

Eine Berechnung des Methanmoleküls II

B. KOCKEL

Institut für Theoretische Physik der Justus Liebig-Universität Gießen

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

Für eine Überlagerung von sechzehn Konfigurationen wird die Energie des 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“¹ 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: ψ_N = Neonkonfiguration, ψ_I bis ψ_{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 ψ_N, ψ_I bis ψ_{IV} und der elf neuen χ_1 bis χ_{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:

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

¹ B. KOCKEL, Z. Naturforschg. 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.

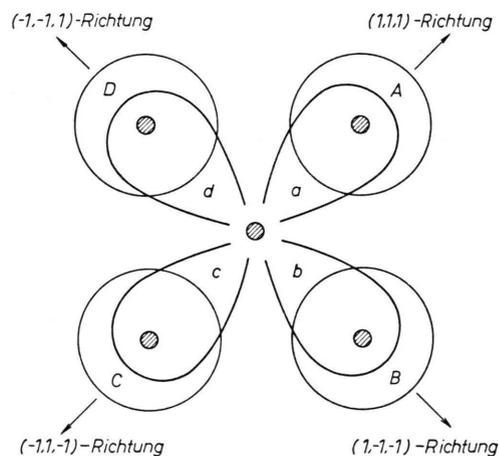


Abb. 1. CH_4 -Molekül: Hybridfunktionen a, b, c, d beim Kohlenstoffatom und 1s-Funktionen A, B, C, D bei den vier Wasserstoffatomen.

Die folgende Aufstellung enthält die sechzehn verwendeten Konfigurationen. Dabei meint das Σ -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 Σ -Zeichen gibt an, wieviel Summanden sie dann enthält. Die beiden 1s-Elektronen sind nicht mit aufgeschrieben.

Kein Elektron bei den Protonen:

$$\psi_N = |abcd \cdot abcd|.$$

Ein Elektron bei den Protonen:

$$\psi_I = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(\sum_4 |abcd \cdot abcd| + \sum_4 |abcd \cdot abcd| \right),$$

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{24}} \left(\sum_{12} |abcd \cdot abcd| + \sum_{12} |abcd \cdot abcd| \right).$$

Zwei Elektronen bei zwei verschiedenen Protonen:

$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{24}} \sum_{24} |abcd \cdot abcd|,$$

$$\chi_3 = \frac{1}{\sqrt{24}} \left(\sum_{12} |abcd \cdot abcd| + \sum_{12} |abcd \cdot abcd| \right),$$

$$\chi_4 = \frac{1}{\sqrt{96}} \left(\sum_{24} |abcd \cdot abcd| + \sum_{24} |abcd \cdot abcd| \right. \\ \left. + \sum_{24} |abcd \cdot abcd| + \sum_{24} |abcd \cdot abcd| \right),$$

$$\chi_5 = \frac{1}{\sqrt{288}} \left(\sum_{24} |abcd \cdot abcd| + \sum_{24} |abcd \cdot abcd| \right. \\ \left. - \sum_{24} |abcd \cdot abcd| - \sum_{24} |abcd \cdot abcd| \right. \\ \left. - 2 \sum_{24} |abcd \cdot abcd| - 2 \sum_{24} |abcd \cdot abcd| \right),$$

$$\psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{24}} \left(\sum_6 |abcd \cdot abcd| - \sum_{12} |abcd \cdot abcd| \right. \\ \left. + \sum_6 |abcd \cdot abcd| \right),$$

$$\chi_6 = \frac{1}{\sqrt{72}} \left(\sum_6 |abcd \cdot abcd| + \sum_{12} |abcd \cdot abcd| \right. \\ \left. + \sum_6 |abcd \cdot abcd| + 2 \sum_{12} |abcd \cdot abcd| \right),$$

$$\chi_7 = \frac{1}{\sqrt{24}} \sum_{24} |abcd \cdot abcd|.$$

Zwei Elektronen beim gleichen Proton:

$$\chi_8 = \frac{1}{\sqrt{12}} \sum_{12} |abcd \cdot abcd|,$$

$$\chi_9 = \frac{1}{\sqrt{4}} \sum_4 |abcd \cdot abcd|,$$

$$\chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{24}} \sum_{24} |abcd \cdot abcd|,$$

$$\chi_{11} = \frac{1}{\sqrt{24}} \left(\sum_{12} |abcd \cdot abcd| + \sum_{12} |abcd \cdot abcd| \right).$$

