

# Eine Berechnung des Methanmoleküls

Von B. KOCKEL

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen  
(Z. Naturforschg. 18 a, 739—744 [1963]; eingegangen am 10. April 1963)

Für die in den ersten Zeilen von Abschnitt 1 genannten Zustände des  $\text{CH}_4$ -Moleküls wird die Energie berechnet. Dabei werden für die Eigenfunktionen der Elektronen SLATER-Funktionen benutzt mit Parametern, die sich aus Variationsansätzen für die Atome ergeben. Abb. 2 zeigt die Ergebnisse.

## 1. Auswahl der berechneten Zustände

Für folgende sieben Zustände des  $\text{CH}_4$ -Moleküls ist die Energie berechnet worden:

1. den vom  $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2 = {}^3\text{P}$ -Zustand des Kohlenstoffs ausgehend aufgebauten Molekülzustand,
2. den sogenannten Valenzzustand, bei dem die Hybridzustände des Kohlenstoffatoms und die Elektronenzustände an den vier Wasserstoffatomen so besetzt sind, daß die Elektronen jedes zusammengehörigen Paares solcher Zustände entgegengesetzten Spin haben,
3. die Neonkonfiguration,

4. – 7. Zustände, die aus der Neonkonfiguration dadurch hervorgehen, daß ein oder zwei oder drei oder vier Elektronenpaare mit entgegengesetztem Spin gebildet werden, von denen eins einen Hybridzustand am Kohlenstoffatom und eins den Zustand am zugehörigen Wasserstoffatom besetzt.

Um die in dieser Aufstellung vorkommenden Zustände analytisch aufschreiben zu können, ist eine Vereinbarung über die verwendeten Bezeichnungen und die Art der benutzten Zustandsfunktionen notwendig. Abb. 1 zeigt, daß die Wasserstoffkerne in den

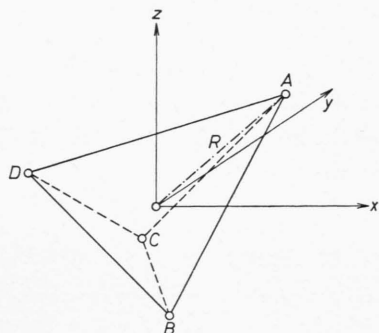


Abb. 1. Lage des Methanmoleküls im Koordinatensystem.

Richtungen  $(1, 1, 1)$ ;  $(1, -1, -1)$ ;  $(-1, 1, -1)$ ;  $(-1, -1, 1)$  eines kartesischen Koordinatensystems fest im experimentell bestimmten Abstand  $R = 2,066$

$a_B$  sitzen und in dieser Reihenfolge mit  $A, B, C, D$  bezeichnet werden sollen. (Eine Verwechslung dieses  $C$  mit  $C = \text{Kohlenstoff}$  ist nicht zu befürchten.) Mit denselben Buchstaben sollen die zugehörigen räumlichen Zustandsfunktionen gekennzeichnet werden. Sie sollen unveränderte Wasserstoff-Funktionen sein, also

$$A = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_A}, \quad B = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_B}, \dots \quad (1)$$

Die Zustandsfunktionen am Kohlenstoffatom wurden als

$$\begin{aligned} 1s: \quad s_0 &= \sqrt{\frac{k_0^3}{\pi}} e^{-k_0 r}, \\ 2s: \quad s &= \sqrt{\frac{k^5}{3\pi}} r e^{-k r}, \\ 2p: \quad x, y, z &= \sqrt{\frac{k^5}{\pi}} e^{-k r} (x, y, z) \end{aligned} \quad (2)$$

gewählt. Dabei sind natürlich links  $s_0, s, x, y, z$  Kurzbezeichnungen für die Funktionen und rechts  $r$  der Abstand vom Kohlenstoffatom,  $x, y, z$  kartesische Koordinaten mit dem C-Atom als Ursprung. Für  $k_0$  und  $k$  wurden die Werte

$$k_0 = 5,672 a_B^{-1}, \quad k = 1,6 a_B^{-1}$$

gewählt, die zwischen den günstigsten Werten für den  $(2s)^2(2p)^2 {}^3\text{P}$ - und den  $(2s)(2p)^3 {}^5\text{S}$ -Zustand des Kohlenstoffatoms liegen. Gebraucht werden weiterhin die folgenden aus den Funktionen unter (1) hervorgehenden neuen, wieder normierten Funktionen

$$\begin{aligned} \bar{s} &= s \text{ zu } s_0 \text{ orthogonalisiert} \\ &= 1,02435 s - 0,22202 s_0, \\ \bar{A} &= A \text{ zu } s_0 \text{ orthogonalisiert} \\ &= 1,00282 A - 0,07517 s_0, \\ \bar{\bar{A}} &= A \text{ zu } s \text{ und } s_0 \text{ orthogonalisiert} \\ &= 1,22346 A - 0,71590 s + 0,06346 s_0, \end{aligned}$$



