

Quantenmechanische Zweizentren-Coulomb-Modelle für Acetylen, Äthylen und Äthan*

HERMANN HARTMANN und KLAUS HELFRICH

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 29. Januar 1968

Quantum Mechanical Two Center Models for Acetylene, Ethylene and Ethane

Diatomic orbitals (H_2^+ -like functions) were used as molecular orbitals to form a 10-row Heisenberg-Slater-determinant for the valence electrons of acetylene and a 14-row determinant for the valence electrons of ethane. Optimizing the effective nuclear charge Z_0 , points of the energy surfaces for a rectangular grid were calculated from the determinantal approximations for the two molecules. The ground state of ethylene was similarly treated as a mixture of two symmetry-adapted linear combinations of 12-row determinants. The resulting eigenvalue problem gave an approximation for height and shape of the barrier of internal rotation and for the twisting frequency of ethylene.

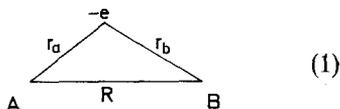
Aus zweiatomigen Bahnfunktionen (H_2^+ -artigen Funktionen) wurde eine 10-reihige Heisenberg-Slater-Determinante für die Valenzelektronen des Acetylens und eine 14-reihige Heisenberg-Slater-Determinante für die Valenzelektronen des Äthans aufgebaut. Unter Optimierung der effektiven Kernladungszahl Z_0 wurden die aus den Determinanten resultierenden Energiehyperflächen abgetastet. Ähnlich wurde der Grundzustand des Äthylens als Mischung zweier symmetrieadaptierter Linearkombinationen aus 12-reihigen Heisenberg-Slater-Determinanten angesetzt, wobei sich zusätzlich Höhe und Gestalt des Behinderungspotentials und die Frequenz der Verdrillung aus dem resultierenden Eigenwertproblem in Näherung ergaben.

Orbitales diatomiques (analogue à H_2^+ fonctions) sont utilisés pour construire un déterminant d'Heisenberg-Slater à 10 rangs pour les électrons de valence d'acétylène et un déterminant à 14 rangs pour les électrons de valence d'éthane. En optimisant la charge effective nucléaire Z_0 des points de la surface d'énergie se sont dérivés de l'approximation déterminantal pour les deux molécules. D'une façon analogue l'état fondamental d'éthylène s'était traité en le considérant comme une mixture de deux combinaisons linéaires symétrie adaptés de déterminants d'Heisenberg-Slater à 12 rangs. Le problème résultant de valeur propre servait comme approximation pour l'hauteur et la forme de la barrière de rotation interne et pour la fréquence de torsion d'éthylène.

1. Einleitung: Kennzeichnung der Zweizentren-Coulomb-Modelle

Die im folgenden beschriebenen Modelle stellen eine Verallgemeinerung des von Hartmann [1] und Hartmann und Gliemann [2] zur Methan-Behandlung verwandten Einzentrum-Modells auf zwei Zentren dar. Für die Valenzelektronen der hier betrachteten Moleküle C_2H_{2n} wird

$$\left\{ -\frac{\Delta}{2} - Z_0 \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right) \right\} \chi = \varepsilon \chi$$



als repräsentative Einelektron-Gleichung angesehen. Die Modell-Gleichung (1) ist die Schrödinger-Gleichung für ein Elektron im Feld zweier gleicher Punktladungen Z_0e , die an den Orten A und B im Abstand R lokalisiert sind. Die Lö-

* Auszugsweise auf dem Symposium über Theoretische Chemie in Zürich, 28. März bis 1. April 1966, vorgetragen.

sungen von (1) sind zweiatomige Bahnfunktionen (diatomic orbitals), und zwar speziell H_2^+ -ähnliche Funktionen. Sie besitzen die Form

$$\chi = \sqrt{\frac{8}{R^3}} U(\mu) V(v) W(\phi), \quad (2)$$

wobei $\mu = (r_a + r_b)/R$, $v = (r_a - r_b)/R$, ϕ die Koordinaten des gestreckten Rotationsellipsoids bedeuten, in denen (1) separierbar ist. Für diese Untersuchung wurden die zweiatomigen Bahnfunktionen in der Darstellung von Hylleraas [3] bzw. Baber und Hassé [4]

$$U(\mu) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j L_{|m|+j}^{m|}(x) \cdot (\mu^2 - 1)^{|m|/2} \quad \text{mit} \quad x = 2p(\mu - 1) \quad (2a)$$

$$V(v) = \sum_{k=0}^{\infty} d_k P_{|m|+k}^{m|}(v)$$

$$W(\phi) = e^{im\phi} / \sqrt{2\pi}$$

erzeugt, entsprechend $(\chi, \chi) = 1$ normiert und in die bequemere Rechenform

$$U(\mu) = e^{-pt} \{t(t+2)\}^{|m|/2} \sum_{j=0}^{N_c} \tilde{c}_j t^j \quad \text{mit} \quad t = \mu - 1 \quad (2b)$$

$$V(v) = \{v^2 - 1\}^{|m|/2} \sum_{k=0}^{N_d} \tilde{d}_k v^k \quad \text{mit} \quad \int_{-1}^1 V^2(v) dv = 1$$

gebracht (Gendo). Die Berechnung der zur Konstruktion der zweiatomigen Bahnfunktionen erforderlichen Eigenparameter p (Energieparameter) und A' (Separationskonstante) wird in Anhang 1 beschrieben. Zur Rechenzeiterparnis wurde durchweg mit verkürzten normierten Bahnfunktionen gearbeitet, und zwar mit dreigliedrigen Approximationen ($N_c = 2$; $N_d = 4$ oder 5 , vgl. (2b)).

Der Modellparameter Z_0 , die effektive Kernladungszahl, dient als Variationsparameter, genauer das Produkt RZ_0 , von dem allein der Energieparameter p und die Koeffizienten c_j und d_k in (2a) abhängen. Bei Acetylen (C_2H_2) ist auch der Zentrenabstand R Variationsparameter (Modell 2), während sonst die Funktionszentren A, B und die Orte der größeren Atome C_1, C_2 zusammenfallen ($R = d$).

Die 4 inneren Elektronen (Rumpfelektronen) der Kohlenstoffe werden nur durch ihre Abschirmwirkung berücksichtigt ($Z_C = 4$) sowie dadurch, daß die beiden tiefsten Zustände $1s_\sigma$ und $2p\sigma_u$ des Zweizentren-Coulomb-Problems (1) bei der Besetzung mit Valenzelektronen ausgelassen werden (Fig. 1).

Die Besetzung der restlichen Bahnfunktionen von unten nach oben mit Valenzelektronen liefert unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips die folgenden Konfigurationen (Fig. 1; $RZ_0 \approx 5,5$):

$$10 \text{ Valenzelektronen: } N_2, C_2H_2, (C_2)^{2-} \\ (2s_\sigma)^2 (3p\sigma_u)^2 (3d\sigma_g)^2 (2p\pi_u)^4 \quad (3a)$$

$$12 \text{ Valenzelektronen: } O_2, C_2H_4, (C_2)^{4-} \\ (2s_\sigma)^2 (3p\sigma_u)^2 (3d\sigma_g)^2 (2p\pi_u)^4 (3d\pi_g)^2 \quad (3b)$$

$$14 \text{ Valenzelektronen: } F_2, C_2H_6, (C_2)^{6-} \\ (2s_\sigma)^2 (3p\sigma_u)^2 (3d\sigma_g)^2 (2p\pi_u)^4 (3d\pi_g)^4. \quad (3c)$$