Drei Elektronen bei verschiedenen Protonen:

$$\psi_{III} = \frac{1}{\sqrt{32}} \left(\sum_4 |abcd \cdot abcd| + \sum_{12} |abcd \cdot abcd| \right. \\ \left. + \sum_{12} |abcd \cdot abcd| + \sum_4 |abcd \cdot abcd| \right).$$

Vier Elektronen bei verschiedenen Protonen:

$$\psi_{IV} = \frac{1}{\sqrt{16}} \left(|abcd \cdot ABCD| + \sum_4 |abcd \cdot ABCD| \right. \\ \left. + \sum_6 |abcd \cdot ABCD| + \sum_4 |abcd \cdot ABCD| \right. \\ \left. + |abcd \cdot ABCD| \right)$$

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 ψ_N mit Spinfunktionen α und β

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

Die in Arbeit I verwendeten Konfigurationen haben ihre alten Bezeichnungen ψ_N , ψ_I bis ψ_{IV} behalten, die neu hinzugenommenen sind mit χ_1 bis χ_{11} durchnummeriert worden. Diese Funktionen χ genügen in irgendeiner Eigenschaft nicht den Prinzipien, die der Auswahl der Funktionen ψ zugrunde gelegt wurden. Zum Beispiel enthält χ_6 Anteile mit Paaren (a, A) gleichen Spins im letzten Summanden, bei χ_8 bis χ_{11} halten sich zwei Elektronen beim gleichen Proton auf ($C^-H^+H_3$). Mit den ersten vierzehn Funktionen ψ_N bis χ_{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 ψ_{III} und ψ_{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 ψ und χ mit einem Dach versehen werden, also z. B.

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

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 ψ_N, ψ_I bis ψ_{IV}, χ_1 bis χ_{11} sind es dagegen nicht.

II. Ergebnisse

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

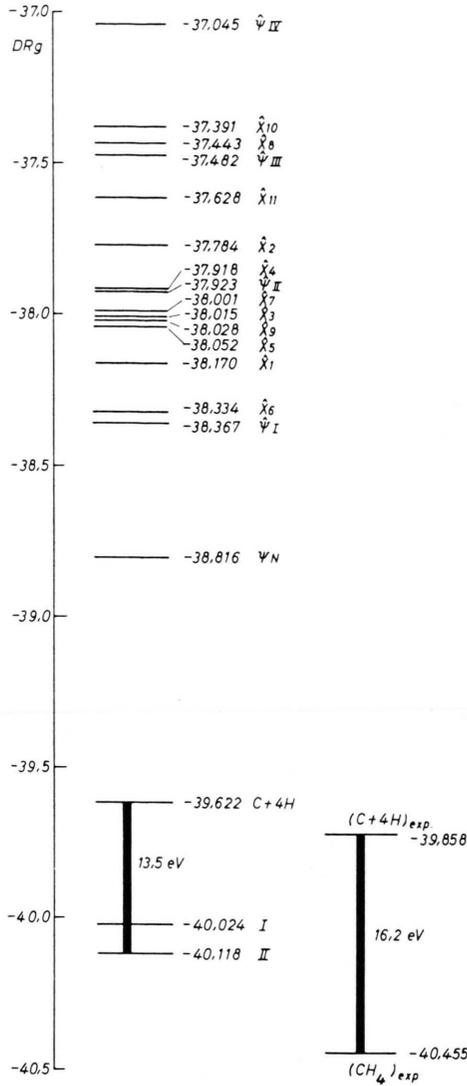


Abb. 2. Die linke Skala zeigt von oben nach unten die 16 Energiewerte für die Funktionen ψ_N bis $\hat{\psi}_{IV}$ und χ_1 bis χ_{11} , bei C+4 H den Energiewert für fünf getrennte Atome, bei I und II die Energiewerte, die sich bei Überlagerung von nur ψ_N bis $\hat{\psi}_{IV}$ oder bei Überlagerung 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