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

die Hybridfunktionen

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{2}(\bar{s} + x + y + z), \\ b &= \frac{1}{2}(\bar{s} + x - y - z), \\ c &= \frac{1}{2}(\bar{s} - x + y - z), \\ d &= \frac{1}{2}(\bar{s} - x - y + z), \end{aligned}$$

die zu  $s_0, a, b, c, d$  und untereinander in symmetrischer Weise orthogonalisierten Funktionen  $\tilde{A}, \tilde{B}, \tilde{C}, \tilde{D}$

$$\begin{aligned} \tilde{A} &= 1,49755 \bar{A} - 0,03454(\bar{B} + \bar{C} + \bar{D}) \\ &\quad - 1,02675 a - 0,19008(b + c + d), \end{aligned} \quad (3)$$

$\tilde{B}, \tilde{C}, \tilde{D}$  = zyklische Veränderungen von  $A$ .

Die Faktoren für  $s, \bar{A}, \bar{A}, \tilde{A}$  berechnen sich aus  $k_0$  und  $k$  und wurden hier gleich numerisch angegeben.

Es muß noch ein Operator  $\Omega$  benutzt werden, der Anwendung aller Symmetrietransformationen des Methanmoleküls und der Identität bedeutet (Drehungen um die  $x, y, z$ -Achse um  $180^\circ$ , Drehungen um die Richtung nach  $A, B, C$  oder  $D$  um  $120^\circ$  und  $240^\circ$ , die Identität, die Spiegelung an der Ebene durch das Kohlenstoffatom und die Wasserstoffatome  $A$  und  $B$ , diese Spiegelung und die vorher genannten Drehungen). Für die Hybridfunktionen  $a, b, c, d$ , die Wasserstoffatome  $A, B, C, D$  und die ebenso bezeichneten Zustandsfunktionen bedeutet  $\Omega$  einfach die Summe aller Permutationen von  $a, b, c, d$  und zugleich  $A, B, C, D$ . Verwendet man schließlich noch die Vereinbarung, daß eine ganze SLATER-Determinante nur durch eine ihrer Zeilen angedeutet werden und in ihr die Funktionen vor einem Punkt zur einen, die nach dem Punkt zur anderen Spinfunktion gehören sollen, so lassen sich die am Anfang dieses Abschnitts genannten Zustände in der folgenden Form schreiben, wobei die Zahlenfaktoren vor  $\Omega$  an sich willkürlich, aber in der gewählten Größe bequem sind.

1. Der aus dem  $(2p)^2 {}^3P$ -Zustand des Kohlenstoffatoms hervorgehende Molekülzustand

$$\begin{aligned} \psi_P &= \frac{1}{\sqrt{2}} \Omega [ |s_0 \bar{s} \bar{A} x y \cdot s_0 \bar{s} \bar{B} \bar{C} \bar{D}| \\ &\quad + |s_0 \bar{s} x \bar{A} \bar{D} \cdot s_0 \bar{s} y \bar{C} \bar{B}| \\ &\quad + |s_0 \bar{s} \bar{B} \bar{C} \bar{D} \cdot s_0 \bar{s} \bar{A} x y| ], \end{aligned}$$

2. Der Valenzzustand

$$\begin{aligned} \psi_V &= \frac{1}{\sqrt{6}} \Omega [ |s_0 a b c d \cdot s_0 \bar{A} \bar{B} \bar{C} \bar{D}| \\ &\quad + 4 |s_0 \bar{A} \bar{b} c d \cdot s_0 a \bar{B} \bar{C} \bar{D}| \\ &\quad + 6 |s_0 \bar{A} \bar{B} c d \cdot s_0 a b \bar{C} \bar{D}| \\ &\quad + 4 |s_0 a \bar{B} \bar{C} \bar{D} \cdot s_0 \bar{A} \bar{b} c d| \\ &\quad + |s_0 \bar{A} \bar{B} \bar{C} \bar{D} \cdot s_0 a b c d| ]. \end{aligned}$$

Diese beiden Zustände  $\psi_P$  und  $\psi_V$  können natürlich auch mit den unveränderten Funktionen  $A, B, C, D$  geschrieben werden, ohne daß die Bedeutung der Zu-

standsfunktion dadurch geändert wird. Diese Schreibweise ist für die Rechnung unbequemer; sie ist jedoch günstiger für die anschauliche Ausdeutung der Funktionen  $\psi_P$  und  $\psi_V$ . Sie entstehen, wenn man die Wasserstoffatome mit ihren Elektronen an ihre Plätze im Molekül bringt und dabei für die richtigen Spinkombinationen sorgt.

