

# Eine Berechnung des Methanmoleküls II

B. KOCKEL

Institut für Theoretische Physik der Justus Liebig-Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 20 a, 1472—1475 [1965]; eingegangen am 29. Juli 1965)

Für eine Überlagerung von sechzehn Konfigurationen wird die Energie des  $\text{CH}_4$ -Moleküls 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.

## I. Die verwendeten Konfigurationen

In der Arbeit „Eine Berechnung des Methanmoleküls“<sup>1</sup> waren nur einige aus der großen Zahl von Konfigurationen benutzt worden, die mit Hilfe von 1s-, 2s- und 2p-Zuständen der Kohlenstoff-Elektronen gebildet werden können. Diese Konfigurationen waren auf folgende Weise ausgewählt:  $\psi_N$  = Neonkonfiguration,  $\psi_I$  bis  $\psi_{IV}$  = Zustände mit einem bis vier Elektronen bei den Protonen mit der Eigenschaft, daß bindende Paare aus Hybridfunktionen  $a, b, c$  oder  $d$  und zugehörigen Wasserstoff-Funktionen  $A, B, C$  und  $D$  vorhanden waren. In dieser Arbeit sollen die elf Konfigurationen zusätzlich verwendet werden, die noch mit

ein oder zwei Elektronen bei den H-Atomen, zwei 1s-Elektronen beim Kohlenstoff, sieben oder sechs Hybridfunktionen der L-Schale des Kohlenstoffs gebildet werden können.

Vor dem Aufschreiben der fünf früheren Konfigurationen  $\psi_N, \psi_I$  bis  $\psi_{IV}$  und der elf neuen  $\chi_1$  bis  $\chi_{11}$  seien zunächst die notwendigen Bezeichnungen eingeführt:

1s-Elektronen:

$$s_0 = \sqrt{k_0^3/\pi} e^{-k_0 r}; \quad k_0 = 5,672 a_B^{-1};$$

2s-Elektronen:

$$s = \sqrt{k^5/3\pi} r e^{-kr}; \quad k = 1,6 a_A^{-1};$$

2p-Elektronen:

$$x, y, z = \sqrt{k^5/\pi} e^{-kr} \quad (x \text{ oder } y \text{ oder } z)$$

$$\bar{s} = s \text{ zu } s_0 \text{ orthogonalisiert:}$$

$$\bar{s} = 1,02435 s - 0,22202 s_0;$$

Wasserstoff-Elektronen:

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

<sup>1</sup> B. KOCKEL, Z. Naturforsch. 18 a, 739 [1963]; im folgenden als I zitiert.

$\bar{A} = A$  zu  $s_0$  orthogonalisiert:

$$\bar{A} = 1,00282 A - 0,07517 s_0;$$

Hybridfunktionen:

$$a = \frac{1}{2} (\bar{s} + x + y + z); \quad b = \frac{1}{2} (\bar{s} + x - y - z);$$

$$c = \frac{1}{2} (\bar{s} - x + y - z); \quad d = \frac{1}{2} (\bar{s} - x - y + z);$$

$\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \hat{D}$  = Wasserstoff-Funktionen, zu den Hybridfunktionen und untereinander orthogonalisiert:

$$\hat{A} = 1,49755 \bar{A} - 0,03454 (\bar{B} + \bar{C} + \bar{D}) - 1,02675 a - 0,19008 (b + c + d).$$

Wie die etwas symbolische Abb. 1 zeigt, sollen sich Hybrid- und Wasserstoff-Funktionen gleichen Buchstabens überlagern.

