (^2P)$, και αποτελεί την τέταρτη κατά σειρά διηγερμένη κατάσταση του συστήματος ClF^+ με ενέργεια διασπάσεως 3.47 kcal/mol και απόσταση δεσμού $r_e = 2.645 \text{ \AA}$ για το επίπεδο MRCI+Q/A5Z+d.

Η απεικόνιση στην ισορροπία είναι:

$$|A^2\Sigma^- \rangle \approx 0.61 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^2 \rangle + 0.51 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 \rangle + 0.27 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^1 2\pi_y^2 \rangle$$

Από την πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken λαμβάνουμε το ακόλουθο διάγραμμα.



Σχήμα 20. Διάγραμμα πληθυσμιακής ανάλυσης της καταστάσεως $A^2\Sigma^-$ του ClF^+ .

Από την πληθυσμιακή ανάλυση Mulliken στο A5Z+d επίπεδο υπολογισμού προκύπτουν οι ατομικοί πληθυσμοί στο άπειρο και στην ισορροπία.

Απειρο: $3s^{1.97}3p_z^{1.00}3p_x^{1.48}3p_y^{1.48}/_{Cl}2s^{1.99}2p_z^{1.99}2p_x^{1.50}2p_y^{1.50}/_F$

Ισορροπία: $3s^{1.98}3p_z^{1.02}3p_x^{1.48}3p_y^{1.48}/_{Cl}2s^{1.99}2p_z^{1.96}2p_x^{1.49}2p_y^{1.49}/_F$

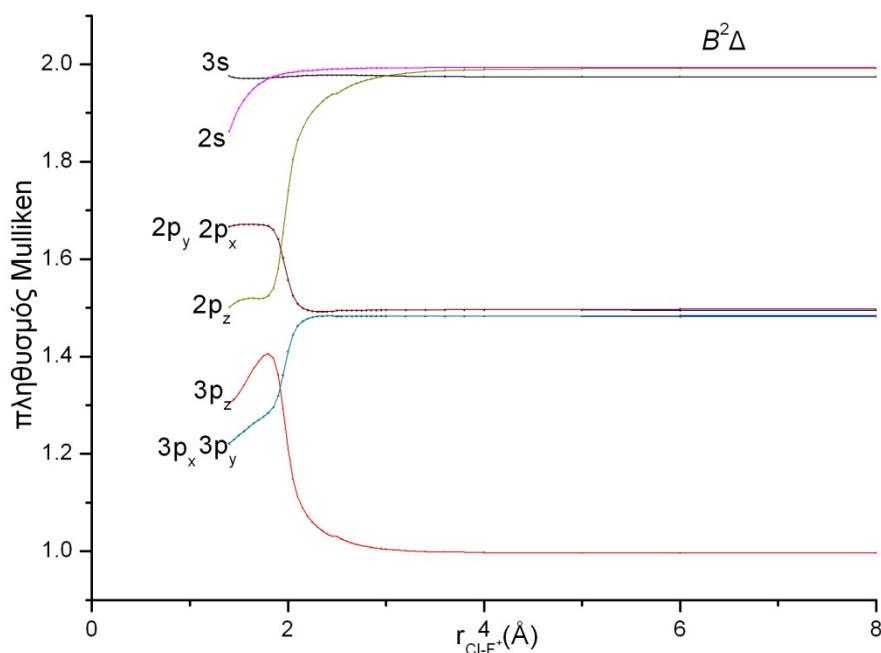
Παρατηρείται μεταφορά φορτίου $0.04e^-$ μέσω του σ -σκελετού από το άτομο του F προς το άτομο Cl^+ .

7. Η κατάσταση $B^2\Delta$

Η κατάσταση αυτή σχηματίζεται μέσω της αλληλεπίδρασης της $M_L = \pm 1$ συνιστώσας του $Cl^+(^3P)$ με την συνιστώσα $M_L = \pm 1$ του $F(^2P)$. Αποτελεί την πέμπτη κατά σειρά διηγευμένη κατάσταση του συστήματος ClF^+ με ενέργεια διασπάσεως 3.33 kcal/mol και απόσταση δεσμού $r_e = 2.609 \text{ \AA}$ για το επίπεδο MRCI+Q/A5Z+d.

Η απεικόνιση στην ισορροπία (A_2 συνιστώσα) είναι:

$$|B^2\Delta\rangle_{A_2} \approx 0.58 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2\rangle - 0.49 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1\rangle + 0.39 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1\rangle$$



Σχήμα 20. Διάγραμμα πληθυσμιακής αναλύσεως της καταστάσεως $B^2\Delta$ του ClF^+

Από την πληθυσμιακή ανάλυση Mulliken στο επίπεδο υπολογισμού A5Z+d προκύπτουν οι ατομικοί πληθυσμοί στο άπειρο και στην ισορροπία.

$$\text{Ισορροπία: } 3s^{1.98}3p_z^{1.03}3p_x^{1.48}3p_y^{1.48}/_{\text{Cl}}2s^{1.99}2p_z^{1.94}2p_x^{1.49}2p_y^{1.49}/_{\text{F}}$$

$$\text{Άπειρο: } 3s^{1.97}3p_z^{1.00}3p_x^{1.48}3p_y^{1.48}/_{\text{Cl}}2s^{1.99}2p_z^{1.99}2p_x^{1.50}2p_y^{1.50}/_{\text{F}}$$

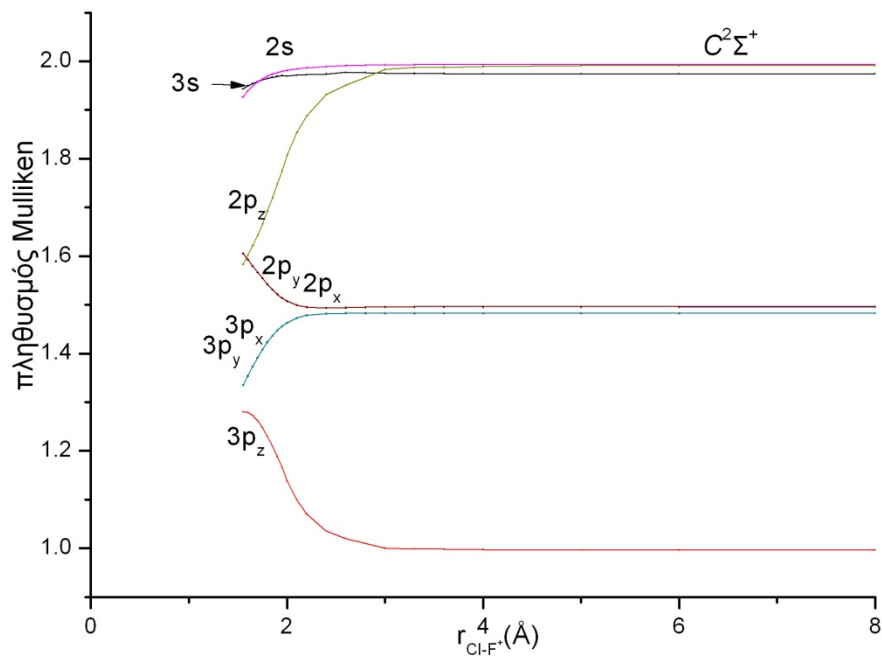
Το Cl⁺ πήρε συνολικά 0.06e⁻ μέσω του σ-σκελετού από το άτομο του F.

8. Η κατάσταση C²Σ⁺

Στο Σχήμα 10 παρουσιάζεται και η αμέσως επόμενη διηγερμένη κατάσταση C²Σ⁺ του μορίου ClF⁺ στο επίπεδο MRCI+Q/A5Z+d, η οποία προκύπτει από την αλληλεπίδραση της M_L = ±1 θεμελιώδους συνιστώσας του Cl⁺ (³P) με την M_L = ∓1 συνιστώσα του F (²P), και αποτελεί την έκτη κατά σειρά διηγερμένη κατάσταση του συστήματος ClF⁺ με ενέργεια διασπάσεως 2.93 kcal/mol και απόσταση δεσμού r_e = 2.679 Å για το επίπεδο MRCI+Q/A5Z+d.

Η απεικόνιση στην ισορροπία είναι:

$$\begin{aligned} |C^2\Sigma^+\rangle \approx & 0.50 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\bar{\pi}_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2\rangle + 0.50 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\bar{\pi}_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^1\rangle \\ & + 0.31 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\bar{\pi}_x^1 2\pi_y^2\rangle \\ & - 0.31 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\bar{\pi}_y^1\rangle \end{aligned}$$



Σχήμα 21. Διάγραμμα πληθυσμιακής ανάλυσης της καταστάσεως $C^2\Sigma^+$ του ClF^+ .

Από την πληθυσμιακή ανάλυση Mulliken στο A5Z+d επίπεδο υπολογισμού προκύπτουν οι ατομικοί πληθυσμοί στο άπειρο και στην ισορροπία.