Die angegebenen 10-Valenzelektronen- und 14-Valenzelektronen-Systeme besitzen demnach Grundzustände mit abgeschlossenen Schalen, die durch 1 Heisenberg-Slater-Determinante (Modell-Molekülfunktion) der Form

$$\Phi_{\text{Modell}} = |2s\sigma_g \overline{2s\sigma_g} 3p\sigma_u \overline{3p\sigma_u} 3d\sigma_g \overline{3d\sigma_g} 2p\pi_u + \overline{2p\pi_u} + 2p\pi_u - \overline{2p\pi_u}| \quad (4a)$$

bzw. bei 14 Elektronen

$$\Phi_{\text{Modell}} = |2s\sigma_g \overline{2s\sigma_g} 3p\sigma_u \overline{3p\sigma_u} 3d\sigma_g \overline{3d\sigma_g} 2p\pi_u + \overline{2p\pi_u} + 2p\pi_u - \overline{2p\pi_u} - 3d\pi_g + \overline{3d\pi_g} + 3d\pi_g - \overline{3d\pi_g}| \quad (4c)$$

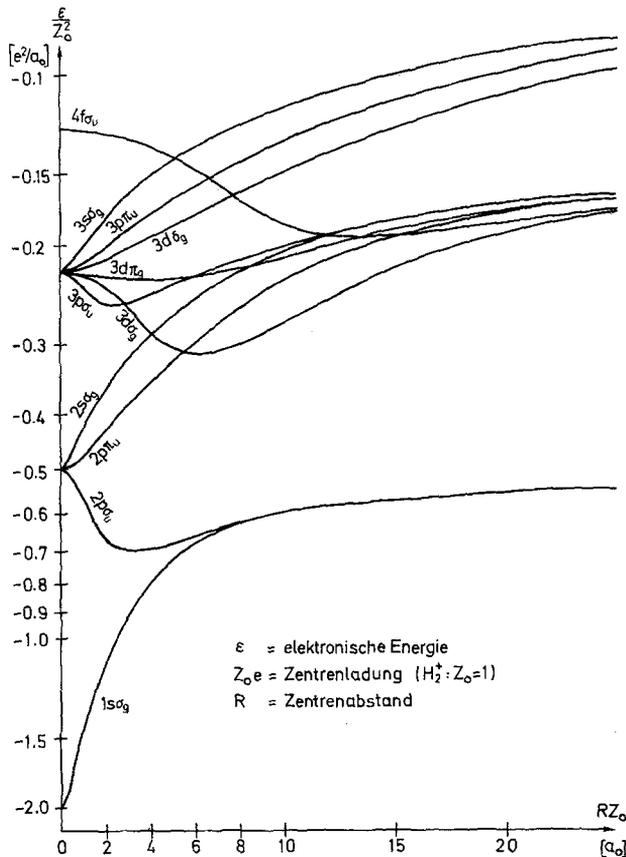


Fig. 1. Tiefste Zustände des Zweizentren-Coulomb-Problems (gleiche Zentren)

aus Modell-Spinbahnfunktionen approximiert werden können. Dagegen wird für die 12-Valenzelektronen-Systeme eine Konfiguration mit einer halboffenen Schale $(3d\pi_g)^2$ erhalten, die Anlaß zu 6 im Modell miteinander entarteten Heisenberg-Slater-Determinanten gibt und in Abschnitt 2, b) mit Mitteln der Darstellungstheorie weiterbehandelt wird.

2. Behandlung der Moleküle C_2H_{2n} mit Modellfunktionen zur Festlegung der optimalen Modellparameter

a) Acetylen, Äthan

Z bezeichne die Ladungszahl jedes der beiden größeren Atomrümpfe, deren Orte C_1 bzw. C_2 mit dem Abstand d seien. Die Indices i, j laufen über die Valenzelektronen, der Index P läuft über die Protonen des Moleküls. Dann ist

$$H_{\text{Mol.}} = - \sum_i \frac{A_i}{2} - Z \sum_i \left(\frac{1}{r_{C_1 i}} + \frac{1}{r_{C_2 i}} \right) - \sum_P \sum_i \frac{1}{r_{P i}} - \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}} + E_{\text{KA}} \quad (5)$$

der Hamilton-Operator der Valenzelektronen des Moleküls, E_{KA} der aus der Abstoßung der Rümpfe bzw. Protonen herrührende nichtelektronische Energiebestandteil

$$E_{\text{KA}} = \frac{Z^2}{d} + Z \sum_P \left(\frac{1}{r_{C_1 P}} + \frac{1}{r_{C_2 P}} \right) + \sum_{P < P'} \sum \frac{1}{r_{PP'}} \quad (6)$$

Der Modellparameter RZ_0 (bei C_2H_2 auch der Zentrenabstand R) wurde nun für jedes der 10-Valenzelektronen- und der 14-Valenzelektronen-Systeme, und zwar für eine hinreichend große Zahl verschiedener Anordnungen der Atomkerne, aus der Forderung

$$E = \langle \Phi_{\text{Modell}} | H_{\text{Mol.}} | \Phi_{\text{Modell}} \rangle = \text{Minimum bezüglich } RZ_0(R) \quad (7)$$

bestimmt.

Zu diesem Zweck wurde der Erwartungswert E der Energie für $RZ_0 = 5,0$ (0,5) 10,0 (bei festgehaltenen geometrischen Parametern) berechnet und der Optimalwert von RZ_0 mit Hilfe eines Interpolationspolynoms 4. Grades durch die 5 tiefsten Punkte (RZ_0, E) bestimmt (Optimierung). Ähnlich wurden dann auch (in den äußeren Schleifen des gleichen Programms) die Optimalwerte der geometrischen Parameter gefunden.

Dabei wurde der Erwartungswert E der Energie entsprechend den Slater-Condon-Regeln (vgl. z. B. Parr [6]) als Summe von Ein- und Zweielektronenintegralen mit absplittbaren reziproken Potenzen von R als Faktoren erhalten:

Faktor	Grundintegral	Algol-Prozedur	(8)
R^{-2}	$T_2[k] = \left(\chi_k \left \frac{-R^2 A}{2} \right \chi_k \right)$	T_2	
R^{-1}	$U_{11}[k] = \left(\chi_k \left \frac{R}{r_a} + \frac{R}{r_b} \right \chi_k \right)$	Gendo (Teilergebnis)	
R^{-1}	$U_{21}[k, l] = \left(\chi_k \left \frac{R}{ \vec{r} - \vec{r}_p } \right \chi_l \right)$	Taberna (Nuclear Attraction)	
R^{-1}	$J_1[k, l] = \left(\chi_k \chi_l \left \frac{R}{r_{12}} \right \chi_k \chi_l \right)$ (invariantes Coulombintegral)	Elrep (Repulsion)	
R^{-1}	$K_1[k, l] = \left(\chi_k \chi_l \left \frac{R}{r_{12}} \right \chi_l \chi_k \right)$ (invariantes Austauschintegral)		

Die benutzten Grundintegrale T_2 , U_{11} , J_1 und K_1 hängen nur vom Modellparameter RZ_0 , aber nicht vom Zentrenabstand R ab und lassen sich deswegen in kleinen Tabellen festhalten.