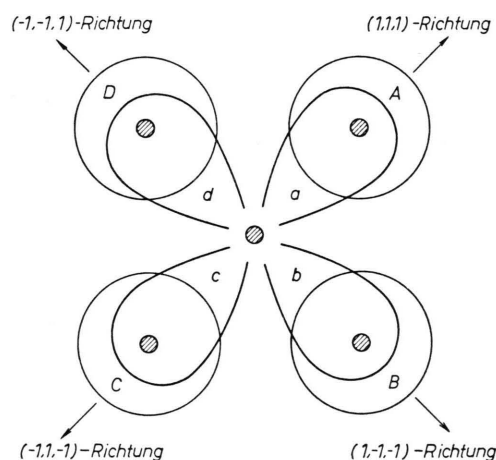


Abb. 1.  $\text{CH}_4$ -Molekül: Hybridfunktionen  $a, b, c, d$  beim Kohlenstoffatom und 1s-Funktionen  $A, B, C, D$  bei den vier Wasserstoffatomen.

Die folgende Aufstellung enthält die sechzehn verwendeten Konfigurationen. Dabei meint das  $\Sigma$ -Zeichen die Summe über alle Permutationen der  $a, b, c, d$  und zugleich der  $A, B, C, D$ , die einen neuen Summanden hervorrufen; die Ziffer unter dem  $\Sigma$ -Zeichen gibt an, wieviel Summanden sie dann enthält. Die beiden 1s-Elektronen sind nicht mit aufgeschrieben.



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.

Kein Elektron bei den Protonen:

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

Ein Elektron bei den Protonen:

$$\psi_I = \frac{1}{\sqrt{8}} \left( \sum_4 |a b c d \cdot a b c D| + \sum_4 |a b c D \cdot a b c d| \right),$$

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{24}} \left( \sum_{12} |a b c d \cdot a b c A| + \sum_{12} |a b c A \cdot a b c d| \right).$$

Zwei Elektronen bei zwei verschiedenen Protonen:

$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{24}} \sum_{24} |a b c A \cdot a b c B|,$$

$$\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{24}} \left( \sum_{12} |a b c A \cdot a b c D| + \sum_{12} |a b c D \cdot a b c A| \right),$$

$$\chi_4 = \frac{1}{\sqrt{96}} \left( \sum_{24} |a b c d \cdot a b A C| + \sum_{24} |a b c A \cdot a b d C| \right. \\ \left. + \sum_{24} |a b d C \cdot a b c A| + \sum_{24} |a b A C \cdot a b c d| \right),$$

$$\chi_5 = \frac{1}{\sqrt{288}} \left( \sum_{24} |a b c d \cdot a b A C| + \sum_{24} |a b c A \cdot a b d C| \right. \\ \left. - \sum_{24} |a b d C \cdot a b c A| - \sum_{24} |a b A C \cdot a b c d| \right. \\ \left. - 2 \sum_{24} |a b c C \cdot a b d A| - 2 \sum_{24} |a b d A \cdot a b c C| \right),$$

$$\psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{24}} \left( \sum_6 |a b c d \cdot a b C D| - \sum_{12} |a b d C \cdot a b c D| \right. \\ \left. + \sum_6 |a b C D \cdot a b c d| \right),$$

$$\chi_6 = \frac{1}{\sqrt{72}} \left( \sum_6 |a b c d \cdot a b C D| + \sum_{12} |a b d C \cdot a b c D| \right. \\ \left. + \sum_6 |a b C D \cdot a b c d| + 2 \sum_{12} |a b c C \cdot a b d D| \right),$$

$$\chi_7 = \frac{1}{\sqrt{24}} \sum_{24} |a b c A \cdot a b d B|.$$

Zwei Elektronen beim gleichen Proton:

$$\chi_8 = \frac{1}{\sqrt{12}} \sum_{12} |a b c A \cdot a b c A|,$$

$$\chi_9 = \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_4 |a b c D \cdot a b c D|,$$

$$\chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{24}} \sum_{24} |a b c A \cdot a b d A|,$$

$$\chi_{11} = \frac{1}{\sqrt{24}} \left( \sum_{12} |a b c C \cdot a b d C| + \sum_{12} |a b d C \cdot a b c C| \right).$$