Ισορροπία: $3s^{1.98}3p_z^{1.02}3p_x^{1.48}3p_y^{1.48}/_{Cl}2s^{1.99}2p_z^{1.95}2p_x^{1.49}2p_y^{1.49}/_F$

Άπειρο: $3s^{1.97}3p_z^{1.00}3p_x^{1.48}3p_y^{1.48}/_{Cl}2s^{1.99}2p_z^{1.99}2p_x^{1.49}2p_y^{1.50}/_F$

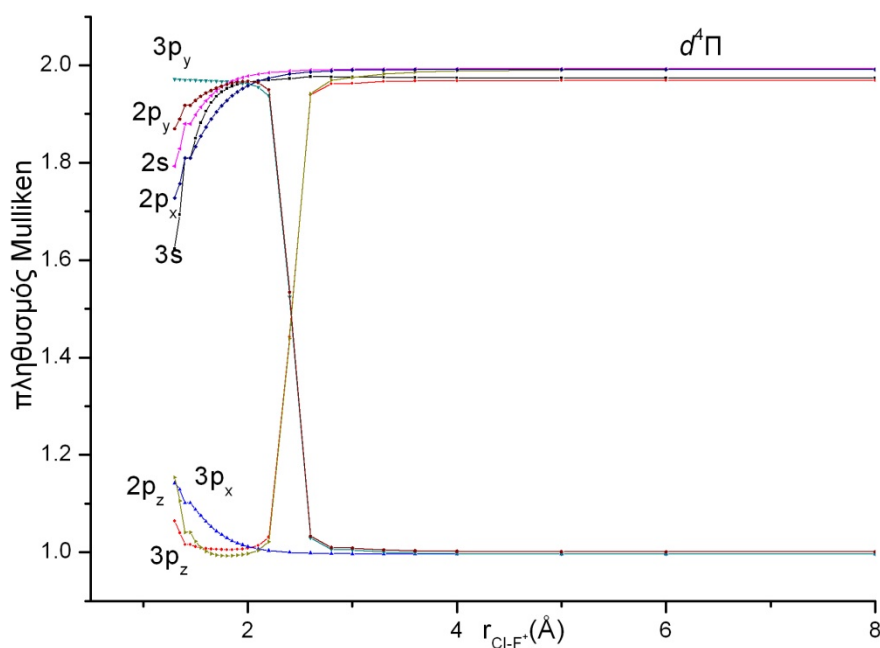
Από το άτομο του F μεταφέρθηκε συνολικό φορτίο $0.04e^-$. Πιο συγκεκριμένα μεταφέρθηκε φορτίο $0.04e^-$ στο Cl^+ μέσω του σ-σκελετού.

9. Η κατάσταση $d^4\Pi$

Στο Σχήμα 10 παρουσιάζεται και η αμέσως επόμενη διηγευμένη κατάσταση $d^4\Pi$ του μορίου ClF^+ στο επίπεδο MRCI+Q/A5z+d, η οποία προκύπτει από την αλληλεπίδραση της $M_L = 0$ θεμελιώδους συνιστώσας του $\text{Cl}^+ (^3P)$ με την $M_L = \pm 1$ συνιστώσα του $\text{F} (^2P)$, και αποτελεί την έβδομη κατά σειρά διηγευμένη κατάσταση του συστήματος ClF^+ με ενέργεια διασπάσεως 1.19 kcal/mol και απόσταση δεσμού $r_e = 3.274 \text{ \AA}$ για ο επίπεδο MRCI+Q/A5Z+d.

Η κύρια απεικόνιση ($C_0 = 0.96$) στην ισορροπία (B_1 συνιστώσα) είναι:

$$|d^4\Pi\rangle_{B_1} \approx 0.96 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1\rangle$$



Σχήμα 22. Διάγραμμα πληθυσμιακής ανάλυσης της καταστάσεως $d^4\Pi$ του ClF^+ .

Από την πληθυσμιακή ανάλυση Mulliken στο επίπεδο υπολογισμού A5Z+d προκύπτουν οι ατομικοί πληθυσμοί στο άπειρο και στην ισορροπία.

Ισορροπία: $3s^{1.98} 3p_z^{1.97} 3p_x^{1.00} 3p_y^{1.00} / \text{Cl} 2s^{1.99} 2p_z^{1.98} 2p_x^{1.99} 2p_y^{1.00} / \text{F}$

Άπειρο: $3s^{1.98} 3p_z^{1.97} 3p_x^{1.00} 3p_y^{1.00} / \text{Cl} 2s^{1.99} 2p_z^{1.98} 2p_x^{1.99} 2p_y^{1.00} / \text{F}$

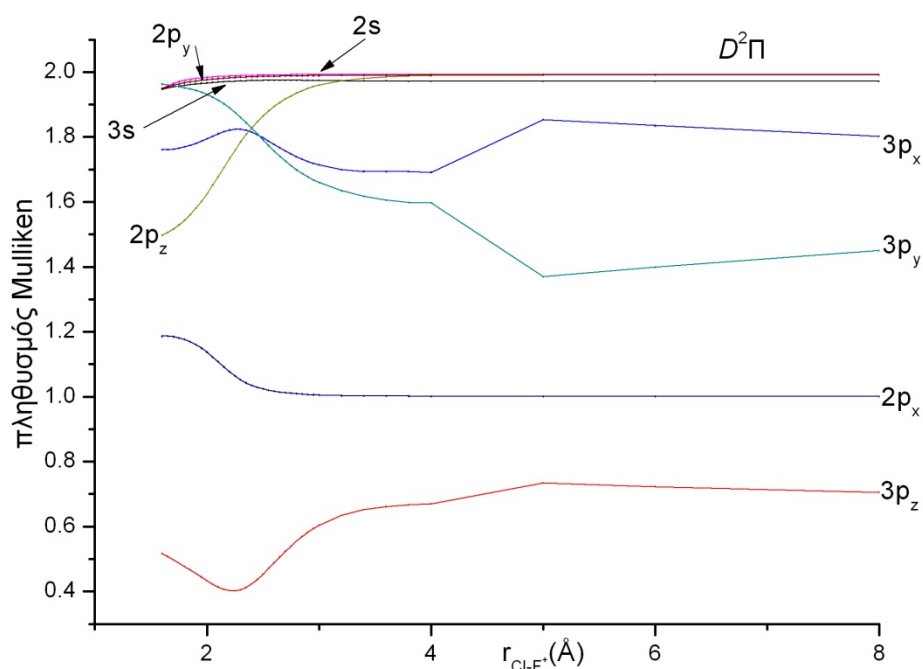
Στην ισορροπία δεν παρουσιάζεται συνολική μεταφορά φορτίου μεταξύ των δυο ατόμων.

10. Η κατάσταση $D^2\Pi$

Η κατάσταση $D^2\Pi$ αντιστοιχεί στους αδιαβατικούς όρους $Cl^+(^1D)$ με $M_L = 0$ και $F(^2P)$ με $M_L = \pm 1$ και είναι η κατάσταση με την μεγαλύτερη ενέργεια συνδέσεως για το δεύτερο κανάλι. Αποτελεί την όγδοη κατά σειρά διηγευμένη κατάσταση του συστήματος ClF^+ με ενέργεια διασπάσεως 16.34 kcal/mol και απόσταση δεσμού $r_e = 2.269 \text{ \AA}$ για το επίπεδο MRCI+Q/A5Z+d. Η κατάσταση $D^2\Pi$ είναι μια από τις ελάχιστες που έχουν μελετηθεί πειραματικώς και παρέχεται με ακρίβεια στα πειραματικά δεδομένα το δυναμικό ιοντισμού της, το οποίο λαμβάνει την τιμή I.E.= 16.25 eV. Η υπολογισθήσα τιμή που εξάγαμε είναι 16.34 eV για το επίπεδο MRCI+Q/ A5z+d, προσεγγίζοντας πάρα πολύ την πειραματική.

Η κύρια απεικόνιση ($C_0=0.81$) στην ισορροπία (B_1 συνιστώσα) είναι:

$$|D^2\Pi\rangle_{B_1} \approx 0.81 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2\rangle$$



Σχήμα 23. Διάγραμμα πληθυσμιακής ανάλυσεως της καταστάσεως $D^2\Pi$ του ClF^+

Από την πληθυσμιακή ανάλυση Mulliken στο επίπεδο υπολογισμού A5Z+d προκύπτουν οι ατομικοί πληθυσμοί στο άπειρο και στην ισορροπία.