Die Dreizentren-Kernanziehungsintegrale $U_{21}[k, l] = \left(\chi_k \left| \frac{R}{|\vec{r} - \vec{r}_p|} \right| \chi_l \right)$ hängen außer von RZ_0 implizit von der Kernkoordinate μ_p , jedoch explizit von den Kernkoordinaten v_p und ϕ_p ab:

$$U_{21}[k, l] = \sum_{\tau} S_{\tau}^{kl}(RZ_0, \mu_p) \cdot P_{\tau}^M(v_p) \cdot e^{iM\phi_p} \quad \text{mit} \quad M = -m_k + m_l.$$

Zur Berechnung der Grundintegrale vgl. Anhang 2. Insbesondere wurde ein Verfahren zur Berechnung der Dreizentren-Kernanziehungsintegrale ausgearbeitet, das im Gegensatz zu dem von Barker und Eyring [7] angegebenen numerisch stabil ist.

b) Planares und verdrilltes Äthylen

Beim Sauerstoffmolekül – oder auch dem Kohlenstoffmolekülion (C_2)⁴⁻ – spannen die 6 aus der Konfiguration $(3d\pi_g)^2$ stammenden 12-reihigen Heisenberg-Slater-Determinanten

$$\begin{aligned} |2s\sigma_g \overline{2s\sigma_g} 3p\sigma_u \overline{3p\sigma_u} 3d\sigma_g \overline{3d\sigma_g} 2p\pi_{u+} \overline{2p\pi_{u+}} 2p\pi_{u-} \overline{2p\pi_{u-}} \\ 3d\pi_{g+} \overline{3d\pi_{g+}}| = \begin{vmatrix} |\pi_{g+} \overline{\pi_{g+}}| \\ |\pi_{g+} \pi_{g-}| \\ |\pi_{g+} \overline{\pi_{g-}}| \\ |\overline{\pi_{g+}} \pi_{g-}| \\ |\overline{\pi_{g+}} \overline{\pi_{g-}}| \\ |\pi_{g-} \overline{\pi_{g-}}| \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (4b)$$

einen Vektorraum auf, der sich mit Hilfe der Gruppentheorie (Heine [8]; Hansen [9], [10]) als direkte Summe dreier bezüglich der Symmetriegruppe $O^+(3) \cdot D_{\infty h}$ invarianter Unterräume darstellen läßt:

$$(\pi_g)^2 \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{l} {}^1\Sigma_g^+ \\ {}^1\Delta_g \\ {}^3\Sigma_g^- \end{array} \quad (9)$$

Diese Ausreduktion der von den Funktionen (4b) induzierten reduzierten Darstellung von $O^+(3) \cdot D_{\infty h}$ nach irreduziblen Darstellungen dieser Punktgruppe entspricht, wie bekannt, der Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung beim zweiatomigen Molekül O_2 oder beim Kohlenstoffmolekülion (C_2)⁴⁻.

Beim Äthylen liegt aber wegen der Protonen die niedrigere Symmetrie $O^+(3) \cdot D_{2h}$ (planar) oder $O^+(3) \cdot D_2$ (verdrillt) vor. Es sei gleich der letzte Fall betrachtet, da sich dann auch die Äthylen-Verdrillung bequem rechnerisch behandeln läßt. Beim Übergang von der Gruppe $O^+(3) \cdot D_{\infty h}$ zur Untergruppe $O^+(3) \cdot D_2$ geht die Darstellung ${}^1\Sigma_g^+$ in die Darstellung 1A , die Darstellung ${}^3\Sigma_g^-$ in die Darstellung 3B_1 über, aber die zweidimensionale Darstellung ${}^1\Delta_g$ zerfällt in zwei eindimensionale irreduzible Darstellungen 1B_1 und 1A .

Es können also insgesamt 2 bezüglich der Symmetriegruppe $O^+(3) \cdot D_2$ des verdrehten Äthylens totalsymmetrische Funktionen als Linearkombinationen von Heisenberg-Slater-Determinanten (4b) angegeben werden, und zwar, da offensichtlich die aus der Ligandenfeldtheorie bekannte Methode des schwachen Feldes angewandt wurde, die weak field-Funktionen

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= |^1\Delta_g, ^1A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\pi_{g^+} \bar{\pi}_{g^+}| + |\pi_{g^-} \bar{\pi}_{g^-}| \} \\ \Phi_2 &= |^1\Sigma_g^+, ^1A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\pi_{g^+} \bar{\pi}_{g^-}| + |\pi_{g^-} \bar{\pi}_{g^+}| \} . \end{aligned} \tag{10}$$

Der Hamilton-Operator $H_{C_2H_4}$ (5) ist in dieser Basis (10) als Matrix

$$H = H^{\text{weak}} \quad \text{mit} \quad H_{KL} = \langle \Phi_K | H_{C_2H_4} | \Phi_L \rangle$$

darzustellen. Der tiefere der beiden Eigenwerte des Problems

$$Hc = Ec \tag{11}$$

ist dann nach dem Theorem von MacDonald [11] eine obere Schranke für die Molekülenergie im Grundzustand 1A ; er wurde bezüglich RZ_0 – für verschiedene geometrische Kernanordnungen – zum Minimum gemacht (Optimierung).

Dabei zeigte sich insbesondere, daß der Optimalwert von RZ_0 – bei festgehaltenen restlichen geometrischen Parametern – nur ganz schwach vom Verdrillungswinkel α abhängt. Wenn aber dieser Optimalwert als von α unabhängig betrachtet werden kann, dann wird in dem Ausdruck für den tieferen Eigenwert von (11)

$$E_- = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} - \sqrt{\frac{(H_{22} - H_{11})^2}{4} + H_{12}^2} \tag{12}$$

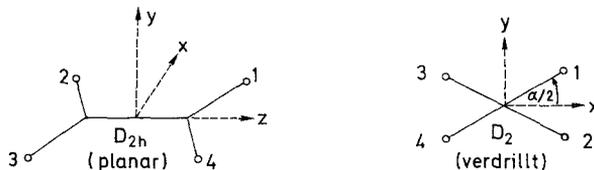
eine formelmäßige Beschreibung des Behinderungspotentials als Funktion des Verdrillungswinkels α erhalten (Fig. 2, jeweils die unterste Kurve). Die Matrixelemente H_{KL} haben nämlich, wie die Slater-Condon-Regeln ergeben, folgende recht einfache Gestalt:

$$\begin{aligned} H_{11} &= E(^1\Delta_g, ^1A) \\ H_{22} &= E(^1\Sigma_g^+, ^1A) \end{aligned} \tag{13a}$$

mit $H_{22} - H_{11} = K(\pi_{g^+}, \pi_{g^-})$ (Austauschintegral) und

$$\frac{H_{11} + H_{22}}{2} = \text{Const.} + E_{KA},$$

wobei das Austauschintegral und die Konstante Const. – als Funktionen von RZ_0 – von α praktisch unabhängig sind, während die Kernabstoßung E_{KA} – wegen der Abstoßung der Protonen – schwach vom Verdrillungswinkel α abhängt.



Das Nichtdiagonalelement

$$H_{12} = \langle \Phi_1 | \underline{H}_{C_2H_4} | \Phi_2 \rangle = -\frac{8}{R} \left(\left(\pi_{g^+} \left| \frac{R}{|\vec{r} - \vec{r}_p|} \right| \pi_{g^-} \right) \right) \cdot \cos \alpha \quad (13b)$$

enthält nur einen Beitrag von der Elektron-Proton-Wechselwirkung; die Betragsstriche umgeben ein – für die Methode typisches – Dreizentren-Kernanziehungsintegral U_{21} , das mit einem beliebigen der 4 (äquivalenten) Protonen zu bilden ist und dessen Betrag – als Funktion von RZ_0 – praktisch von α unabhängig ist. H_{12} hängt also folgendermaßen explizit von α ab:

$$H_{12}(\alpha) = H_{12}(0) \cdot \cos \alpha. \quad (13c)$$

Da $H_{22} - H_{11} = K(\pi_{g^+}, \pi_{g^-}) \ll |H_{12}(0)|$, erweist sich $|H_{12}(0)|$ als der elektronische Anteil an der Kraftkonstanten k_α der Verdrillung:

$$k_\alpha = \left. \frac{d^2 E_-}{d\alpha^2} \right|_{\alpha=0}, \text{ übrige geometrische Parameter fest.}$$

Da $K(\pi_{g^+}, \pi_{g^-}) \ll |H_{12}(0)|$, ist die planare (D_{2h}) gegenüber der um 90° verdrillten (D_{2d}) Konformation des Äthylens energetisch begünstigt, und der zur Rasse 1A_g gehörende Grundterm E_- liegt wesentlich tiefer als der Triplett-Term ${}^3B_{1g}(D_{2h})$ mit der Energie $E({}^3\Sigma_g^-, {}^3B_{1g}) = H_{11} - K(\pi_{g^+}, \pi_{g^-})$.