3. Die Neonkonfiguration mit zehn Elektronen beim Kohlenstoffatom

$$\psi_N = |s_0 a b c d \cdot s_0 a b c d|.$$

4.-7. Solche durch Verschieben von ein, zwei, drei oder vier Elektronen an die Wasserstoffkerne entstehenden Zustände, in denen Spinabsättigung für das Elektronenpaar im Hybrid und beim Wasserstoff vorhanden ist. Wie bei  $\psi_V$  müssen also die Paare  $a, A; b, B; c, C; d, D$  durch den Punkt getrennt sein, wenn sie auftreten.

$$\begin{aligned} \psi_I &= \frac{1}{12\sqrt{2}} \Omega [ |s_0 a b c d \cdot s_0 \bar{A} \bar{b} c d| \\ &\quad + |s_0 \bar{A} \bar{b} c d \cdot s_0 a b c d| ], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{II} &= \frac{1}{8\sqrt{6}} \Omega [ |s_0 a b c d \cdot s_0 a b \bar{C} \bar{D}| \\ &\quad + 2 |s_0 a b \bar{C} \bar{D} \cdot s_0 a b c \bar{D}| \\ &\quad + |s_0 a b \bar{C} \bar{D} \cdot s_0 a b c d| ], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{III} &= \frac{1}{24\sqrt{2}} \Omega [ |s_0 a b c d \cdot s_0 a \bar{B} \bar{C} \bar{D}| \\ &\quad + 3 |s_0 a b c \bar{D} \cdot s_0 a \bar{B} \bar{C} d| \\ &\quad + 3 |s_0 a b \bar{C} \bar{D} \cdot s_0 a \bar{B} c d| \\ &\quad + |s_0 a \bar{B} \bar{C} \bar{D} \cdot s_0 a b c d| ], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{IV} &= \frac{1}{96} \Omega [ |s_0 a b c d \cdot s_0 \bar{A} \bar{B} \bar{C} \bar{D}| \\ &\quad + 4 |s_0 \bar{A} \bar{b} c d \cdot s_0 a \bar{B} \bar{C} \bar{D}| \\ &\quad + 6 |s_0 \bar{A} \bar{B} c d \cdot s_0 a b \bar{C} \bar{D}| \\ &\quad + 4 |s_0 a \bar{B} \bar{C} \bar{D} \cdot s_0 \bar{A} \bar{b} c d| \\ &\quad + |s_0 \bar{A} \bar{B} \bar{C} \bar{D} \cdot s_0 a b c d| ]. \end{aligned}$$

Bei allen diesen Funktionen kann man sich durch Anwendung der Spinoperatoren  $S_p$  oder  $S_q = S_x \pm i S_y$  davon überzeugen, daß der Gesamtspin sich zu Null ergibt. Der zuletzt aufgeschriebene Zustand  $\psi_{IV}$  ist nicht etwa identisch mit dem Valenzzustand  $\psi_V$ ; denn in  $\psi_{IV}$  sollen die voll orthogonalisierten Funktionen  $\tilde{A}, \tilde{B}, \tilde{C}, \tilde{D}$  verwendet werden. Würde man in  $\psi_{IV}$  die Ausdrücke (3) eintragen, so würden außer einem Anteil  $\psi_V$  auch Zustandsfunktionen auftreten, in denen ein oder mehrere Paare Hybrid + Wasserstoff-Funktion zum gleichen Spin gehören und eine oder mehrere Wasserstoff-Funktionen doppelt und dabei natürlich mit verschiedenem Spin auftreten.