Drei Elektronen bei verschiedenen Protonen:

$$\psi_{III} = \frac{1}{\sqrt{32}} \left( \sum_4 |a b c d \cdot a B C D| + \sum_{12} |a b c D \cdot a d B C| \right. \\ \left. + \sum_{12} |a d B C \cdot a b c D| + \sum_4 |a B C D \cdot a b c d| \right).$$

Vier Elektronen bei verschiedenen Protonen:

$$\psi_{IV} = \frac{1}{\sqrt{16}} \left( |a b c d \cdot A B C D| + \sum_4 |a b c D \cdot A B C d| \right. \\ \left. + \sum_6 |a b C D \cdot A B c d| + \sum_4 |a B C D \cdot A b c d| \right. \\ \left. + |A B C D \cdot a b c d| \right)$$

In dieser Aufstellung sollen wie in I die Ausdrücke  $|\dots\dots\dots|$  normierte SLATER-Determinanten bedeuten. Die Funktionen vor dem Punkt sollen zum einen, die nach dem Punkt zum anderen Spin gehören. Zum Beispiel heißt  $\psi_N$  mit Spinfunktionen  $\alpha$  und  $\beta$

$$\psi_N = \frac{1}{\sqrt{10!}} (s_0 \alpha(1) a \alpha(2) b \alpha(3) c \alpha(4) d \alpha(5) \\ \cdot s_0 \beta(6) a \beta(7) b \beta(8) c \beta(9) d \beta(10) \\ \pm \dots \\ - s_0 \alpha(10) a \alpha(9) b \alpha(8) c \alpha(7) d \alpha(6) \\ \cdot s_0 \beta(5) a \beta(4) b \beta(3) c \beta(2) d \beta(1)).$$

Die in Arbeit I verwendeten Konfigurationen haben ihre alten Bezeichnungen  $\psi_N$ ,  $\psi_I$  bis  $\psi_{IV}$  behalten, die neu hinzugenommenen sind mit  $\chi_1$  bis  $\chi_{11}$  durchnummeriert worden. Diese Funktionen  $\chi$  genügen in irgendeiner Eigenschaft nicht den Prinzipien, die der Auswahl der Funktionen  $\psi$  zugrunde gelegt wurden. Zum Beispiel enthält  $\chi_6$  Anteile mit Paaren  $(a, A)$  gleichen Spins im letzten Summanden, bei  $\chi_8$  bis  $\chi_{11}$  halten sich zwei Elektronen beim gleichen Proton auf ( $C^-H^-H^+_3$ ). Mit den ersten vierzehn Funktionen  $\psi_N$  bis  $\chi_{11}$  sind alle Konfigurationen verwendet, die mit 0 bis 2 Elektronen bei den Protonen, zwei 1s-Elektronen beim Kohlenstoff, Gesamtspin = 0 und Tetraedersymmetrie gebildet werden können. Dagegen wäre es wohl ein aussichtsloses Unternehmen, auch noch alle solche Konfigurationen mit drei oder vier H-Elektronen zu verwenden; denn das würde die Mithberücksichtigung weiterer 54 Konfigurationen neben  $\psi_{III}$  und  $\psi_{IV}$  erfordern.

Es muß noch unterschieden werden, ob die obigen sechzehn Konfigurationen mit unveränderten Wasserstoff-Funktionen  $A, B, C, D$  oder mit den durch die Orthogonalisierung veränderten Funktionen  $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \hat{D}$  gemeint sind. Im letzteren Fall sollen auch die Bezeichnungen  $\psi$  und  $\chi$  mit einem Dach versehen werden, also z. B.

$$\hat{\chi}_2 = \frac{1}{\sqrt{24}} \sum_{24} |a b c \hat{A} \cdot a b c \hat{B}|.$$

Die sechzehn Funktionen  $\hat{\psi}_N$ ,  $\hat{\psi}_I$  bis  $\hat{\psi}_{IV}$ ,  $\hat{\chi}_1$  bis  $\hat{\chi}_{11}$  sind dann normiert und zueinander orthogonal; die Funktionen  $\psi_N$ ,  $\psi_I$  bis  $\psi_{IV}$ ,  $\chi_1$  bis  $\chi_{11}$  sind es dagegen nicht.