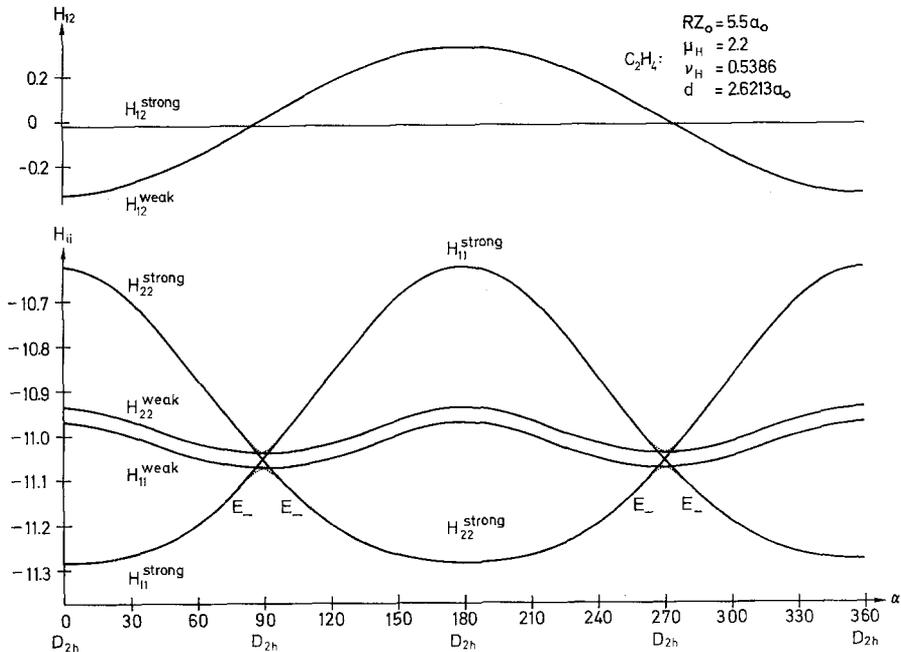


Fig. 2. Matricelemente des Hamilton-Operators von Äthylen in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel

c) Alternative Formulierung des Äthylen-Problems

Bisher wurde vom weak field-Schema ausgegangen, bei dem zuerst die Elektronenwechselwirkung, danach die räumliche Symmetrierniedrigung durch die Protonen berücksichtigt wird. Zur Bildung einer symmetrieadaptierten Basis von

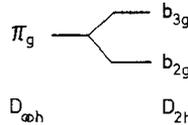
Mehrelektronenfunktionen läßt sich aber auch das strong field-Schema heranziehen, das zuerst entsprechend der Erniedrigung der räumlichen Symmetrie gegenüber der des Modells (1) die Bildung symmetrieadaptierter Einelektronfunktionen, hernach entsprechend der Elektronenwechselwirkung die Bildung von Mehrelektronenfunktionen vorsieht.

Symmetrieadaptierte Einelektronfunktionen der Herkunft π_g sind:

$$|3d\pi_g, b_{2g}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|3d\pi_{g+}\rangle + |3d\pi_{g-}\rangle) \sim v \cos \phi$$

$$|3d\pi_g, b_{3g}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|3d\pi_{g+}\rangle - |3d\pi_{g-}\rangle) \sim iv \sin \phi.$$

Diese Funktionen entsprechen folgendem Aufspaltungsbild im Einelektron-Schema:



Die hiermit gebildeten zwei strong field-Mehrelektronenfunktionen der Rasse $^1A_g(D_{2h})$ sind:

$$\Phi_1^{\text{strong}} = |2s\sigma_g \overline{2s\sigma_g} 3p\sigma_u \overline{3p\sigma_u} 3d\sigma_g \overline{3d\sigma_g} 2p\pi_{u+} \overline{2p\pi_{u+}} 2p\pi_{u-} \overline{2p\pi_{u-}} 3d\pi b_{2g} \overline{3d\pi b_{2g}}|$$

$$\Phi_2^{\text{strong}} = |2s\sigma_g \overline{2s\sigma_g} 3p\sigma_u \overline{3p\sigma_u} 3d\sigma_g \overline{3d\sigma_g} 2p\pi_{u+} \overline{2p\pi_{u+}} 2p\pi_{u-} \overline{2p\pi_{u-}} 3d\pi b_{3g} \overline{3d\pi b_{3g}}|.$$

Sie gehören zu den Besetzungsschemata:



Die Funktionen Φ_1, Φ_2 des weak field-Schemas und die soeben angegebenen Funktionen $\Phi_1^{\text{strong}}, \Phi_2^{\text{strong}}$ gehen, wie zu erwarten, vermöge einer unitären Transformation auseinander hervor, und zwar durch die orthogonale Transformation

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1^{\text{strong}} + \Phi_2^{\text{strong}})$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1^{\text{strong}} - \Phi_2^{\text{strong}}).$$

Die Matrizen mit den Elementen

$$H_{KL} = \langle \Phi_K | \underline{H}_{C_2H_4} | \Phi_L \rangle \quad \text{bzw.}$$

$$H_{KL}^{\text{strong}} = \langle \Phi_K^{\text{strong}} | \underline{H}_{C_2H_4} | \Phi_L^{\text{strong}} \rangle$$

sind also äquivalent. Fig. 2 enthält sämtliche Matrixelemente in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel α für eine spezielle Parameterwahl. Außer bei $\alpha = 90^\circ$ und $\alpha = 270^\circ$ ist die Matrix mit den Elementen H_{KL}^{strong} praktisch diagonal; die niedrigste Wurzel E_- des Säkularproblems und das Diagonalelement H_{11}^{strong} bzw. H_{22}^{strong} fallen im Rahmen der Zeichengenauigkeit zusammen. Bei $\alpha = 90^\circ$ und $\alpha = 270^\circ$ ist die Matrix mit den Elementen $H_{KL} = H_{KL}^{\text{weak}}$ diagonal, da der Kernanziehungsbeitrag $H_{12} = H_{12}^{\text{weak}}$ verschwindet. H_{11}^{weak} und H_{22}^{weak} entsprechen dann den Termen

1A_g und ${}^1\Sigma_g^+$ des Sauerstoffmoleküls, der Triplett-Grundzustand des verdrehten Äthylens (D_{2d}) dem tiefsten Term ${}^3\Sigma_g^-$ des Sauerstoffmoleküls.

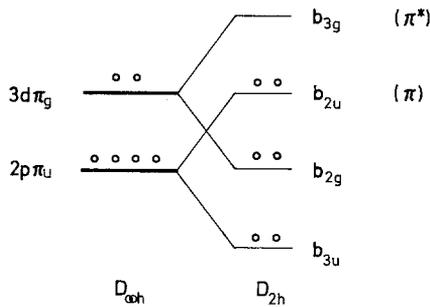
Es sei noch vermerkt, daß der Einelektron-Zustand $|3d\pi_g, b_{2g}\rangle \sim v \cos \phi$ kein π -Elektronen-Zustand ist, da er sein Vorzeichen bei Spiegelung an der Molekülebene ($\phi \Rightarrow 2\pi - \phi$) nicht ändert. π -Elektronen-Zustände sind aber

$$|2p\pi_u, b_{2u}\rangle \sim i \sin \phi \quad (\text{bindender Zustand})$$

$$|3d\pi_g, b_{3g}\rangle \sim i v \sin \phi \quad (\text{lockrender (angeregter) Zustand}).$$

Weil die Schale $2p\pi_u$ mit 4 Elektronen voll besetzt ist, brauchen den Rechnungen nicht die strong field-Funktionen $|2p\pi_u, b_{2u}\rangle$ und $|2p\pi_u, b_{3u}\rangle$ zugrundegelegt zu werden; man kann statt dessen mit der „komplexen“ Basis $|2p\pi_{u+}\rangle$ ($m = 1$) und $|2p\pi_{u-}\rangle$ ($m = -1$) für $2p\pi_u$ operieren.