## 2. Ergebnisse

Die Resultate der Energieberechnung für die sieben Zustände sind in Abb. 2 bei den mit  $\psi_P$ ,  $\psi_V$ ,  $\psi_N$ ,  $\psi_I$ ,  $\psi_{II}$ ,  $\psi_{III}$ ,  $\psi_{IV}$  bezeichneten Querstrichen eingetragen. Zum Vergleich wurden zwei Energiewerte für dissoziierte Zustände, also für vier weit

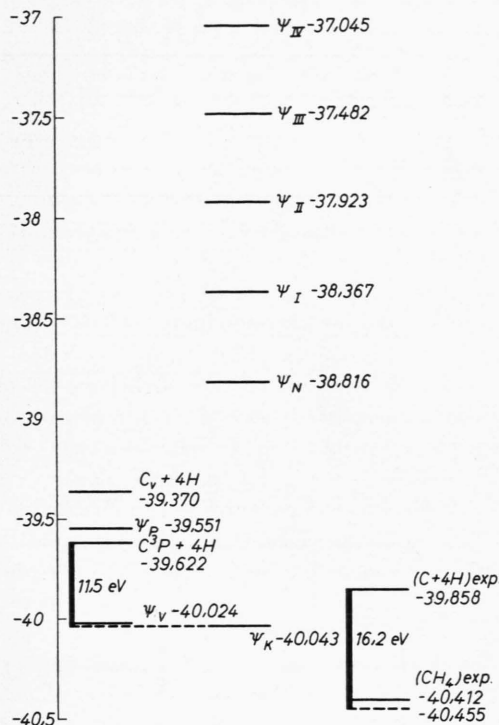


Abb. 2. In der linken und mittleren Spalte theoretisch berechnete Energie von 8 Molekül- und 2 dissoziierten Zuständen.  $\psi_P$  = von  $C^3P$  aus aufgebauter Zustand,  $\psi_V$  = Valenzzustand,  $\psi_N$  bis  $\psi_{IV}$  vgl. Abschnitt 1,  $\psi_K$  = Überlagerung von  $\psi_N$  bis  $\psi_{IV}$ . Balken 11,5 eV = theoretisch berechnete Bindungsenergie. Rechte Spalte experimentell bestimmte Werte. Gestrichelte Querlinie um Energie der Nullpunktsschwingung tiefer als  $(CH_4)_{exp}$ . Balken 16,2 eV wäre die Bindungsenergie, wenn es die Nullpunktsschwingung nicht gäbe.

entfernte Wasserstoffatome und das Kohlenstoffatom entweder im Grundzustand  $(2s)^2 3P$  oder im sogenannten Valenzzustand (dem aus  $\psi_V$  bei Entfernung der Wasserstoffatome entstehenden Zustand) eingetragen und mit  $C^3P + 4H$  bzw.  $C_v + 4H$  gekennzeichnet. Die dritte Spalte zeigt zum Vergleich mit dem Experiment die Energie des Moleküls und des dissoziierten Zustands  $(2p)^2 3P$  von  $C + 4H$  nach den Angaben im LANDOLT-BÖRNSTEIN (6. Aufl.). Die dort entnommene Bindungsenergie ist 347,5 kcal/Mol. Die gestrichelte Querlinie ist um die Kern-

schwingungsenergie von 0,043 DRy gegen die  $CH_4$ -Energie nach unten versetzt. Das so entstehende Niveau von 40,455 DRy ist mit den theoretisch berechneten Niveaus zu vergleichen.

Wie die Abbildung zeigt, erklärt der Energiewert für den Zustand  $\psi_P$  die Bildung des Moleküls nicht, dagegen ergibt sich Bindung mit einer Bindungsenergie von 0,402 DRy = 10,9 eV für den Zustand  $\psi_V$ , also für den seit langem als grundlegend für die Molekülbildung angesehenen Zustand mit Hybridfunktionen am Kohlenstoff und Spinabsättigung für die Elektronen in der Hybrid- und zugehörigen Wasserstoff-Funktion.

In einer weiteren Rechnung wurde die günstigste Linearkombination  $\psi_K$  der Zustände  $\psi_N$  und  $\psi_I$  bis  $\psi_{IV}$  gesucht. Sie ergab sich zu

$$\psi_K = 0,5600 \psi_N + 0,6742 \psi_I + 0,4485 \psi_{II} + 0,1723 \psi_{III} + 0,0312 \psi_{IV} \quad (4)$$

und ihre Energie zu dem in Abb. 2 bei  $\psi_K$  angegebenen Wert. Dieser ist etwas tiefer als der Energiewert für den Zustand  $\psi_V$ . Die beiden Balken in Abb. 2 vergleichen die für diesen Überlagerungszustand berechnete und die gemessene Bindungsenergie, 11,5 statt 16,2 eV.