Ισορροπία: $3s^{1.97} 3p_z^{0.40} 3p_x^{1.82} 3p_y^{1.88} /_{Cl} 2s^{1.99} 2p_z^{1.76} 2p_x^{1.06} 2p_y^{1.98} /_F$

Άπειρο: $3s^{1.97}3p_z^{0.70}3p_x^{1.80}3p_y^{1.45}/Cl2s^{1.99}2p_z^{1.99}2p_x^{1.00}2p_y^{1.99}/F$

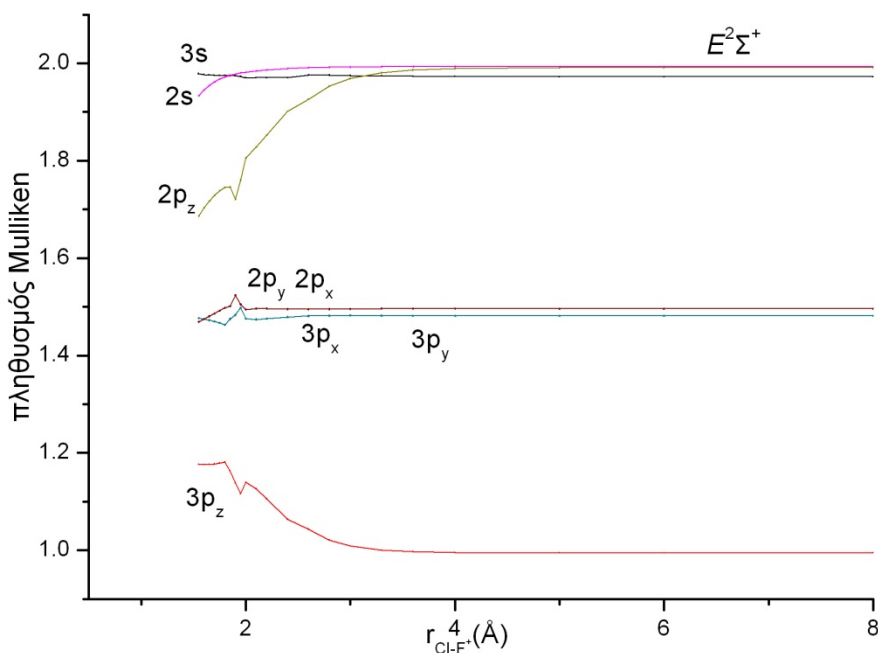
Το Cl^+ κερδίζει συνολικά $0.18e^-$. Συγκεκριμένα χάνει $1.57e^-$ μέσω του σ-σκελετού, κερδίζει $1.71e^-$ μέσω του π-σκελετού.

11. Η κατάσταση $E^2\Sigma^+$

Στο Σχήμα 10 παρουσιάζεται και η αμέσως επόμενη διηγερμένη κατάσταση $E^2\Sigma^+$ του μορίου ClF^+ στο επίπεδο MRCI+Q/A5z+d, η οποία προκύπτει από την αλληλεπίδραση της $M_L = \pm 1$ θεμελιώδους συνιστώσας του Cl^+ (1D) με την $M_L = \mp 1$ συνιστώσα του $F(^2P)$, και αποτελεί την ένατη κατά σειρά διηγερμένη κατάσταση του συστήματος ClF^+ με ενέργεια διασπάσεως 5.30 kcal/mol και απόσταση δεσμού $r_e = 2.470 \text{ \AA}$ για ο επίπεδο MRCI+Q/5z.

Η απεικόνιση στην ισορροπία είναι:

$$|E^2\Sigma^+\rangle \approx 0.50 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2\rangle + 0.50 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2\rangle + 0.37 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^1 2\pi_x^2 2\pi_y^1\rangle + 0.37 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\pi_y^2\rangle$$



Σχήμα 24. Διάγραμμα πληθυσμιακής ανάλυσης της καταστάσεως $E^2\Sigma^+$ του ClF^+

Από την πληθυσμιακή ανάλυση Mulliken στο επίπεδο υπολογισμού A5Z+d προκύπτουν οι ατομικοί πληθυσμοί στο άπειρο και στην ισορροπία.

$$\text{Ισορροπία: } 3s^{1.97}3p_z^{1.06}3p_x^{1.48}3p_y^{1.48}/_{Cl}2s^{1.99}2p_z^{1.90}2p_x^{1.49}2p_y^{1.49}/_F$$

$$\text{Άπειρο: } 3s^{1.97}3p_z^{0.99}3p_x^{1.48}3p_y^{1.48}/_{Cl}2s^{1.99}2p_z^{1.99}2p_x^{1.50}2p_y^{1.49}/_F$$

Το Cl⁺ παίρνει μέσω του σ-συστήματος 0.09e⁻.

12. Η κατάσταση F²Σ⁺

Στο Σχήμα 10 παρουσιάζεται και η αμέσως επόμενη διηγερμένη κατάσταση F²Σ⁺ του μορίου ClF⁺ στο επίπεδο MRCI+Q/A5z+d, η οποία προκύπτει από την αλληλεπίδραση της M_L = 0 θεμελιώδους συνιστώσας του Cl⁺ (¹D) με την M_L = 0 συνιστώσα του F(²P), και αποτελεί την δέκατη κατά σειρά διηγερμένη κατάσταση του συστήματος ClF⁺ με ενέργεια διασπάσεως 6.02 kcal/mol και απόσταση δεσμού r_e = 2.406 Å για το επίπεδο MRCI+Q/5z. Η κατάσταση 3²Σ⁺ αποτελεί την δεύτερη κατάσταση η οποία έχει μελετηθεί πειραματικώς και παρέχεται με ακρίβεια στα πειραματικά δεδομένα το δυναμικό ιοντισμού της, το οποίο λαμβάνει την τιμή I.E. = 17.81(8) eV. Η υπολογισθήσα τιμή που εξάγαμε είναι 16.80 eV για το επίπεδο MRCI+Q/A5Z+d, προσεγγίζοντας μεν την πειραματική τιμή με μια απόκλιση της τάξης του ενός eV.

Η απεικόνιση στην ισορροπία είναι:

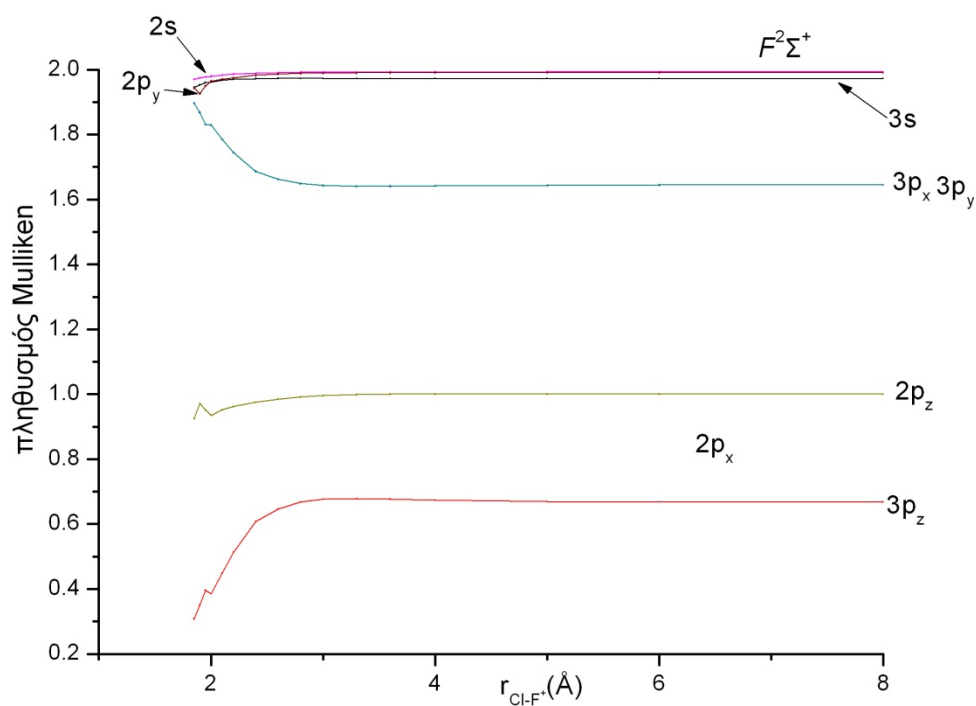
$$|F^2\Sigma^+\rangle \approx 0.51 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^2\rangle - 0.51 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2\rangle + 0.35 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2\rangle - 0.35 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_y^2\rangle$$

Από την πληθυσμιακή ανάλυση Mulliken στο επίπεδο υπολογισμού A5Z+d προκύπτουν οι ατομικοί πληθυσμοί στο άπειρο και στην ισορροπία.

$$\text{Ισορροπία: } 3s^{1.97}3p_z^{0.61}3p_x^{1.69}3p_y^{1.69}/_{Cl}2s^{1.99}2p_z^{0.98}2p_x^{1.98}2p_y^{1.98}/_F$$

$$\text{Άπειρο: } 3s^{1.97}3p_z^{0.67}3p_x^{1.64}3p_y^{1.64}/_{Cl}2s^{1.99}2p_z^{1.00}2p_x^{1.99}2p_y^{1.99}/_F$$

Παρατηρείται μηδενική μεταφορά φορτίου.