Energetisch ist die nachstehende Reihenfolge der Einelektronenzustände bzw. folgendes Besetzungsschema für C_2H_4 (D_{2h}) anzunehmen:



3. Diskussion der Ergebnisse

a) Theoretische Gleichgewichtsabstände und Valenzwinkel

Tabelle 1. Gerundete Ergebnisse für die Gleichgewichtszustände der Moleküle C_2H_{2n} , $n = 1, 2, 3$

Molekül	Term	Valenz- elektronen- zahl N_e	$\overline{C_1C_2}$ $= d$ [a_0]	CH [a_0]	\angle CCH (lin.)	E [e^2/a_0]	Z_0
C_2H_2	${}^1\Sigma_g^+(D_{\infty h})$	10					
Modell 1 ($R = d$)			2,40	2,54		-10,328	2,21
Modell 2 ($R \neq d$)			2,40	2,52		-10,336	2,23
Experiment			2,28	2,00	(lin.)		$d/R = 0,980$
C_2H_4	${}^1A_g(D_{2h})$	12					
Modell 1			2,62	2,26	97°	-11,309	2,14
Experiment			2,53	2,05	117°		
C_2H_6	${}^1A_g(D_{3d})$	14					
Modell 1			2,85	2,28	88°	-12,160	2,09
Experiment			2,90	2,07	110°		

Durch Vergleich der experimentellen und der berechneten Größen (Tab. 1) stellt man fest:

Die berechneten Rumpfabstände $d = \overline{C_1 C_2}$ weichen bei den drei Molekülen C_2H_{2n} um +6%, +3%, -2% von den experimentellen Werten ab, werden also von dem einfachen Modell 1 mit nur einem Variationsparameter Z_0 relativ gut geliefert.

Die Kohlenstoff-Proton-Abstände \overline{CH} werden um 26%, 9%, 10% zu groß erhalten. (Der CH-Abstand in Methan wurde von Hartmann und Gliemann [2] mit dem entsprechenden Modell um 6% zu groß erhalten.)

Die Valenzwinkel werden bei C_2H_4 und C_2H_6 um 20° bzw. 22° zu klein erhalten.

Diese Abweichung der berechneten von den experimentell bestimmten Abständen und Winkeln lassen sich dadurch erklären, daß die von den Modell-Funktionen gelieferte Elektronendichte zu stark in Molekülmitte konzentriert ist.

b) Weitere Ergebnisse für Äthylen

Die Wellenzahl für die Äthylen-Torsionsschwingung ergibt sich bei der theoretisch bestimmten Kernanordnung zu 599 cm^{-1} , bei der experimentell bestimmten Kernanordnung zu 1454 cm^{-1} . Diese Werte schließen den experimentellen Wert von 1027 cm^{-1} ein (Arnett u. Crawford [12]).

Die Potentialschwelle zwischen der planaren (D_{2h}) und der um 90° verdrillten (D_{2d}) Konformation wurde für die theoretisch bestimmte Kernanordnung zu $0,199 e^2/a_0 = 125 \text{ Kcal/Mol}$ erhalten.

Bei der theoretisch bestimmten Kernanordnung und bei $RZ_0 = 5,5$ (Fig. 2) wird für die Termdifferenz $E(^3B_{1g}) - E(^1A_g)(D_{2h})$ $0,28 e^2/a_0 = 7,6 \text{ eV}$ gefunden. Diese Termdifferenz entspricht im Einelektronenschema (Methode des starken Feldes) einem Elektronenübergang von b_{2g} („Sigma“-Elektronenzustand) nach b_{3g} (lockernder (angeregter) Zustand Pi^* in der Sprache der π -Elektronen-Theorie). Damit wird die Hypothese von Berry [13] über die Ursache der schwachen Absorption des Äthylens im $6,5 \text{ eV}$ -Gebiet gestützt.

c) Optimale Modellparameter

In Fig. 3 ist für eine Reihe von ebenfalls für diese Untersuchung durchgerechneten Pseudo-Einzentrum-Problemen angegeben, wie der optimale Wert der effektiven Kernladungszahl Z_0 von der Valenzelektronenzahl N_e abhängt¹. In Fig. 4 ist für die Pseudo-Zweizentren-Probleme dargestellt, wie der Optimalwert von Z_0 vom Abstand d der beiden beteiligten größeren Rumpfe abhängt (die Protonen sind dabei in der jeweils energetisch günstigsten Anordnung).

Man erkennt, daß der Optimalwert von Z_0 für CH_n (C_2H_{2n}) stark unter dem Optimalwert für das isoelektronische vereinigte Atom („vereinigte zweiatomige Molekül“),

etwas unter dem Optimalwert für das neutrale Kohlenstoffatom C (Kohlenstoffmolekül C_2), aber

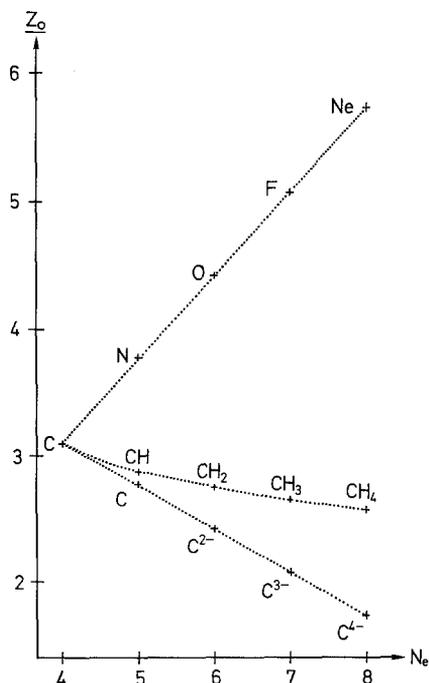
über dem Optimalwert für das isoelektronische Kohlenstoffion C^{n-} (Kohlenstoffmolekülion)

liegt.

¹ Vgl. auch Tab. 2.

Tabelle 2. Ergebnisse für die berechneten Gleichgewichtsabstände der Hydride CH_n , $n = 1(1)4$

System	vereinigtes Atom	Grundterm des Systems	entstanden aus Zentralproblemterm	repräsentative HS-Determinante aus wasserstoffähnlichen Spinbahnfunktionen mit gemeins. effektiver Kernladungszahl Z_0	\underline{Z}_0	d [a_0]	E_{ges} [e^2/a_0]
CH ($C_{\infty v}$)	N	$^2\Pi$ aus $(2s)^2(2p_0)^2 2p_\pi$	$^2P^0, ^2D^0$ (Gemisch)	$ 2s \overline{2s} 2p_0 \overline{2p_0} 2p_+ $ oder $ 2s \overline{2s} 2p_z \overline{2p_z} 2p_x $	2,8712	2,231 = 2,195 + 0,036 (2,12) ^c	-5,1525
CH ₂ ($D_{\infty h}$)	O	$^3\Sigma_g^-$ aus $(2s)^2(2p_0)^2(2p_\pi)^2$	3P	$ 2s \overline{2s} 2p_0 \overline{2p_0} 2p_+ 2p_- $ oder $ 2s \overline{2s} 2p_z \overline{2p_z} 2p_x 2p_y $	2,7564	2,195	-5,6981
CH ₃ ^a (D_{3h})	F	$^2A_1'$ aus $(2s)^2(2p_\pi)^4 p_0$	$^2P^0$	$ 2s \overline{2s} 2p_0 2p_+ \overline{2p_+} 2p_- \overline{2p_-} $ oder $ 2s \overline{2s} 2p_z 2p_x \overline{2p_x} 2p_y \overline{2p_y} $	2,6525	2,191	-6,1561
CH ₄ ^b	Ne	1A_1	1S	$ 2s \overline{2s} 2p_0 \overline{2p_0} 2p_+ \overline{2p_+} 2p_- \overline{2p_-} $	2,577	2,186 (2,065) ^c	-6,64