Die Ergebnisse für  $\psi_V$  und  $\psi_K$  sind verblüffend gut, z. B. wesentlich besser als die Resultate, die man bei einer Berechnung des  $FH$ -Moleküls mit den einfachen Funktionen der Art (1) und (2) erhält. Der Grund dürfte die geschlossene Form des Moleküls oder, anders ausgedrückt, seine der vollen Drehinvarianz nicht allzu fern stehende Symmetrie sein. Es ist hier allerdings zu bemerken, daß die experimentelle Bestimmung der Bindungsenergie des  $CH_4$ -Moleküls noch Unsicherheiten enthält. In der Literatur werden auch höhere Werte als die im LANDOLT-BÖRNSTEIN angegeben, z. B. für die Gesamtenergie bis  $-40,71 \text{ DRy}^1$  statt der in Abb. 2 eingetragenen  $-40,455 \text{ DRy}$ .

Wertet man das Ergebnis der Berechnung für den Zustand  $\psi_K$  anschaulich aus und gibt dazu etwa den Quadranten der Koeffizienten in (4) eine zeitliche Deutung, so hat man ungefähr zu sagen: Im Zustand  $\psi_K$  ist das Methanmolekül fast immer in einem der Neonkonfiguration ähnlichen Zustand. Am häufigsten tritt der Zustand auf, in dem ein Elektron nach einem der Wasserstoffatome verlagert ist, also in einem der Zustände  $\bar{A}$ ,  $\bar{B}$ ,  $\bar{C}$  oder  $\bar{D}$ . Etwas seltener

<sup>1</sup> S. BESNAINOU u. M. ROUX, J. Chim. Phys. **56**, 250 [1959].



findet man die reine Neonkonfiguration und einen Zustand mit zwei Elektronen an Wasserstoffkernen. Viel seltener halten sich während der Lebenszeit eines Methanmoleküls drei oder vier Elektronen bei den Wasserstoffkernen auf.

Für einen quantitativen Vergleich der Zustände  $\psi_K$  und  $\psi_V$  wurde die Abb. 3 gezeichnet, die die Elektronendichte längs einer Verbindungslinie Kohlenstoffkern – Wasserstoffkern zeigt. Dabei wurde

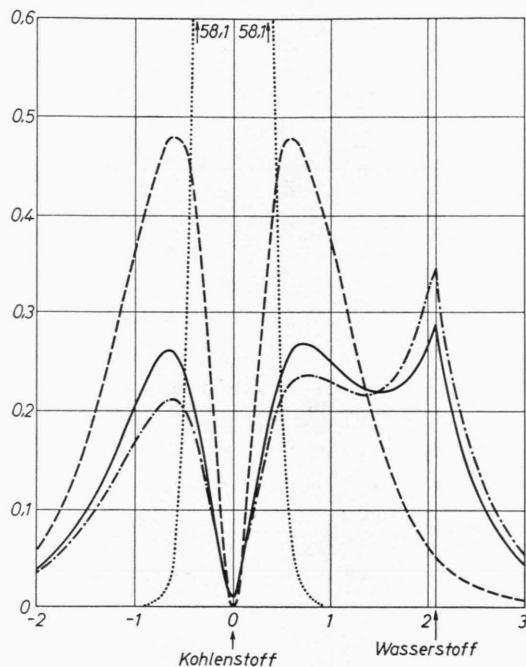


Abb. 3. Punktierte Linie Verteilungsdichte eines der beiden 1s-Elektronen, die anderen Linien Summe der Verteilungsdichten der anderen acht Elektronen auf einer Verbindungslinie Kohlenstoffkern – Proton. Gestrichelt: Neonkonfiguration  $\psi_N$ , strichpunktiert: Valenzzustand  $\psi_V$ , ausgezogen: Überlagerungszustand  $\psi_K$ .

der Anteil der 1s-Elektronen des Kohlenstoffs für sich gezeichnet und bei der Summe der Dichte der anderen acht Elektronen die durch die Orthogonalisierung vorhandenen 1s-Anteile in den Zustandsfunktionen vernachlässigt, weil ihre Mitberücksichtigung das Bild unklarer gemacht hätte. Die Abbildung zeigt, daß der zum etwas tieferen Eigenwert führende Zustand  $\psi_K$  sich durch eine gleichmäßigere Elektronenverteilung dieser acht Elektronen vor dem Valenzzustand auszeichnet.

Die Berechnung und die Diskussion auch des Überlagerungszustands  $\psi_K$  neben dem in seiner anschaulichen Bedeutung so klaren Valenzzustand könnte in Anbetracht der nur geringeren Energieverbesserung

als überflüssig erscheinen. Nach Abschnitt 3 sind aber die Angaben für diesen Zustand leichter nachprüfbar, und vor allem kann man die Berechnung ohne allzu vielen Aufwand erweitern, nachdem einmal die Werte der Matrixelemente des Abschnitts 4 vorliegen. Zum Beispiel könnten Zustandsfunktionen vom Typ

$$|s_0 s a b c \cdot s_0 s a \bar{A} b|, \quad |s_0 s a b c \cdot s_0 s a \bar{A} \bar{B}|$$

und andere mitberücksichtigt werden.