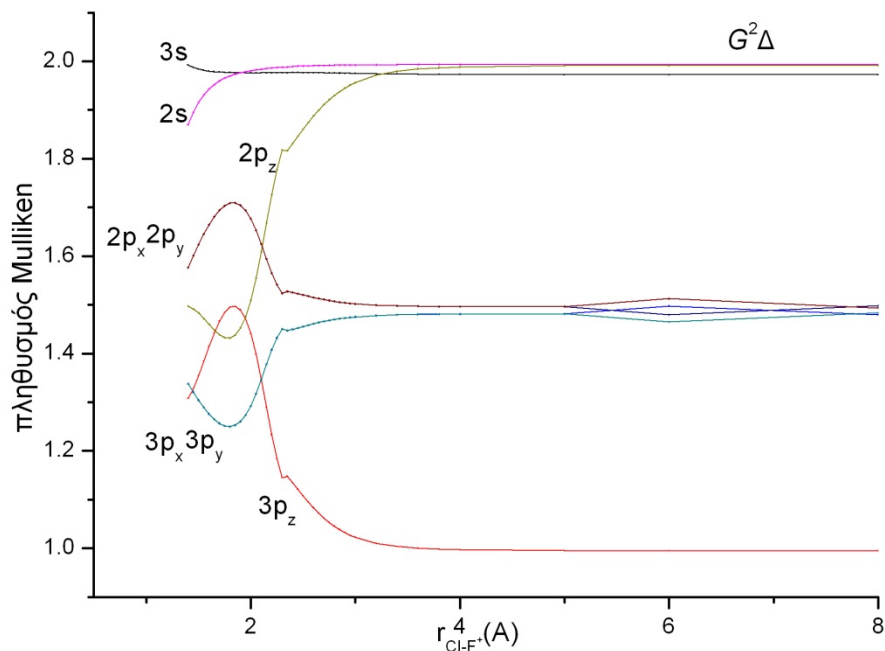
Σχήμα 25. Διάγραμμα πληθυσμιακής ανάλυσης της καταστάσεως $F^2\Sigma^+$ του ClF^+ .

13. Η κατάσταση $G^2\Delta$

Στο Σχήμα 10 παρουσιάζεται και η αμέσως επόμενη διηγερμένη κατάσταση $G^2\Delta$ του μορίου ClF^+ στο επίπεδο MRCI+Q/A5Z+d, η οποία προκύπτει από την αλληλεπίδραση της $M_L = \pm 1$ θεμελιώδους συνιστώσας του $Cl^+ (^1D)$ με την $M_L = \pm 1$ συνιστώσα του $F (^2P)$, και αποτελεί την ενδέκατη κατά σειρά διηγερμένη κατάσταση του συστήματος ClF^+ με ενέργεια διασπάσεως 6.87 kcal/mol και απόσταση δεσμού $r_e = 2.349 \text{ \AA}$ για ο επίπεδο MRCI+Q/A5z+d.

Η κυριαρχούσα απεικόνιση ($C_0=0.61$) στην ισορροπία (A_2 συνιστώσα) είναι:

$$\begin{aligned}
 |G^2\Delta\rangle_{A_2} \approx & 0.59 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\bar{\pi}_x^2 2\bar{\pi}_y^2\rangle - 0.46 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\bar{\pi}_y^1\rangle \\
 & - 0.39 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\bar{\pi}_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1\rangle \\
 & + 0.23 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^1 2\bar{\pi}_y^1\rangle
 \end{aligned}$$



Σχήμα 26. Διάγραμμα πληθυσμιακής ανάλυσης της καταστάσεως $G^2\Delta$ του ClF^+ .

Από την πληθυσμιακή ανάλυση Mulliken στο επίπεδο υπολογισμού A5Z+d προκύπτουν οι ατομικοί πληθυσμοί στο άπειρο και στην ισορροπία.

Ισορροπία: $3s^{1.98}3p_z^{1.15}3p_x^{1.45}3p_y^{1.45}/Cl 2s^{1.99}2p_z^{1.82}2p_x^{1.53}2p_y^{1.53}/F$

Άπειρο: $3s^{1.97}3p_z^{0.99}3p_x^{1.48}3p_y^{1.48}/Cl 2s^{1.99}2p_z^{1.99}2p_x^{1.49}2p_y^{1.50}/F$

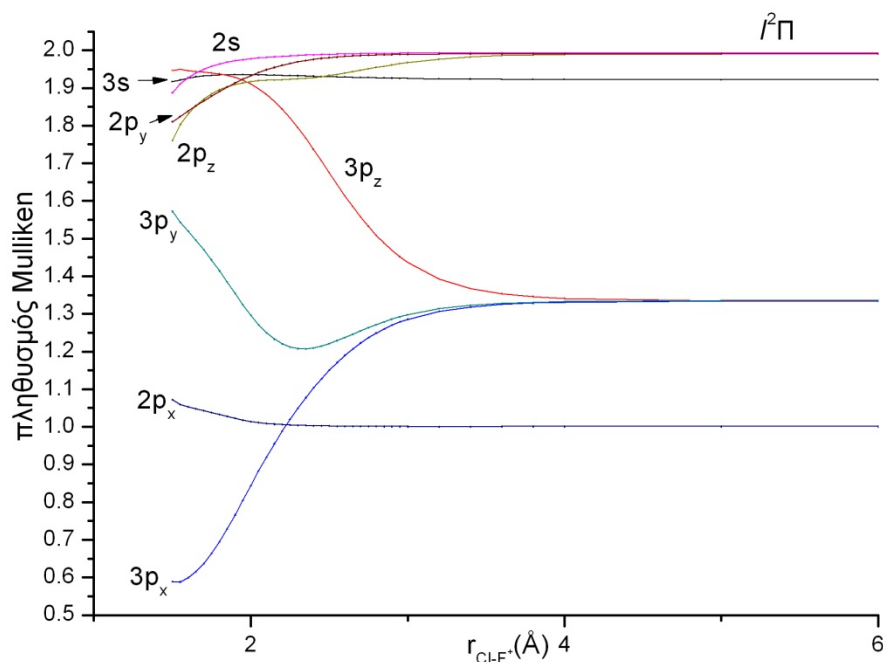
Η συνολική μεταφορά φορτίου από το F στο Cl^+ είναι $0.11e^-$. το F δίνει $0.18e^-$ μέσω του σ -σκελετού ενώ παίρνει $0.07e^-$ από τον π -σκελετό.

15. Η κατάσταση $I^2\Pi$

Στο Σχήμα 10 παρουσιάζεται και η αμέσως επόμενη διηγευμένη κατάσταση $I^2\Pi$ του μορίου ClF^+ στο επίπεδο MRCI+Q/A5Z+d, η οποία προκύπτει από την αλληλεπίδραση της $M_L = 0$ θεμελιώδους συνιστώσας του $\text{Cl}^+ (^1S)$ με την $M_L = +1$ συνιστώσα του $\text{F} (^2P)$, και αποτελεί την δέκατη Τρίτη κατά σειρά διηγευμένη κατάσταση του συστήματος ClF^+ με ενέργεια διασπάσεως 3.75 kcal/mol και απόσταση δεσμού $r_e = 2.706 \text{ \AA}$ για ο επίπεδο MRCI+Q/A5Z+d.

Η απεικόνιση στην ισορροπία (B_1 συνιστώσα) είναι:

$$|I^2\Pi\rangle_{B_1} \approx 0.58 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi_x^1 2\pi_x^2 2\pi_y^2\rangle + 0.55 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2\rangle + 0.40 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_x^1 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2\rangle$$



Σχήμα 28. Διάγραμμα πληθυσμιακής ανάλυσεως της καταστάσεως $I^2\Pi$ του ClF^+ .

Από την πληθυσμιακή ανάλυση Mulliken στο επίπεδο υπολογισμού A5Z+d προκύπτουν οι ατομικοί πληθυσμοί στο άπειρο και στην ισορροπία.

$$\text{Ισορροπία: } 3s^{1.93} 3p_z^{1.53} 3p_x^{1.24} 3p_y^{1.26} / \text{Cl } 2s^{1.99} 2p_z^{1.95} 2p_x^{1.00} 2p_y^{1.99} / \text{F}$$

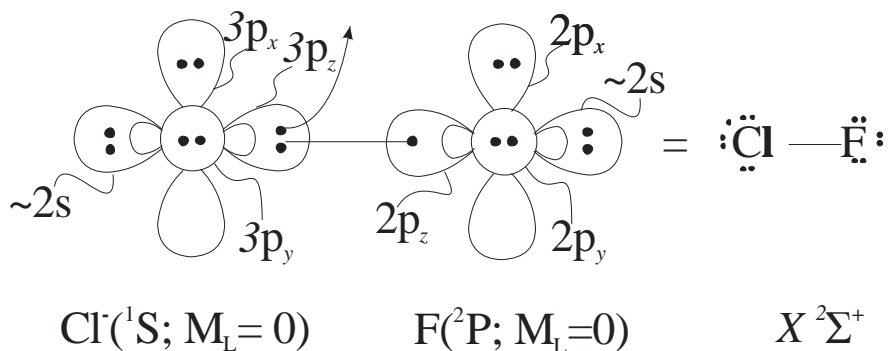
$$\text{Άπειρο: } 3s^{1.92} 3p_z^{1.33} 3p_x^{1.34} 3p_y^{1.34} / \text{Cl } 2s^{1.99} 2p_z^{1.99} 2p_x^{1.00} 2p_y^{1.99} / \text{F}$$

Η συνολική μεταφορά φορτίου που παρατηρείται από το F στο Cl^+ είναι $0.04e^-$.
Το Cl^+ παίρνει $0.2e^-$ από σ-σκελετό και χάνει $0.16e^-$ από π-σύστημα.