^a in Übereinstimmung mit Ergebnissen von K. Müller [14].^b Hartmann u. Gliemann [2]^c exp. Wert.Fig. 3. Optimaler Modellparameter \underline{Z}_0 in Abhängigkeit von der Valenzelektronenzahl bei Pseudo-Einzentrum-Problemen

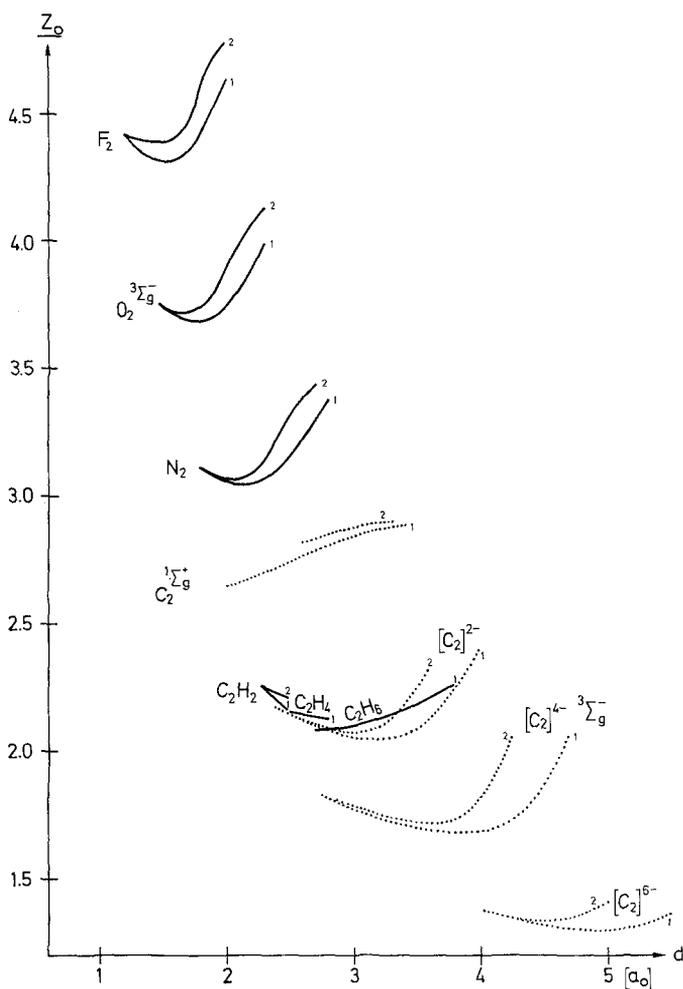


Fig. 4. Optimaler Modellparameter Z_0 in Abhängigkeit vom Kernabstand bei Pseudo-Zweizentren-Problemen

Dieses Resultat deckt sich mit dem Befund, daß die optimale Lage der Funktionszentren bei Acetylen (C_2H_2) mit der Position der Kohlenstoffrümpfe praktisch zusammenfällt (Tab. 1, Modell 2). Ein analoges Resultat wurde auch für das Radikal CH erhalten.

Was also die Optimalwerte der Variationsparameter (effektive Kernladung, Lage der Funktionszentren) betrifft, so sind offenbar Moleküle vom Typ AH_n (ABH_m) nach dem Zentralatom A (den Zentralatomen A, B) zu klassifizieren, nicht nach dem jeweiligen isoelektronischen vereinigten Atom („vereinigten zweiatomigen Molekül“).

Anhang 1: Lösung gekoppelter Matrixeigenwertprobleme mit dem Newton-Raphson-Verfahren²

Macht man für $U(\mu)$ und $V(v)$ aus Gl. (2) geeignete Entwicklungsansätze der Form

$$\begin{aligned} U(\mu) &= \sum_{i=1} c_i u_i(\mu) \\ V(v) &= \sum_{j=1} d_j v_j(v), \end{aligned} \quad (14)$$

z. B. die Ansätze (2a), so erhält man aus den sich aus (1) nach Separation ergebenden gewöhnlichen Differentialgleichungen Rekursionsformeln für die Entwicklungskoeffizienten c_i bzw. d_j . Diese lassen sich als simultane Matrixeigenwertprobleme der Form

$$A c = \lambda c \quad B d = \lambda d \quad (15)$$

auffassen. Die Elemente A_{ik} bzw. B_{ik} der Matrizen A bzw. B hängen dabei von dem durch

$$p^2 = -\varepsilon \frac{R^2}{2}, \quad p > 0$$

definierten Energieparameter p ab, der so zu bestimmen ist, daß A und B einen gemeinsamen Eigenwert λ besitzen; $A' = -\lambda$ ist eine Separationskonstante.

Im Falle des Einelektron-Zweizentren-Coulomb-Problems existieren Entwicklungsansätze (z. B. (2a)), bei denen A und B tridiagonal ausfallen. Dieser Spezialfall ermöglicht gegenüber dem allgemeinen Fall eine vereinfachte Behandlung:

Aus den Eigenwertproblemen (14) folgen die beiden Säkulargleichungen

$$\begin{aligned} \|A(p) - \lambda \mathbf{1}\| &= 0 \\ \|B(p) - \lambda \mathbf{1}\| &= 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Das sind 2 Gleichungen für die 2 Unbekannten p und λ . Sie werden zweckmäßig mit dem Newton-Raphson-Verfahren für zwei Variable gelöst.

Nach Fox [15] gilt nämlich für die Abschnittsdeterminanten f_i einer Tridiagonalmatrix $A - \lambda \mathbf{1}$ vom Grad N :

$$\begin{aligned} f_0 &= 1 \quad f_1 = a_{11} - \lambda \\ f_i &= (a_{ii} - \lambda) f_{i-1} - a_{i-1,i} \cdot a_{i,i-1} \cdot f_{i-2} \quad (i = 2(1)N), \end{aligned} \quad (17a)$$

woraus durch partielle Differentiation nach λ und p folgende weitere Identitäten entstehen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial \lambda} &= 0 \quad \frac{\partial f_0}{\partial p} = 0 \quad \frac{\partial f_1}{\partial \lambda} = -1 \quad \frac{\partial f_1}{\partial p} = \frac{da_{11}}{dp} \\ \frac{\partial f_i}{\partial \lambda} &= (a_{ii} - \lambda) \frac{\partial f_{i-1}}{\partial \lambda} - f_{i-1} - a_{i-1,i} \cdot a_{i,i-1} \cdot \frac{\partial f_{i-2}}{\partial \lambda} \\ \frac{\partial f_i}{\partial p} &= (a_{ii} - \lambda) \frac{\partial f_{i-1}}{\partial p} + \frac{da_{ii}}{dp} f_{i-1} - \frac{d}{dp} (a_{i-1,i} \cdot a_{i,i-1}) \cdot f_{i-2} \\ &\quad - a_{i-1,i} \cdot a_{i,i-1} \cdot \frac{\partial f_{i-2}}{\partial p}. \end{aligned} \quad (17b)$$

Damit lassen sich die für das Newton-Raphson-Verfahren erforderlichen Funktionswerte f_N und die partiellen Ableitungen $\frac{\partial f_N}{\partial \lambda}$ sowie $\frac{\partial f_N}{\partial p}$ für hinreichend große Matrizen A (bzw. B) rekursiv berechnen ($i = 2(1)N$).

² Auf der Zuse-Benutzertagung in Bad Hersfeld, 6.-8. 10. 1966, vorgetragen.

Als Startnherungen für λ und p haben sich beim Zweizentren-Coulomb-Problem für kleine Werte von $RZ_0 = \frac{R}{2}(Z_a + Z_b)$ bewährt:

$$\begin{aligned} \lambda &= -A' = l(l + 1) \\ p &= \frac{RZ_0}{n}, \end{aligned} \tag{18}$$

wobei n und l Haupt- bzw. Nebenquantenzahl des entsprechenden Zustands des vereinigten Atoms sind. Startnherungen für größere Werte von RZ_0 verschafft man sich durch lineare Extrapolation schon erhaltener Ergebnisse.