Ein Vergleich mit anderen Arbeiten über das  $\text{CH}_4$ -Molekül ist nur schwer möglich wegen der sehr verschiedenen Ansätze und Approximationsmethoden, die verwendet werden. Zum Beispiel verwenden SATURNO und PARR<sup>2</sup> eine Einzentrenentwicklung mit fünf SLATER-Determinanten, die Neonkonfiguration selbst und die Neonkonfiguration, verändert durch Verwendung eines d- oder eines f- oder eines anderen f- oder eines g-Elektrons, und erhalten  $-39,804$  DRy für die Gesamtenergie. Der Unterschied zu den  $-40,043$  DRy der vorliegenden Arbeit ist als plausibel anzusehen, weil eine Einzentrenentwicklung eine größere Anzahl von Termen brauchen dürfte, um die gleiche Genauigkeit zu erreichen wie ein Ansatz, der die Elektronen zum Teil in Zuständen bei den Wasserstoffkernen beläßt. BESNAINOU und ROUX<sup>1</sup> erhalten mit einem Parameter  $k = 1,625$  für die 2s- und 2p-Elektronen des Kohlenstoffs das bessere Resultat  $-40,15$  DRy, verwenden aber größere Näherungsmethoden für die 3- und 4-Zentrenintegrale, so daß ein Vergleich erst möglich wäre, wenn die vorliegende Arbeit mit der MULLIKEN-Approximation für diese Integrale oder ihrem einfachen Weglassen wiederholt würde.

### 3. Das Berechnungsverfahren

Die Energieberechnung ist natürlich am langwierigsten bei den Zuständen  $\psi_P$  und  $\psi_V$ , weil die in ihnen auftretenden Elektronenfunktionen  $\bar{A}$ ,  $\bar{A}$  usw. nicht zu den Funktionen aller Kohlenstoffelektronen und zueinander orthogonal sind. Für  $\psi_P$  ließ sich noch eine Tabelle der eingehenden Terme in analytischer Form aufstellen, die aber wegen ihrer beträchtlichen Länge hier nicht wiedergegeben werden soll. Als Beispiel sei nur die Norm aufgeschrieben:

$$(\psi_P, \psi_P) = 1 - 2p^2 + p^4 + 4q^2 - 8pq^2 + 20p^2q^2 - 16p^3q^2 + 16q^4 - 16pq^4 + 64p^2q^2$$

mit  $p = (\bar{A}, \bar{B})$ ;  $q = (\bar{A}, x)$ .

<sup>2</sup> A. F. SATURNO u. R. G. PARR, J. Chem. Phys. **33**, 22 [1960].

Diagonale Matrixelemente					
	N	I	II	III	IV
$2V_{s_0} + 2K_{s_0} + W_{s_0^2, s_0^2} + \frac{24}{R} + \frac{6}{R'}$	1	1	1	1	1
$V_a + K_a + 2W_{s_0^2, a^2} - W_{s_0 a, s_0 a}$	8	7	6	5	4
$V_{\tilde{A}} + K_{\tilde{A}} + 2W_{s_0^2, \tilde{A}^2} + W_{a^2, \tilde{A}^2} - W_{s_0 \tilde{A}, s_0 \tilde{A}} + W_{a \tilde{A}, a \tilde{A}}$		1	2	3	4
$W_{a^2, a^2}$	4	3	2	1	
$2W_{a^2, b^2} - W_{ab, ab}$	12	9	$6\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	3
$2W_{a^2, \tilde{B}^2} - W_{a \tilde{B}, a \tilde{B}}$		3	5	6	6
$2W_{\tilde{A}^2, \tilde{B}^2} - W_{\tilde{A} \tilde{B}, \tilde{A} \tilde{B}}$			$\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	3
$2W_{a \tilde{A}, b \tilde{B}} - W_{ab, \tilde{A} \tilde{B}}$		3	4	3	