V. ΤΟ ΜΟΡΙΟ ClF⁻

1. Καταστάσεις του μορίου ClF⁻

Από τις ηλεκτρονικές συγγένειες των δυο ατόμων 3.3995eV για το F και 3.6171eV για το Cl καθίσταται σαφές ότι το άτομο του Cl είναι αυτό που μπορεί να προσλάβει ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο συμπληρώνοντας την εξωτερική του στοιβάδα προς σχηματισμό του ClF⁻. Οι αντίστοιχες τιμές τις οποίες λαμβάνουν οι ηλεκτρονικές συγγένειες των δύο ατόμων υπολογιστικώς είναι 3.4008eV για το F και 3.5745 eV για το Cl στο επίπεδο υπολογισμού MRCI+Q/A6Z+d. Η αλληλεπίδραση των ατόμων Cl⁻ και F προκαλεί τον σχηματισμό μιας καταστάσεως X²Σ⁺, η οποία μπορεί να απεικονισθεί με το παρακάτω διάγραμμα vbL:



Σχήμα 29. Διάγραμμα vbL της καταστάσεως X²Σ⁺ του ClF⁻.

Τέτοιου είδους αλληλεπίδραση είναι ελκτική. Η αλληλεπίδραση των δυο αυτών ατόμων προκαλεί επίσης τον σχηματισμό μιας α²Π καταστάσεως, η οποία είναι απωστική.

2. Σύνολο Βάσεως και Υπολογιστική Προσέγγιση

Και για τα δυο άτομα χρησιμοποιήθηκαν τα σύνολα συνεπούς συσχετίσεως του Dunning, τα οποία είχαν χρησιμοποιηθεί κατά τους υπολογισμούς του ουδέτερου μοριακού συστήματος προς άμεση σύγκριση και εξαγωγή συμπερασμάτων. Τα επαυξημένα σύνολα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν περιλαμβάνουν συναρτήσεις διαχύσεως οι οποίες είναι απαραίτητες για υπολογισμούς σε ανιόντα, καθώς τα ηλεκτρόνια βρίσκονται απομακρυσμένα από τους πυρήνες. Δίχως τις συναρτήσεις διαχύσεως τα αποτελέσματα θα ήταν εντελώς διαφορετικά.

Οι υπολογισμοί έγιναν στο επίπεδο CASSCF + απλές + διπλές διεγέρσεις (=MRCI). Ο ενεργός χώρος προκύπτει από την κατανομή δεκαπέντε ηλεκτρονίων σθένους (οκτώ για το Cl και επτά για το F) σε οκτώ διαθέσιμα τροχιακά, $(3s + 3p)_{Cl}$ και $(2s + 2p)_F$. Οι υπολογισμοί CASSCF έγιναν υπό συμμετρία C_{2v} και παρήγαγαν 2 συναρτήσεις απεικονίσεων.

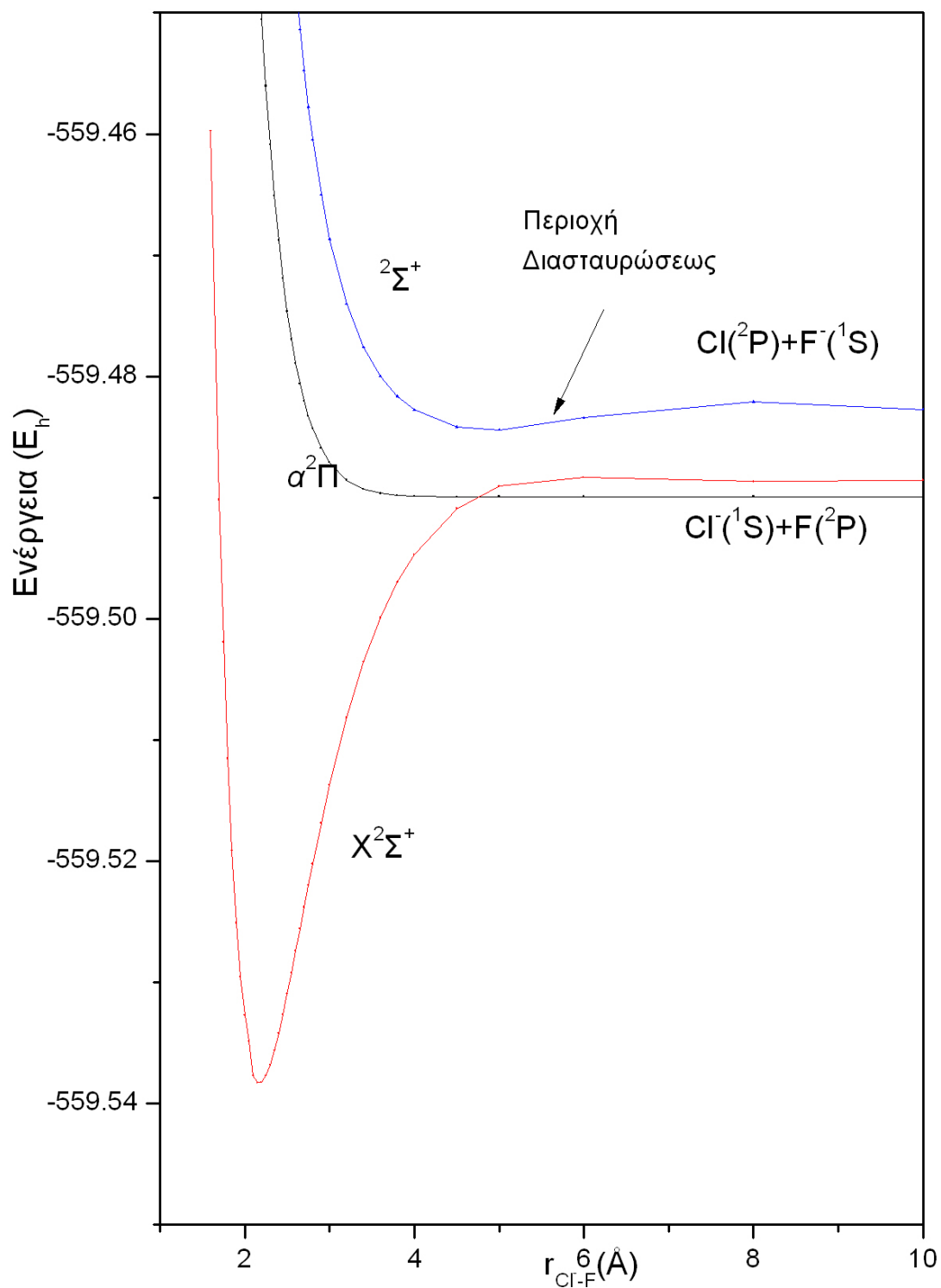
Όμως όπως και στην περίπτωση της ($\sigma^3\Pi$) του ClF αλλά και του ClF^+ που διασπάται στα προϊόντα $Cl^+(^1D) + F(^2P)$ και $Cl^+(^1S) + F(^2P)$ η προηγούμενη διαδικασία κρίθηκε ελλιπής, καθώς ο ενεργός χώρος CASSCF που χρησιμοποιήθηκε ήταν ανεπαρκής για να περατωθούν οι υπολογισμοί. Έτσι προχωρήσαμε σε αύξηση του ενεργού χώρου CASSCF με την προσθήκη τεσσάρων τροχιακών $(3s + 3p)_F$. Με την αύξηση του ενεργού χώρου οι συναρτήσεις απεικονίσεων αυξήθηκαν στις 354. Από αυτές τις απεικονίσεις έγιναν απλές και διπλές διεγέρσεις (MRCISD) κρατώντας διπλώς κατειλημένα ή όχι τα εσωτερικά ηλεκτρόνια του Cl αναλόγως αν το σύνολο βάσεως περιείχε συναρτήσεις εσωτερικών ηλεκτρονίων ή όχι. Ο συνολικός αριθμός των απεικονίσεων ήταν 5.8×10^8 για το επίπεδο MRCI/A6z+Q και μέσω της εσωτερικής συμπτώξεως (icMRCI) οι απεικονίσεις μειώθηκαν στις 8×10^6 .

Πέραν των υπολογισμών οι οποίοι περιείχαν την επίδραση των εσωτερικών ηλεκτρονίων πραγματοποιήθηκαν και υπολογισμοί οι οποίοι εμπεριείχαν σχετικιστική διόρθωση δευτέρας τάξεως.