## II. Ergebnisse

In der Energieskala der Abb. 2 sind zunächst die Energiewerte — und damit die hauptdiagonalen Ele-

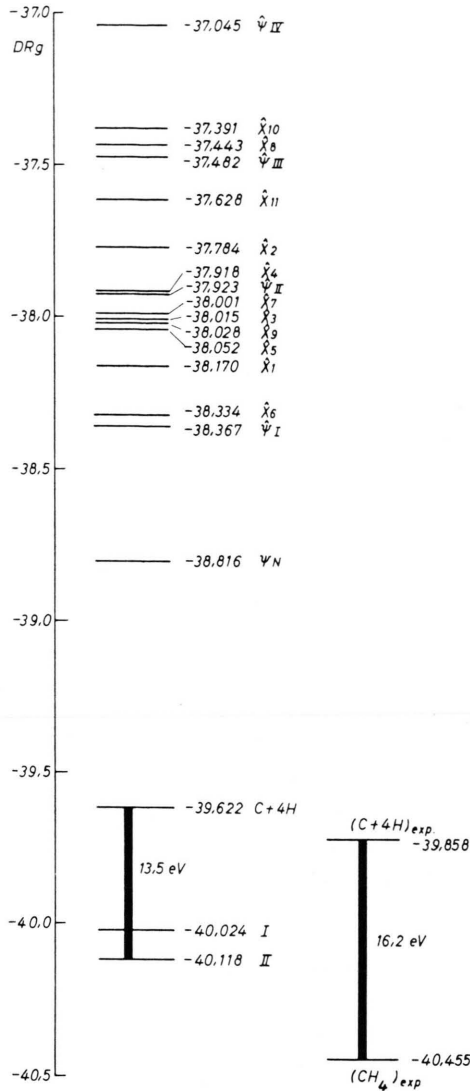


Abb. 2. Die linke Skala zeigt von oben nach unten die 16 Energiewerte für die Funktionen  $\psi_N$  bis  $\psi_{IV}$  und  $\chi_1$  bis  $\chi_{11}$ , bei  $C+4H$  den Energiewert für fünf getrennte Atome, bei  $I$  und  $II$  die Energiewerte, die sich bei Überlagerung von nur  $\psi_N$  bis  $\psi_{IV}$  oder bei Überlagerung aller sechzehn Funktionen ergeben. Die rechte Skala zeigt die experimentellen Werte.

mente der aufzulösenden Säkulargleichung — für die sechzehn verwendeten Konfigurationen eingetragen. Bei ihrer Überlagerung entsteht der mit  $II$  gekennzeichnete Energiewert von

$$E_{II} = E_{\psi''} = -40,118 \text{ DRy}$$

und damit eine Bindungsenergie von

$$0,496 \text{ DRy} = 13,5 \text{ eV.}$$

Die zugehörige Zustandsfunktion ist in normierter Form

$$\begin{aligned} \psi'' = & 0,6648 \psi_I + 0,5253 \psi_N + 0,4457 \psi_{II} \\ & + 0,1623 \psi_{III} - 0,1562 \chi_1 + 0,1416 \chi_4 \\ & + 0,0611 \chi_9 + 0,0537 \chi_2 - 0,0398 \chi_7 \\ & - 0,0377 \chi_3 + 0,0305 \chi_{11} + 0,0287 \chi_6 \\ & + 0,0284 \psi_{IV} - 0,0188 \chi_8 + 0,0105 \chi_5 \\ & - 0,0042 \chi_{10}. \end{aligned}$$