Nichtdiagonale Matrixelemente							
	N I	I II	II III	III IV	N II	I III	II IV
$V_{a \tilde{A}} + K_{a \tilde{A}} + 2W_{s_0^2, a \tilde{A}} + W_{a^2, a \tilde{A}} - W_{s_0 a, s_0 \tilde{A}}$	$2\sqrt{\frac{2}{3}}$	$2\sqrt{\frac{3}{3}}$	$2\sqrt{\frac{3}{3}}$	$2\sqrt{\frac{2}{3}}$			
$2W_{a^2, b \tilde{B}} - W_{ab, a \tilde{B}}$	$6\sqrt{\frac{2}{3}}$	$5\sqrt{\frac{3}{3}}$	$4\sqrt{\frac{3}{3}}$	$3\sqrt{\frac{2}{3}}$			
$2W_{\tilde{A}^2, b \tilde{B}} - W_{a \tilde{B}, \tilde{A} \tilde{B}}$		$\sqrt{\frac{3}{3}}$	$2\sqrt{\frac{3}{3}}$	$3\sqrt{\frac{2}{3}}$			
$2W_{a \tilde{A}, b \tilde{B}} - W_{a \tilde{B}, b \tilde{A}}$					$\sqrt{6}$	3	$\sqrt{6}$

Tab. 1. Faktoren für die Aufstellung der Energiematrix für die Zustände  $\psi_N$ ,  $\psi_I$ ,  $\psi_{II}$ ,  $\psi_{III}$ ,  $\psi_{IV}$ .

Bei der Berechnung der Energie des Valenzzustands  $\psi_V$  erwies es sich als praktischer, jeweils schon bei Teilschritten der Rechnung numerisch zu arbeiten. Zum Beispiel ergibt sich die Norm  $(\psi_V, \psi_V)$  als ein Polynom achten Grades in  $(a\tilde{A})$ ,  $(a\tilde{B})$ ,  $(\tilde{A}\tilde{B})$ , das, analytisch aufgeschrieben, 45 Summanden enthält, und ähnliches gilt für die Faktoren, mit denen die einzelnen Terme im Energiemittel  $(\psi_V, H\psi_V)$  zu multiplizieren sind.

Wesentlich einfacher ist die Berechnung der Energie für die Zustände  $\psi_N$  und  $\psi_I$  bis  $\psi_{IV}$  wegen der Orthogonalität der eingehenden Einzelelektronenfunktionen. Man kann ohne weiteres die obige Tabelle für die Anteile in der Energiematrix aufstellen, in der für die Matrixelemente der potentiellen Energie, der kinetischen Energie und der Elektronenwechselwirkung die üblichen Bezeichnungen  $V$ ,  $K$ ,  $W$  mit Indizes verwendet sind und  $R$  den Abstand Kohlenwasserstoff – Wasserstoff,  $R'$  den Abstand zweier Wasserstoffkerne bedeutet.

Aus dieser Tabelle entsteht dann die Energiematrix, und aus ihr gewinnt man die Energiewerte für  $\psi_K$  und die Koeffizienten in (4) durch Berechnung des tiefsten Eigenwertes und des zugehörigen Eigenvektors.

#### 4. Tabelle der Matrixelemente

Für die Skalarprodukte  $N$  der Einzelelektronenfunktionen und die Matrixelemente der potentiellen Energie  $V$  (im Feld aller fünf Kerne), der kinetischen Energie  $K$  und der Wechselwirkungsenergie  $W$  ergaben sich die Werte in der folgenden Übersicht. Sie gelten für die unveränderten Funktionen  $s_0$ ,  $s$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  von Abschnitt 1.

Die Werte für die veränderten Funktionen  $\tilde{s}$ ,  $\tilde{A}$ ,  $\tilde{A}$ , usw. können aus den angegebenen Werten berechnet oder mit einer Postkarte angefordert werden.

Die mit \* gekennzeichneten Werte enthalten numerische Integrationen, die teilweise mit ziemlich

	N	I	II	III	IV
N	− 38,81551	− 1,08233	0,09406		
I	− 1,08233	− 38,36738	− 1,21240	0,11519	
II	− 0,09406	− 1,21240	− 37,92286	− 1,09923	0,09406
III		0,11519	− 1,09923	− 37,48198	− 0,80512
IV			0,09406	− 0,80512	− 37,04471

Tab. 2. Die Energiematrix für die Funktionen  $\psi_N$  und  $\psi_I$  bis  $\psi_{IV}$ . Alle Werte in doppelten Rydberg.

großen Teilschritten, Vernachlässigungen kleinerer Anteile. Abschätzungen von Beiträgen für größere  $r$  durchgeführt wurden, so daß die Genauigkeit dieser Werte geringer ist als die der anderen Werte. Es

wird also nicht die Richtigkeit jeder angegebenen Stelle behauptet, wohl aber, daß diese Zahlen genauer sind als nach der MULLIKEN-Approximation berechnete.