Μια επιπλέον μέθοδος η οποία χρησιμοποιήθηκε είναι και η Coupled-Cluster για αυξανόμενη ποιότητα συνόλου βάσεως από το AQz+d στο A6z+d. Τέλος οι καμπύλες εξήχθησαν στο επίπεδο MRCI+Q/A5z+d.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο Σχήμα 28 απεικονίζονται οι καμπύλες των δυο προαναφερόμενων καταστάσεων μαζί με την ${}^2\Sigma^+$ η οποία είναι μια Van der Waals κατάσταση που καταλήγει στα προϊόντα $\text{Cl}({}^2\text{P}) + \text{F}({}^1\text{S})$ δεδομένου ότι η διαφορά στην ηλεκτραρνητικότητα των δυο ατόμων είναι μικρή. Έτσι πέραν της θεμελιώδους $\text{X}^2\Sigma^+$ καταστάσεως, προκύπτει και μια δεύτερη Van der Waals κατάσταση με μήκος δεσμού $r_e=4.8578\text{\AA}$, ενέργεια συνδέσεως $D_e=0.82\text{ kcal/mol}$, φασματοσκοπική σταθερά $\omega_e=44.7\text{ cm}^{-1}$ και αναρμονικότητα $\omega_e x_e=5.9\text{ cm}^{-1}$ στο επίπεδο υπολογισμού MRCI+Q/A5z+d.



Σχήμα 30. Καμπύλες δυναμικής ενεργείας των 3 καταστάσεων $X^2\Sigma^+$, $\alpha^2\Pi$, $^2\Sigma^+$ του ClF^- στο επίπεδο υπολογισμού MRCI+Q/A5Z+d.

3. Η ελκτική κατάσταση $X^2\Sigma^+$ του ClF^-

Στο Σχήμα 28 παρουσιάζεται η θεμελιώδης κατάσταση $X^2\Sigma^+$ του μορίου ClF^- στο επίπεδο υπολογισμού MRCI+Q/A5z+d, η οποία σχετίζεται με τα προϊόντα $Cl^-(^1S) + F(^2P)$. Στον πίνακα 17 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών της καταστάσεως $X^2\Sigma^+$ του ClF^- στα επίπεδα MRCI/aug-cc-V(Q+d)Z/Cl, aug-cc-V(5+d)Z/Cl, aug-cc-V(6+d)Z/Cl. Το μήκος δεσμού είναι μεγαλύτερο από αυτό του ουδέτερου, δηλαδή 2.1567 Å στο MRCI+DKH2/A6z+d επίπεδο υπολογισμού. Τα μεγέθη τα οποία υπολογίσθηκαν σε όλα τα σύνολα βάσεως είναι: ολικές ενέργειες E, ενέργειες διασπάσεως D_e , οι ηλεκτρονιακές συγγένειες E.A., μήκη δεσμών r_e , αρμονικές ω_e και αναρμονικές και $\omega_e x_e$ συχνότητες δονήσεως.

Παρατηρούμε ότι τα μεγέθη τα οποία υπολογίσθηκαν με την προσθήκη των τεσσάρων τροχιακών συγκλίνουν επαρκώς κατά την μετάβαση από σύνολο βάσεως τετραπλής ποιότητας σε πενταπλή, και από πενταπλής ποιότητας σε εξαπλή. Τα μόνα διαθέσιμα πειραματικά αποτελέσματα προς σύγκριση αφορούν τις ηλεκτρονικές συγγένειες είναι αυτά του Disper^t το 1978 με τιμή E. A. =1.5±0.3 eV. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών στα επίπεδα aug-cc-V(5+d)Z/Cl, aug-cc-V(6+d)Z/Cl βρίσκονται οριακά εντός των ορίων της τυπικής αποκλίσεως που δίνεται από τους ερευνητές που εξετέλεσαν την συγκεκριμένη εργασία. Η ενέργεια συνδέσεως D_e προσδιορίστηκε 29.32 kcal/mol. Η φασματοσκοπική σταθερά ω_e υπολογίστηκε 370.9 cm^{-1} ενώ η ανώτερη αναρμονικότητα $\omega_e x_e$ προσδιορίστηκε 2.378 cm^{-1} μέσω της αναλύσεως Duhnam.

Η κύρια απεικόνιση ($C_0=0.93$) στην ισορροπία είναι:

$$|X^2\Sigma^+\rangle \approx 0.93 |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi_x^2 1\pi_y^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2\rangle$$

Από την ανάλυση Mulliken στο A5z+d επίπεδο λαμβάνουμε τους ακόλουθους ατομικούς πληθυσμούς στο άπειρο και στην ισορροπία.

Οι πληθυσμοί Mulliken στην ισορροπία είναι:

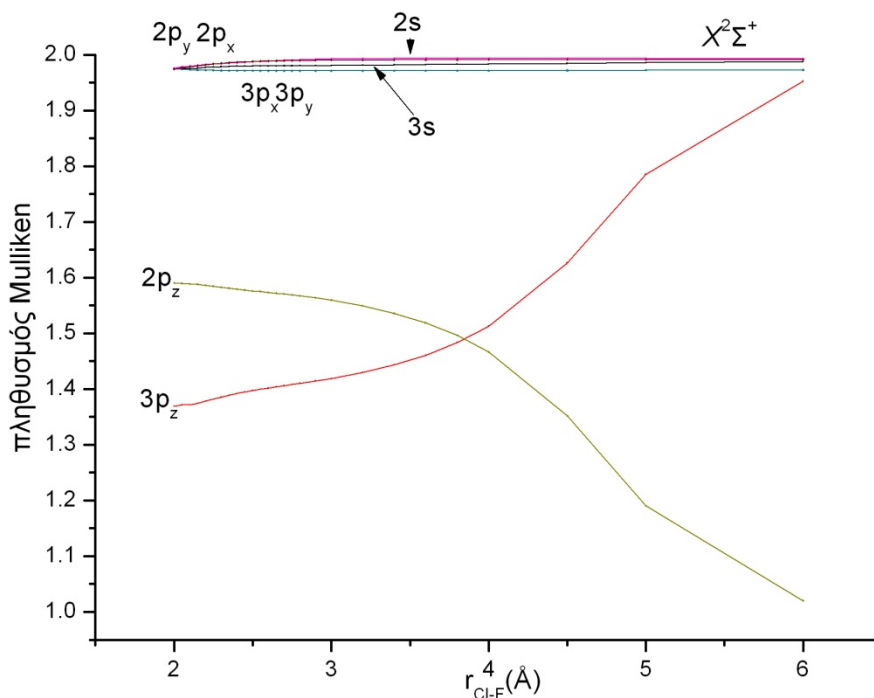
$$3s^{1.98} 3p_z^{1.37} 3p_x^{1.97} 3p_y^{1.97} / Cl \quad 2s^{1.98} 2p_z^{1.59} 2p_x^{1.98} 2p_y^{1.98} / F$$

Οι πληθυσμοί Mulliken στο άπειρο είναι:

$$3s^{1.99} 3p_z^{1.95} 3p_x^{1.97} 3p_y^{1.97} / Cl \quad 2s^{1.99} 2p_z^{1.02} 2p_x^{1.99} 2p_y^{1.99} / F$$

Το Cl^- προσφέρει συνολικά 0.6 e^- στην ισορροπία στο F. Πιο συγκεκριμένα, από την παραπάνω πληθυσμιακή ανάλυση φαίνεται ότι το F κερδίζει 0.6 e^- από το σκελετό.

Από την πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken λαμβάνουμε το ακόλουθο διάγραμμα



Σχήμα 31. Διάγραμμα πληθυσμιακής ανάλυσης της καταστάσεως $X^2\Sigma^+$ του ClF^-

Από τα φυσικά τροχιακά (MRCI) λαμβάνουμε τους ακόλουθους γραμμικούς συνδυασμούς ατομικών τροχιακών.

$$1\sigma \approx (0.97)2s^{\text{F}} + (0.13)3s^{\text{Cl}}$$

$$2\sigma \approx (0.97)3s^{\text{Cl}} - (0.17)2s^{\text{F}}$$

$$3\sigma \approx (0.73)2p_z^{\text{F}} - (0.54)3p_z^{\text{Cl}} + (0.14)3s^{\text{Cl}}$$

τα τροχιακά 1σ και 2σ ανήκουν εξ ολοκλήρου στα $2s^{\text{F}}$ και $3s^{\text{Cl}}$ αντίστοιχα. Ενώ το 3σ το οποίο παριστά τον δεσμό, ο οποίος σχηματίζεται από τα $2p_z^{\text{F}}$ και $3p_z^{\text{Cl}}$ ατομικά τροχιακά.