Das Verfahren wurde in Algol 60 für gleiche Zentren ($Z_a = Z_b = Z_0$, Hodopa) und für ungleiche Zentren (Diorpa) programmiert, und die fundamentalen Parameter p und A' sowie die Einelektronenergie ε/Z_0^2 wurden für den Fall gleicher Zentren für alle Zustände bis zur Hauptquantenzahl $n=4$ und für $RZ_0 = 0$ (0,5) 50 tabelliert (vgl. auch Fig. 1).

Der allgemeine Fall nichttridiagonaler Matrizen A und B ist z. B. für den Stark-Effekt des Wasserstoffs [16] von Bedeutung, liefert aber auch für das Zweizentrenproblem ein brauchbares Rechenverfahren.

Sei λ_r der r -te Eigenwert von A , x_r der zugehörige Rechtseigenvektor von A , y_r der zugehörige Linkseigenvektor von A , d. h.

$$A x_r = \lambda_r x_r \quad y_r' A = \lambda_r y_r' \quad \text{mit} \quad y_r' x_r = 1 \quad (\text{Binormierung}). \tag{19a}$$

Entsprechend seien μ_s , w_s und z_s s -ter Eigenwert von B und zugehöriger Rechts- und Linkseigenvektor (letztere binormiert):

$$B w_s = \mu_s w_s \quad z_s' B = \mu_s z_s' \quad \text{mit} \quad z_s' w_s = 1. \tag{19b}$$

Die Elemente der Matrizen A und B hängen vom Parameter p ab, damit ihre Eigenwerte λ_r und μ_s , p soll so bestimmt werden, daß

$$f(p) \equiv \lambda_r(p) - \mu_s(p) = 0. \tag{20}$$

Diese Bestimmungsgleichung kann wieder mit Hilfe des Newton-Raphson-Verfahrens gelöst werden, da nach Lancaster [17] gilt:

$$\frac{d}{dp} \lambda_r(p) = y_r' \left(\frac{d}{dp} A \right) x_r \quad \frac{d}{dp} \mu_s(p) = z_s' \left(\frac{d}{dp} B \right) w_s. \tag{21}$$

Hierbei bezeichnet $\frac{d}{dp} A$ die Matrix, deren Elemente aus denen der Matrix A durch Differentiation nach dem Parameter p hervorgehen.

Die Eigenwerte und die zum Differenzieren der Eigenwerte nach p benötigten zugehörigen Links- und Rechtseigenvektoren der Matrizen A und B lassen sich nach dem Verfahren von Mises-Hotelling [18 a] bzw. von Koch [18 b] berechnen, das zweckmäßig auf A^{-1} und B^{-1} (gegebenenfalls nach einer Spektralverschiebung) angewandt wird.

Anhang 2: Berechnung von Grundintegralen zwischen zweiatomigen Bahnfunktionen

Infolge der hier gewählten Form (2 a) der zweiatomigen Bahnfunktionen und ihrer Überführung in die Rechenform (2 b) sind Uberlappungsintegrale ($\chi_k | \chi_l$) sowie Integrale vom Typ

$$T_2[k] = \left(\chi_k \left| \frac{-R^2 A}{2} \right| \chi_k \right) \quad \text{und} \quad U_{11}[k] = \left(\chi_k \left| \frac{R}{r_a} + \frac{R}{r_b} \right| \chi_k \right)$$

elementar auswertbar; charakteristisch sind Polynommultiplikationen und einfache Euler'sche Integrale 2. Gattung. Als Kontrolle wurde die Beziehung

$$R^2 \cdot \varepsilon_k = -2p_k^2 = T_2[k] - RZ_0 \cdot U_{11}[k]$$

zwischen dem Energieparameter p_k und den Integralen $T_2[k]$ und $U_{11}[k]$ herangezogen, sie gilt streng für unverkürzte zweiatomige Bahnfunktionen.

Ähnlich einfach und elementar berechenbar sind Erwartungswerte von Operatoren wie Quadrupolmoment oder $q^2 = x^2 + y^2$, die als Grenzwerte bei ständig wachsender Gliederzahl in (2b) erhalten wurden ([19], S. 404, Tab. 1).

Zur Berechnung der Elektronenwechselwirkungs-Grundintegrale $J_1[k, l]$ und $K_1[k, l]$ wurden 2 alternative Verfahren programmiert und benutzt:

a) ein den bei Preuß [20] und Kotani [21] angegebenen rekursiven Schemata verwandtes und wie diese instabiles Verfahren (Prozedur Repulsion);

b) das Verfahren von Rüdberg [22, 23], das zur Berechnung jedes Elektronenwechselwirkungsintegrals eine abschließende numerische Integration erfordert und stabil ist. Als Integrationsverfahren wurde die Trapezsummenextrapolation nach Bulirsch und Stoer [24] gewählt (Prozedur Elrep).

Beide Verfahren lieferten übereinstimmende Ergebnisse; a) erforderte jedoch eine Rechenanlage mit hinreichend großer Stellenzahl (TR 4).

Zur Berechnung der Kernanziehungs-Grundintegrale

$$U_{21}[k, l] = e^{iM\phi_p} \sum_{\tau} S_{\tau}^{kl}(RZ_0, \mu_p) P_{\tau}^{|M|}(v_p) \quad (M = -m_k + m_l)$$

wurden ebenfalls 2 alternative Verfahren programmiert und benutzt:

a) das rekursive Verfahren von Barker und Eyring [7] (Prozedur Nuclear Attraction);

b) ein neu entwickeltes und im Gegensatz zu a) stabiles Verfahren (Prozedur Taberna).

Grundgedanke des in der Prozedur Taberna realisierten Verfahrens b) ist die Darstellung der zugeordneten Legendre-Funktion 2. Art in der Neumann'schen Entwicklung durch die hypergeometrische Funktion ${}_2F_1(a, b, c; x)$ (siehe Sneddon [25], Gl. (21.17)):

$$\begin{aligned} (-1)^{|M|} (\mu^2 - 1)^{|M|/2} \mathcal{Q}_{\tau}^{|M|}(\mu) &= \frac{(\tau + |M|)!}{(\tau - |M|)!} \frac{\Gamma(1/2) \Gamma(\tau - |M| + 1)}{2^{\tau+1} \Gamma(\tau + 3/2)} \\ &= \frac{1}{\mu^{\tau - |M| + 1}} {}_2F_1\left(\frac{1}{2} \tau - \frac{1}{2} |M| + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \tau - \frac{1}{2} |M| + 1, \tau + \frac{3}{2}; \frac{1}{\mu^2}\right) \quad (22) \\ &= \frac{(\tau + |M|)!}{(\tau - |M|)!} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{a_j^{\tau, |M|}}{\mu^{2j + \tau - |M| + 1}} \quad \text{mit} \quad a_j^{\tau, |M|} = \frac{\prod_{k=1}^{\tau - |M|} (2j + k)}{\prod_{k=1}^{|M|} (2j + 2k - 1)}. \end{aligned}$$

In Verallgemeinerung einer Definition von Barker und Eyring [7] wird das Hilfsintegral

$$F_{\tau}^{|M|}(k, \mu_p, \beta) = \int_{\mu_p}^{\infty} e^{-\beta\mu} \mu^k (-1)^{|M|} (\mu^2 - 1)^{|M|/2} \mathcal{Q}_{\tau}^{|M|}(\mu) d\mu \quad (23)$$

eingeführt. Setzt man die Entwicklung (22) in (23) ein und integriert gliedweise, so wird man auf Integrale der Gestalt

$$A_n^s(\beta, \mu_p) = \int_{\mu_p}^{\infty} e^{-\beta\mu} \mu^n d\mu \quad (n \geq 0) \tag{24a}$$

und
$$B_n^s(\beta, \mu_p) = \int_{\mu_p}^{\infty} e^{-\beta\mu} \mu^{-n} d\mu \quad (n \geq 1) \tag{24b}$$

geführt. A_n^s ist elementar auswertbar. B_n^s hängt mit dem verallgemeinerten Exponentialintegral

$$E_n(\gamma) = \int_1^{\infty} e^{-\gamma t} t^{-n} dt \quad (n \geq 1) \tag{25}$$

gemäß
$$B_n^s(\beta, x) = \frac{1}{x^{n-1}} E_n(\beta x) \tag{26}$$
 zusammen.