— V	$s_0 s_0$	35,9681	W	$\hat{A}^2, ab$	0,0195
	$aa$	6,7799		$\hat{A}^2, bc$	— 0,0209
	$ab$	0,1191		$\hat{A}^2, a\hat{A}$	0,0599
	$a\hat{A}$	— 1,3466		$\hat{A}^2, a\hat{B}$	— 0,0230
	$a\hat{B}$	— 0,1983		$\hat{A}^2, b\hat{A}$	— 0,0075
	$\hat{A}\hat{A}$	4,9872		$\hat{A}^2, b\hat{B}$	— 0,0518
	$\hat{A}\hat{B}$	0,0824		$\hat{A}^2, b\hat{C}$	0,0065
				$\hat{A}^2, \hat{A}\hat{B}$	0,0081
				$\hat{A}^2, \hat{B}\hat{C}$	0,0013
				$\hat{A}^2, \hat{C}\hat{D}$	— 0,0085
K	$s_0 s_0$	16,0858	W	$ab, ab$	0,0508
	$aa$	1,3277		$ab, ac$	— 0,0055
	$ab$	0,0477		$ab, cd$	— 0,0281
	$a\hat{A}$	— 0,7667		$ab, a\hat{A}$	0,0027
	$a\hat{B}$	— 0,1291		$ab, a\hat{B}$	— 0,0216
	$\hat{A}\hat{A}$	1,4143		$ab, a\hat{C}$	0,0018
	$\hat{A}\hat{B}$	0,0864		$ab, c\hat{A}$	0,0015
				$ab, c\hat{C}$	— 0,0008
				$ab, c\hat{D}$	0,0149
				$ab, \hat{A}\hat{B}$	0,0107
W	$s_2^0, s_0^2$	3,5450	W	$ab, \hat{A}\hat{C}$	— 0,0006
	$s_2^0, a^2$	0,7958		$ab, \hat{B}\hat{C}$	— 0,0012
	$s_2^0, ab$	0,0006		$a\hat{B}, a\hat{B}$	0,0128
	$s_2^0, a\hat{A}$	— 0,2105		$a\hat{B}, a\hat{C}$	— 0,0009
	$s_2^0, a\hat{B}$	— 0,0147		$a\hat{B}, b\hat{A}$	0,0094
	$s_2^0, \hat{A}^2$	0,5018		$a\hat{B}, b\hat{C}$	— 0,0014
	$s_2^0, \hat{A}\hat{B}$	0,0086		$a\hat{B}, c\hat{B}$	— 0,0019
				$a\hat{B}, c\hat{D}$	— 0,0087
				$a\hat{B}, \hat{A}\hat{B}$	— 0,0055
				$a\hat{B}, \hat{A}\hat{C}$	0,0016
W	$s_0 a, s_0 a$	0,0238	W	$a\hat{B}, \hat{B}\hat{C}$	0,0013
	$s_0 a, s_0 b$	0,0071		$a\hat{B}, \hat{C}\hat{D}$	0,0056
	$s_0 a, s_0 \hat{A}$	— 0,0172		$\hat{A}\hat{B}, \hat{A}\hat{B}$	0,0048
	$s_0 a, s_0 \hat{B}$	— 0,0060		$\hat{A}\hat{B}, \hat{A}\hat{C}$	0,0009
	$s_0 \hat{A}, s_0 \hat{A}$	0,0127		$\hat{A}\hat{B}, \hat{B}\hat{C}$	0,0009
	$s_0 \hat{A}, s_0 \hat{B}$	0,0050		$\hat{A}\hat{B}, \hat{C}\hat{D}$	— 0,0086
W	$a^2, a^2$	0,6956	W		
	$a^2, b^2$	0,5380			
	$a^2, \hat{A}^2$	0,5236			
	$a^2, \hat{B}^2$	0,3742			
	$\hat{A}^2, \hat{A}^2$	0,6157			
	$\hat{A}^2, \hat{B}^2$	0,2956			
W	$a^2, ab$	0,0207	W		
	$a^2, bc$	— 0,0244			
	$a^2, a\hat{A}$	— 0,0679			
	$a^2, a\hat{B}$	— 0,0212			
	$a^2, b\hat{A}$	— 0,0121			
	$a^2, b\hat{B}$	— 0,0926			
	$a^2, b\hat{C}$	0,0058			
	$a^2, \hat{A}\hat{B}$	0,0037			
	$a^2, \hat{B}\hat{C}$	— 0,0055			

Tab. 1.