Πίνακας 17. Ολικές ενέργειες $E(E_h)$, μήκος δεσμού (Å), ενέργειες διασπάσεως D_e (kcal/mol), αρμονικές ω_e και αναρμονικές $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, και $\omega_e z_e$ (cm^{-1}) συχνότητες δονήσεως και οι ηλεκτρονιακές συγγένειες E.A. (eV) του ClF για την θεμελιώδη κατάσταση $X^2\Sigma^+$ του μορίου ClF⁻

μέθοδος	-E	r_e	D_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$\omega_e z_e$	E.A.
MRCI								
4z	559.482636	2.1600	29.37	372.9	2.985	0.060	-0.004	1.92
5z	559.496434	2.1560	29.39	374.1	2.589	-0.047	0.006	1.84
6z	559.501821	2.1490	29.41	407.3	24.319	5.375	-0.471	1.84
MRCI+Q								
4z	559.522063	2.1620	30.27	373.9	2.976	0.148	-0.013	2.15
5z	559.536668	2.1590	30.31	375.4	2.701	0.070	-0.006	2.14
6z	559.542331	2.1500	30.33	400.8	17.823	3.646	-0.311	2.14
MRCI+DKH2								
4z	560.979186	2.1620	29.32	372.6	2.719	-0.019	0.003	1.94
5z	560.993513	2.1780	29.35	365.1	-0.287	-0.355	0.002	1.84
6z	560.998819	2.1567	29.32	370.9	2.378	-0.141	0.013	1.83
MRCI+Q+DKH2								
4z	561.018274	2.1640	30.21	374.0	2.801	0.095	-0.008	2.17
5z	561.033654	2.1740	30.29	362.1	-2.796	-0.957	0.061	2.14
6z	561.039267	2.1566	30.27	372.7	2.028	-0.190	0.018	2.14
C-MRCI								
4z	559.775530	2.1540	28.83	373.1	2.784	-0.012	0.003	1.84
5z	559.807158	2.1520	28.82	385.1	8.048	1.218	-0.102	1.84
6z	559.812541	2.1478	28.84	422.9	33.258	7.660	-0.679	1.84
C-MRCI+Q								
4z	559.836576	2.1550	29.60	376.2	2.550	0.005	0.002	2.05
5z	559.870056	2.1490	29.68	399.3	15.541	3.309	-0.293	2.06
6z	559.875636	2.1411	29.64	399.6	14.529	2.787	-0.239	2.05
CC								
4z	559.528466	2.1680	29.71	363.0	3.199	0.068	-0.002	
5z	559.543777	2.1650	30.14	364.5	2.965	0.025	-0.001	2.23
6z	559.549768	2.1640	29.82	366.5	3.969	0.272	-0.023	2.24
CC+DKH2								
4z	561.024579	2.1700	29.65	361.5	1.418	-0.500	0.054	
5z	561.040853	2.1640	29.82	365.0	3.162	0.085	-0.007	2.24
6z	561.046842	2.1639	29.50	366.8	4.070	0.305	-0.026	2.24
C-CC								
4z	559.853577	2.1670	29.34	363.2	2.821	-0.109	0.019	
5z	559.888276	2.1630	29.40	364.7	2.416	-0.276	0.037	2.22
6z	559.894268	2.1628	29.08	366.4	3.177	-0.095	0.022	2.23

VI. ΣΥΝΟΨΙΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Αντικείμενο της παρούσης εργασίας αποτέλεσε η θεωρητική διερεύνηση της ηλεκτρονιακής δομής της θεμελιώδους και όλων των διηγεργμένων καταστάσεων του διαλογόνου ClF και των αντιστοιχών ιόντων του ClF[±]. Τα προ-εκτεθέντα αποτελέσματα αποτελούν την διατριβή διπλώματος ειδικεύσεως που εκπόνησα υπό την επίβλεψη του καθηγητού Αριστείδη Μαυρίδη και αφορούν στην ενδελεχή και εις βάθος διερεύνηση της ηλεκτρονιακής δομής των διατομικών συστημάτων ClF^{0,±}.

Εχρησιμοποιήθησαν υψηλού επιπέδου ab initio τεχνικές [MRCI και RCCSD(T)] σε συνδυασμό με πολύ μεγάλα σύνολα βάσεως. Υπολογίσθησαν ενέργειες διαστάσεως καθώς και μοριακές ιδιότητες όπως η διπολική ροπή, και εξήχθησαν οι συνήθεις φασματοσκοπικές σταθερές. Επίσης ελήφθη υπόψιν και η επίδραση των εσωτερικών ηλεκτρονίων καθώς επίσης και η επίδραση σχετικιστικών φαινομένων. Συνοψίζοντας πρέπει να σημειωθούν τα εξής:

1. Η εν λόγω εργασία αποτελεί μια επιτυχημένη προσπάθεια θεωρητικής διερευνησεως της πρώτης διηγεργμένης καταστάσεως $\alpha^3\Pi$ του συστήματος ClF και στοχεύει στο να διορθώσει προηγούμενες (εσφαλμένες) επιστημονικές εργασίες. Η ενέργεια συνδέσεως D_e προσδιορίστηκε 8.67 kcal/mol. Το μήκος δεσμού συγκλίνει στα $2.00 \pm 0.03 \text{ \AA}$. Η αρμονική συχνότητα $\omega_e x_e$ συγκλίνει στους 366.1 cm^{-1} ενώ η αναρμονική συχνότητα λαμβάνει την τιμή 10.67 cm^{-1} . Επίσης προσδιορίστηκε η διπολική ροπή με την μέθοδο πεπερασμένου πεδίου $\mu_{FF} = 1.538 \text{ D}$.
2. Η δεύτερη διηγεργμένη κατάσταση $A^1\Pi$ του συστήματος ClF είναι μια Van Der Waals κατάσταση με απόσταση ισορροπίας $r_e = 3.38 \text{ \AA}$ και ενέργεια διαστάσεως 0.46 kcal/mol.
3. Το κατιόν ClF⁺ εμφανίζει συνολικά 14 ελκτικές καταστάσεις προερχόμενες από τους τρεις συνδυασμούς προϊόντων $Cl^+(^3P, ^1D, ^1S) + F(^2P)$. μέσω της παρούσης εργασίας, πέραν των δυο χαμηλοτέρων ενεργειακά καταστάσεων ($X^2\Pi$ και $\alpha^4\Sigma^-$), πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά διερεύνηση για τις υπόλοιπες 12 και επαλήθευσις των δυο εξ αυτών για τις οποίες έχουν εξαχθεί πειραματικώς μόνον τα δυναμικά ιοντισμού. Αυτές είναι η $D^2\Pi$ και $F^2\Sigma^+$.
4. Η εξαχθήσα τιμή $D_e = 67.34 \text{ kcal/mol}$ στο MRCI+Q/6z, της θεμελιώδους $X^2\Pi$ καταστάσεως του ClF⁺ αντιστοιχεί σε μια ενέργεια $D_0 = 66.03 \text{ kcal/mol}$ η οποία βρίσκεται εντός του ορίου χημικής ακρίβειας με την αντίστοιχη πειραματική η οποία λαμβάνει την τιμή $D_0 = 65.72 \pm 0.92 \text{ kcal/mol}$. Το μήκος δεσμού λαμβάνει την τιμή $r_e = 1.537 \text{ \AA}$ ελατωμένη κατά 0.1 \AA από την αντίστοιχη τιμή ($r_e = 1.630 \text{ \AA}$) του μορίου ClF. Η φασματοσκοπική

- σταθερά ω_e προσδιορίστηκε στους 914.8 όταν η πειραματική είναι 912 cm^{-1} , και το δυναμικό ιοντισμού υπολογίσθηκε 12.61 eV σε πλήρη συμφωνία με πειραματική.
5. Η ενέργεια διαστάσεως D_e της πρώτης διηγερμένης $\alpha^4\Sigma^-$ καταστάσεως του ClF^+ συγκλίνει στις 16.05 kcal/mol παρουσιάζοντας μια απόκλιση της τάξης των 2.45 kcal/mol με την αντίστοιχη θεωρητική υπολογισθείσα τιμή⁵ των 13.59 kcal/mol, δίχως όμως να σημαίνει πως πρόκειται περί σφάλματος. Το μήκος δεσμού συγκλίνει στα 1.95 Å συμπίπτον προς τις υπολογισθείσες τιμές⁵. Η αρμονική συχνότητα ω_e συγκλίνει στους 368.8 cm^{-1} όταν η θεωρητικώς υπολογισθείσα τιμή⁵ είναι 363.2 cm^{-1} .
 6. Το ανιόν ClF^- εμφανίζει συνολικά τρεις καταστάσεις, δυο εκ των οποίων ($X^2\Sigma^+$ και $\alpha^2\Pi$) διασπώνται στα προϊόντα $\text{Cl}^- (^1S) + \text{F} (^2P)$ και μια ($^2\Sigma^+$) διασπάται στα προϊόντα $\text{Cl} (^2P) + \text{F}^- (^1S)$. Η παρούσα εργασία αποτελεί την πρώτη απόπειρα θεωρητικής διερευνύσεως της ηλεκτρονιακής δομής του ανιόντος ClF^- και χαρακτηρισμός της θεμελιώδους $X^2\Sigma^+$ καταστάσεως. Η ενέργεια συνδέσεως της θεμελιώδους $X^2\Sigma^+$ καταστάσεως του ClF^- υπολογίστηκε $D_e=29.32$ kcal/mol. Το μήκος δεσμού συνέκλινε στα 2.1567 Å ενώ η αρμονική σταθερά ω_e έλαβε την τιμή 370.9 cm^{-1} στο επίπεδο υπολογισμού MRCI+DKH2/A6Z+d.
 7. Η κατάσταση $^2\Sigma^+$ του ClF^- , η οποία προκύπτει από τα προϊόντα $\text{Cl} (^2P) + \text{F}^- (^1S)$, προσδιορίστηκε στο επίπεδο MRCI+Q/A5Z+d. Η ενέργεια συνδέσεως αυτής της καταστάσεως προσδιορίστηκε 0.82 kcal/mol με μήκος δεσμού $r_e=4.8578$ Å, αρμονική συχνότητα $\omega_e=44.7$ cm^{-1} και αναρμονικότητα $\omega_e x_e=5.9$ cm^{-1} .