Die verallgemeinerten Exponentialintegrale $E_n(z)$ berechnet man zweckmäßig folgendermaßen:

Für den Startindex $s = [z] + 1$ (=entier(z) + 1) wertet man zunächst den Kettenbruch von Legendre (siehe Abramowitz und Stegun [26]) aus:

$$E_s(z) = e^{-z} \left(\frac{1|}{|z} + \frac{s|}{|1} + \frac{1|}{|z} + \frac{s+1|}{|1} + \frac{2|}{|z} + \frac{s+2|}{|1} + \frac{3|}{|z} + \frac{s+3|}{|1} + \dots \right). \tag{27}$$

Dann benutzt man die Rekursionsformel

$$E_{n+1}(z) = \frac{1}{n} (e^{-z} - z E_n(z)) \tag{28}$$

für Indices $n \geq s$ aufwärts, für Indices $n < s$ – in der nach $E_n(z)$ aufgelösten Form – abwärts. Hierdurch ist eine stabile Berechnung von $E_n(z)$ gesichert.

Damit ist das Hilfsintegral $F_{\tau}^{|M|}(k, \mu_p, \beta)$ als numerische Reihe dargestellt; diese konvergiert, wie eine genauere Betrachtung liefert, ähnlich wie eine geometrische Reihe mit dem Quotienten $q = 1/\mu_p^2$ benachbarter Reihenglieder. Die Prozedur Taberna enthält eine Vorausberechnung der Zahl der erforderlichen Reihenglieder aufgrund einer Restgliedabschätzung.

Ebenfalls benötigte Hilfsintegrale

$$G_{\tau}^{|M|}(k, \mu_p, \beta) = \int_1^{\mu_p} e^{-\beta\mu} \mu^k (-1)^{|M|} (\mu^2 - 1)^{|M|/2} \mathcal{P}_{\tau}^{|M|}(\mu) d\mu \tag{29}$$

werden mittels einer Variablentransformation und Rekursionsformeln auf die Integrale

$$A_n^i(\beta, x) = \int_0^x e^{-\beta t} t^n dt \tag{30}$$

reduziert, für die Barnett [27] eine stabile Rechenmethode angibt; diese Integrale werden auch im Elektronenwechselwirkungsprogramm Elrep benötigt.

Wieder wurde befriedigende Übereinstimmung zwischen dem rekursiven Verfahren a) von Barker und Eyring (Nuclear Attraction) und dem auf gliedweiser Integration beruhenden Verfahren b) (Taberna) nur erzielt, wenn die Prozedur Nuclear Attraction auf einer Anlage großer Stellenzahl ablief, wobei das 48 bit-Wort des Telefunken-Rechners TR 4 in einigen Fällen noch zu kurz war.

Alle erwähnten Prozeduren sind in Algol 60 abgefaßt, und alle Rechnungen wurden mit Hilfe dieser Programmierungssprache ausgeführt [28]. Eingabe-

größen sind bei den Integralprogrammen u. a. zweiatomige Bahnfunktionen in der Rechenform (2 b). Dadurch sind diese Programme aber auch für Rechnungen mit in elliptischen Koordinaten definierten Funktionen brauchbar, die nicht dem Zweizentren-Coulomb-Problem (1) entstammen.

Herrn Professor Dr. K. H. Hansen sind wir für Diskussionen über die Anwendung der Gruppentheorie auf das Äthylen-Problem und Herrn Dipl.-Chem. W. Strehl für Diskussionen über numerische Probleme und für zwei Unterprogramme zu Dank verpflichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für ein Stipendium für K. H. gedankt, der Kommission für Elektronisches Rechnen der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Gewährung von Rechenzeit und die Betreuung bei Rechnungen auf dem TR 4 und schließlich dem Zentralen Recheninstitut der Universität Frankfurt a. M. für die Finanzierung von Rechenzeit auf der IBM 7090 des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt.

Literatur

1. Hartmann, H.: Zeitschr. f. Naturforsch. **29**, 489 (1947).
2. —, u. G. Gliemann: Zeitschr. f. physik. Chemie N.F. **15**, 108—126 (1958).
3. Hylleraas, E. A.: Zeitschr. f. Physik **71**, 739—763 (1931).
4. Baber, W. G., and H. R. Hassé: Proc. Camb. Philos. Soc. **31**, 564—581 (1935).
5. Bates, D. R., K. Ledsham, and A. L. Stewart: Philos. Trans. Roy. Soc. A **246**, 215—240 (1953).
6. Parr, R. G.: Quantum Theory of Molecular Electronic Structure. New York: Benjamin 1963.
7. Barker, R. S., and H. Eyring: J. Chem. Physics **21**, 912—917 (1953).
8. Heine, V.: Group Theory in Quantum Mechanics. London: Pergamon Press 1960.
9. Hansen, K. H.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **1**, 159—171 (1963).
10. — Theoret. chim. Acta (Berl.) **1**, 353—368 (1963).
11. MacDonald, J. K. L.: Phys. Rev. **43**, 830 (1933).
12. Arnett, R. L., and B. L. Crawford: J. Chem. Physics **18**, 118 (1950).
13. Berry, R. S.: J. Chem. Physics **38**, 1934—1938 (1963).
14. Müller, K.: Dissertation Frankfurt a. M. 1965 (nat. Fak.).
15. Fox, L.: An Introduction to Numerical Linear Algebra. Oxford: Clarendon Press 1964.
16. Hartmann, H., K. Helfrich u. W. Strehl: unveröffentlicht.
17. Lancaster, P.: On Eigenvalues of Matrices Dependent on a Parameter. Num. Math. **6**, 377—387 (1964).
18. Zurmühl, R.: Matrizen. Berlin: Springer, a) 3. Aufl. 1961, b) 4. Aufl. 1964.
19. Ilten, D., u. H. Hartmann: Theoret. chim. Acta (Berl.) **7**, 402—409 (1967).
20. Preuss, H.: Integraltafeln zur Quantenchemie. Berlin: Springer, 1956 (I), 1957 (II), 1961 (III), 1960 (IV).
21. Kotani, M., A. Amemiya, E. Ishiguro, and T. Kimura: Table of Molecular Integrals, 2. Aufl. Tokyo: Maruzen 1963.
22. Ruedenberg, K.: J. Chem. Physics **19**, 1459 (1951).
23. — Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology, edited by P. Löwdin and B. Pullmann, S. 215. New York: Academic Press 1964.
24. Bulirsch, R., u. J. Stoer: Num. Math. **6**, 413—427 (1964).
25. Sneddon, I. N.: Spezielle Funktionen der mathematischen Physik und Chemie. Mannheim: BI 1963 (S. 79).
26. Abramowitz, M., and I. A. Stegun: Handbook of Mathematical Functions. New York: Dover 1965 (S. 229).
27. Barnett, M. P.: Methods in Computational Physics, vol. II Quantum Mechanics, edited by B. Alder, S. Fernbach, and H. Rotenberg. New York: Academic Press 1963 (S. 107).
28. Baumann, R.: ALGOL-Manual der ALCOR-Gruppe. München: R. Oldenbourg 1965.

Prof. Dr. H. Hartmann
Dr. K. Helfrich
Institut für Physikalische Chemie der Universität
6000 Frankfurt a. M. 1
Robert Mayer-Str. 11