Zum Vergleich sind auch das Ergebnis der Arbeit I  $-40,024 \text{ DRy}$  und die experimentellen Werte eingetragen. Die zu  $-40,024 \text{ DRy}$  gehörige Zustandsfunktion war

$$\psi' = 0,6742 \hat{\psi}_I + 0,5600 \psi_N + 0,4485 \hat{\psi}_{II} \\ + 0,1723 \hat{\psi}_{III} + 0,0312 \hat{\psi}_{IV}.$$

Die beiden Funktionen  $\psi'$  und  $\psi''$  sind leider in ihrer anschaulichen Bedeutung nicht klar zu übersehen, weil in ihnen die durch Orthogonalisierung veränderten Funktionen  $\hat{A}$  bis  $\hat{D}$  auftreten. Man sieht z. B. leicht, daß die Neonkonfiguration eigentlich in allen sechzehn Konfigurationen enthalten ist, weil alle Funktionen  $\hat{A}$  bis  $\hat{D}$  Anteile mit  $a$  bis  $d$  enthalten. Es empfiehlt sich daher, die Zustandsfunktion  $\psi''$  noch auf „natürliche“ Funktionen umzurechnen, also solche, die unveränderte Wasserstoff-Funktionen  $A, B, C, D$  enthalten. Wählt man diese „natürlichen“ Funktionen normiert — zueinander orthogonal sind sie natürlich nicht —, so ergibt sich

$$\psi'' = 0,7532 \psi_{III} + 0,3381 \chi_4 + 0,2698 \psi_{IV} \\ + 0,1903 \chi_1 + 0,1781 \chi_9 - 0,1730 \psi_I \\ + 0,1200 \psi_{II} - 0,0811 \chi_3 + 0,0643 \chi_2 \\ + 0,0531 \chi_{11} - 0,0487 \chi_7 + 0,0310 \chi_6 \\ - 0,0226 \chi_8 + 0,0182 \chi_5 - 0,0050 \chi_{10} \\ + 0,0040 \psi_N + \dots$$

Bei  $+$ ... folgen hier Anteile von Konfigurationen mit drei oder vier Elektronen bei den Protonen, die von  $\psi_{III}$  und  $\psi_{IV}$  verschieden sind. Ohne eine wesentliche Erweiterung der Rechnung lassen sich diese Anteile nicht angeben. Aber auch ohne diese Beiträge ist das Ergebnis interessant genug. Es zeigt sich zunächst, daß der Anteil der Neonkonfiguration außerordentlich klein ist, wofür natürlich ihre viel zu große Ionizität der Grund ist. Den stärksten Anteil liefert jetzt die Konfiguration  $\psi_{III}$ . Sie stellt offenbar den günstigsten Kompromiß zwischen ionischer und polarer Bindung dar; denn in ihr ist der Kohlenstoff nur einfach negativ ( $\text{C}^-\text{H}^+\text{H}_3$ ) und jede ihrer Teilfunktionen enthält drei bindende Paare vom Typ  $(a, A)$  mit entgegengesetztem Spin.

### III. Die Matrixelemente

Die Matrixelemente für die kinetische Energie ( $K$ ), für die COULOMB-Wechselwirkung mit den Kernen ( $V$ ) und die Wechselwirkung der Elektronen untereinander ergeben sich aus den in I angegebenen Werten nach Berücksichtigung der Umrechnungsbeziehungen von Abschn. I. Man findet