VII. ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ-ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ-ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια και ανάπτυξη τους

HF	Hartree-Fock
SCF	Self Consistent Field
MCSCF	Multi Configuration Self Consistent Field
RHF	Restricted Hartree-Fock
UHF	Unrestricted Hartree-Fock
CI	Configuration Interaction
SDCI	Singles and Doubles Configuration Interaction
CCSD(T)	Coupled-Cluster singles and doubles and perturbative triples
RCCSD(T)	Restricted-HF-based CCSD(T)
CASSCF	Complete Active Space Self Consistent Field
MRCI	Multi Reference Configuration Interaction
icMRCI	Internally Contracted MRCI
cc	Correlation consistent
C-MRCI	Core-MRCI
MRCI-L	MRCI-Large
CF	Configuration Function
DKH2	Douglas-Kroll-Hess Second Order
BSSE	Basis Set Superposition Error
ACPF	Averaged Coupled Pair Functional
B3LYP	Becke (3-parametre) Lee-Yang-Parr
vbL	valence bond Lewis

VIII. ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. N. N. Greenwood and A. Earnshaw Chemistry of the Elements second edition (1997).
2. T. H. Dunning, Jr., *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*, J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
3. D. Tzeli and A. Mavridis, *On the dipole moment of the ground state $X^3\Delta$ of iron carbide, FeC*, J. Chem. Phys. **118**, 4984 (2003); [Accurate ab initio calculations of the ground states of FeC, FeC⁺, and FeC⁻](#), ibid. **132**, 194312 (2010).
4. MOLPRO, version 2006.1, a package of *ab initio* programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Knizia, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, and A. Wolf, see <http://www.molpro.net>.
5. L. Chen, D. E. Woon, T. H. Jr Dunning Bonding in ClF_n (n = 1-7) Molecules: Further Insight into the Electronic Structure of Hypervalent Molecules and Recoupled Pair Bonds *J. phys. Chem. A.* **113**, 45 12645-12654 (2009)
6. T. kiljunen, M. Bargheer, M Guhr, et al A potential energy surface and a trajectory study of photodynamics and strong-field alignment of ClF molecule in rare gas (Ar,Kr) solids *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 9, 2185-2197 (2004)
7. M. Bargheer, MY, RB Gerber, et al , Ultrafast Solvent-Induced Spin-Flip and Nonadiabatic Coupling: ClF in Argon Solids *PHYSICAL REVIEW LETTERS* **89**, 10, 2002
8. M. Bargheer, J. Pietzner, P. Dietrich, and N. Schwentner Ultrafast laser control of ionic-bond formation: ClF in argon solids *J. Chem. Phys.* **115**, 21, 9827-9834 (2001)
9. M. Bargheer, P. Dietrich, and N. Schwentner Spectroscopy and photodissociation of ClF in rare gas solids *J. Chem. Phys.* **115**, 149 (2001)

10. Y. G. Lazarou, A. V. Prossimitis, V. C. Papadimitriou, and P. Papagiannakopoulos Theoretical Calculation of Bond Dissociation Energies and Enthalpies of Formation for Halogenated Molecules *J. Phys. Chem. A*, **105**, 6729 (2001)
11. A. Ricca Heats of formation for ClF_n ($n=1-3$) *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 498 (2000)
12. A. B. Alekseyev, H. P. Liebermann, R. J. Buenker and D. B. Kokh Relativistic configuration interaction study of the ClF molecule and its emission spectra from 01 ion-pair states *J. Chem. Phys.*, **112**, 2274 (2000)
13. Bryce and Wasylishen Indirect Nuclear Spin-Spin Coupling Tensors in Diatomic Molecules: A Comparison of Results Obtained by Experiment and First Principles Calculations *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3197-3205 (2000)
14. Alekseev, Setser, and Tellinghuisen The $D^* - A^*$ Transition in ClF *J. mol. Spectrosc.*, **194**, 61 (1999)
15. Alekseev, Setser, and Tellinghuisen The A (3P1) State of ClF *J. mol. Spectrosc.*, **195**, 162 (1999)
16. W. A. de Jong, J. Styszynski, L. Visscher, W. C. Nieuwpoort, Relativistic and correlation effects on molecular properties: The interhalogens ClF, BrF, BrCl, IF, ICl, and IBr, *J. Chem. Phys.*, **108**, 5177 (1998)
17. K. B. Wiberg, J. D. Hammer, K. W. Zilm, J. R. Cheeseman and T. A. Keith NMR Chemical Shifts. 1. The Role of Relative Atomic Orbital Phase in Determining the Sign of the Paramagnetic Terms: ClF, CH_3F , CH_3NH_3^+ , FNH_3^+ , and HCtCF *J. Phys. Chem. A*, **102**, 8766 (1998)
18. Kokh, Alekseev, and Setser Analysis of the bound-free emission spectra from the $E(0^+)$ and $f(0^+)$ ion-pair states of ClF to obtain potentials for the ion-pair and repulsive valence states *J. Chem. Phys.* **109**, 1763 (1998)
19. V. A. Alekseev and D. W. Setser, Optical-optical double-resonance spectroscopic study of four ion-pair states of ClF and identification of the ClF.A 3P1. valence state *J. Chem. Phys.*, **107**, 4771 (1997)
20. S. A. Perera and R. J. Bartlett Relativistic effects at the correlated level. An application to interhalogens *Chem. Phys. Lett.*, **216**, 606 (1993)
21. A. J. Sadlej, Electric properties of diatomic interhalogens. A study of the electron correlation and relativistic contributions *J. Chem. Phys.*, **96**, 2048 (1992)
22. K. A. Peterson and R. C. Woods An *ab initio* investigation of the spectroscopic properties of ClF, ArF^+ , SF^- , and ClO^- in their ground electronic states *J. Chem. Phys.*, **92**, 7412 (1990)
23. K. V. Darvesh, R. J. Boyd, S. D. Peyerimhoff ELECTRONICALLY EXCITED STATES OF CHLORINE MONOFLUORIDE: A MULTI-REFERENCE CONFIGURATION INTERACTION STUDY *Chem. Phys.*, **121**, 361 (1988)
24. P. Scharf and R. Ahlrichs GEOMETRY AND BINDING ENERGY OF ClF AND ClF, *Chem. Phys.*, **100**, 237 (1985)
25. Ewig, Sur, and Banna A theoretical study of core and valence ionization in ClF *J. Chem. Phys.*, **75**, 5002 (1981)

26. R. E. Willis Jr. and W. W. Clark III Millimeter wave measurements of the rotational spectra of ClF, BrF, BrCl, ICl, and IBr, *J. Chem. Phys.*, **72**, 4946 (1980)
27. Dudin, A. V. *Inz Akad. Nauk. SSR Ser. Chim*, **11**, 2408, (1978)
28. Dispert, H. NEGATIVE ION FORMATION IN COLLISIONS BETWEEN POTASSIUM AND FLUORO-AND CHLOROMETHANES: ELECTRON AFFINITIES AND BOND DISSOCIATION ENERGIES, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.*, **28**, 49, (1978)
29. J. A. Coxon, *Dissociation energies of diatomic halogen fluorides*, *Chem. Phys. Lett.*, **33**, 136, (1975)
30. B. Fabricant and J. S. Muentzer, Molecular beam Zeeman effect and dipole moment sign of ClF*, *J. Chem. Phys.*, **66**, 5274, (1977)
31. P. C. Nordine Dissociation energy of chlorine monofluoride * *J. Chem. Phys.*, **61**, 224 (1974)
32. R. E. Davis *Hyperfine structure constants of chlorine monofluoride*, *J. Chem. Phys.*, **57**, 2836, (1972)
33. De Kock, R. W. Photoelectron spectra of halides Experimental and Theoretical study of ClF, ClF₃, BrF and BrF₃, *J. Mol. Phys.*, **24**, 1059, (1972)
34. Dibeler, V. H. *Photoionization study of chlorine monofluoride and the dissociation energy of fluorine*, *J. Chem. Phys.*, **53**, 4414, (1970)
35. L. Wharton and W. A. Klemperer, Rotational Dependency of the Stark Effect of a Polar Diatomic Molecule, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1881, (1963)
36. Chi-kin Law, Siu-Hung Chien, Wai-Kee Li, and Yu-san Cheung, Thermochemistry of Chlorine Fluorides ClF_n, n=1-7, and Their Singly Charged Cations and Anions: A Gaussian-3X Study, *J. Phys. Chem. A* **106**, 11271-11276, (2002)
37. C.P. ANDERSON, G MAMANTOV, W.E. BULL AND F.A. GRIMM, PHOTOELECTRON SPECTRUM OF CHLORINE MONOFLUORIDE *Chemical Phys. Lett.* **12**, 137, (1971).