N	$s_0 s$	0,21674	W	$x^2, x^2$	0,62625	W	$A^2, xy$	0,01904	W	$sx, yA^*$	0,01215
	$s_0 A$	0,07496		$x^2, y^2$	0,55875		$A^2, xA$	0,18483		$sx, AB^*$	0,02159
	$sA$	0,57390		$x^2, A^2$	0,41823		$A^2, xB^*$	0,11425	W	$sA, sA^*$	0,18000
	$xA$	0,27228	W	$A^2, A^2$	0,625		$A^2, xC^*$	-0,06557		$sA, sB^*$	0,14538
	$AB$	0,27983		$A^2, B^2$	0,28925		$A^2, AB$	0,12303		$sA, xy^*$	0,00525
-V	$s_0 s_0$	35,96811	W	$s_0^2, s_0 s$	0,46544	W	$s_0 s, s_0 s$	0,07829		$sA, xA^*$	0,09705
	$ss$	6,66077		$s_0^2, s_0 A$	0,17338		$s_0 s, s_0 A$	0,02783		$sA, xB^*$	0,07635
	$xx$	6,66077		$s_0^2, sA$	0,37064		$s_0 s, sA$	0,07843		$sA, xC^*$	-0,05404
	$AA$	4,64589		$s_0^2, xA$	0,15279		$s_0 s, xA$	0,03280		$sA, AB^*$	0,07440
	$s_0 s$	3,57190		$s_0^2, AB^*$	0,15323		$s_0 s, AB^*$	0,03257		$sA, BC^*$	0,06199
	$s_0 A$	1,42218	W	$s^2, s_0 s$	0,16665	W	$s_0 x, s_0 x$	0,01661	W	$xy, xy$	0,03375
	$sA$	3,29417		$s^2, s_0 A$	0,05767		$s_0 x, s_0 A^*$	0,00085		$xy, xA^*$	0,00874
	$xA$	1,43982		$s^2, sA$	0,29557		$s_0 x, sx$	0,02570		$xy, zA$	0,00238
	$AB$	1,40702		$s^2, xA$	0,13160		$s_0 x, sA^*$	0,00666		$xy, AD^*$	0,00147
				$s^2, AB$	0,12896		$s_0 x, xA^*$	0,01047		$xA, xA^*$	0,07698
K	$s_0 s_0$	16,08579	W	$x^2, s_0 s$	0,16665	W	$s_0 A, s_0 A^*$	0,01018	W	$xA, xB^*$	0,05891
	$ss$	0,42667		$x^2, s_0 A$	0,05767		$s_0 A, s_0 B^*$	0,00999		$xA, xC^*$	0,00081
	$xx$	1,28		$x^2, sA$	0,29557		$s_0 A, sx$	0,00168		$xA, yA^*$	0,05084
	$AA$	0,5		$x^2, xA^*$	0,13952		$s_0 A, sA^*$	0,02772		$xA, yB^*$	-0,02686
	$s_0 s$	-0,50692		$x^2, yA^*$	0,12764		$s_0 A, sB^*$	0,02661		$xA, yD^*$	-0,01955
	$s_0 A$	0,00119	W	$x^2, AB^*$	0,13188	W	$s_0 A, xA^*$	0,00015	W	$xA, AB^*$	0,04464
	$sA$	0,11838		$x^2, AC^*$	0,12749		$s_0 A, xy^*$	0,01233		$xA, AC^*$	0,03429
	$xA$	0,14100		$A^2, s_0 s$	0,09880		$s_0 A, xA^*$	0,01181		$xA, BC^*$	0,02806
	$AB$	0,00993		$A^2, s_0 A$	0,00696		$s_0 A, xB^*$	-0,01065		$xA, CD^*$	0,01977
				$A^2, s_0 A$	0,03582		$s_0 A, xC^*$	0,01145		$AB, AB$	0,03629
W	$s_0^2, s_0^2$	3,545		$A^2, s_0 B^*$	0,03372	W	$s_0 A, BC$	0,01107		$AB, AC^*$	0,03102
	$s_0^2, s^2$	0,79520		$A^2, sx$	0,06633					$AB, CD^*$	0,02534
	$s_0^2, x^2$	0,79520		$A^2, sA$	0,30465						
	$s_0^2, A^2$	0,45919		$A^2, sB^*$	0,20333						
W	$s^2, s^2$	0,58125				W	$sx, sx$	0,12847			
	$s^2, x^2$	0,58125					$sx, sA^*$	0,02850			
	$s^2, A^2$	0,41823					$sx, xA^*$	0,06405			