$$\begin{aligned} \psi'' = & 0,6648 \hat{\psi}_I + 0,5253 \psi_N + 0,4457 \hat{\psi}_{II} \\ & + 0,1623 \hat{\psi}_{III} - 0,1562 \hat{\chi}_1 + 0,1416 \hat{\chi}_4 \\ & + 0,0611 \hat{\chi}_9 + 0,0537 \hat{\chi}_2 - 0,0398 \hat{\chi}_7 \\ & - 0,0377 \hat{\chi}_3 + 0,0305 \hat{\chi}_{.11} + 0,0287 \hat{\chi}_6 \\ & + 0,0284 \hat{\psi}_{IV} - 0,0188 \hat{\chi}_8 + 0,0105 \hat{\chi}_5 \\ & - 0,0042 \hat{\chi}_{10}. \end{aligned}$$

- V	s_0s_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
K	$\hat{A}\hat{B}$	0,0824		$\hat{A}^2, b\hat{C}$	0,0065
	s_0s_0	16,0858		$\hat{A}^2, \hat{A}\hat{B}$	0,0081
	aa	1,3277		$\hat{A}^2, \hat{B}\hat{C}$	0,0013
	ab	0,0477	W	ab, ab	0,0508
	$a\hat{A}$	-0,7667		ab, ac	-0,0055
	$a\hat{B}$	-0,1291		ab, cd	-0,0281
W	$\hat{A}\hat{A}$	1,4143		ab, a \hat{A}	0,0027
	$\hat{A}\hat{B}$	0,0864		ab, a \hat{B}	-0,0216
	s_2^0, s_0^2	3,5450		ab, a \hat{C}	0,0018
	s_2^0, a^2	0,7958		ab, c \hat{A}	0,0015
	s_2^0, ab	0,0006		ab, c \hat{C}	-0,0008
	$s_2^0, a\hat{A}$	-0,2105		ab, c \hat{D}	0,0149
	$s_2^0, a\hat{B}$	-0,0147		ab, $\hat{A}\hat{B}$	0,0107
	s_2^0, \hat{A}^2	0,5018		ab, $\hat{A}\hat{C}$	-0,0006
	$s_2^0, \hat{A}\hat{B}$	0,0086		ab, $\hat{C}\hat{D}$	-0,0085
	W	s_0a, s_0a	0,0238	W	a $\hat{A}, a\hat{A}$
s_0a, s_0b		0,0071		a $\hat{A}, a\hat{B}$	0,0014
$s_0a, s_0\hat{A}$		-0,0172		a $\hat{A}, b\hat{A}$	0,0043
$s_0a, s_0\hat{B}$		-0,0060		a $\hat{A}, b\hat{B}$	0,0239
$s_0\hat{A}, s_0\hat{A}$		0,0127		a $\hat{A}, b\hat{C}$	0,0020
$s_0\hat{A}, s_0\hat{B}$		0,0050		a $\hat{A}, \hat{A}\hat{B}$	-0,0068
W	a^2, a^2	0,6956		a $\hat{A}, \hat{B}\hat{C}$	-0,0012
	a^2, b^2	0,5380	W	a $\hat{B}, a\hat{B}$	0,0128
	a^2, \hat{A}^2	0,5236		a $\hat{B}, a\hat{C}$	-0,0009
	a^2, \hat{B}^2	0,3742		a $\hat{B}, b\hat{A}$	0,0094
	\hat{A}^2, \hat{A}^2	0,6157		a $\hat{B}, b\hat{C}$	-0,0014
	\hat{A}^2, \hat{B}^2	0,2956		a $\hat{B}, c\hat{B}$	-0,0019
W	a^2, ab	0,0207		a $\hat{B}, c\hat{D}$	-0,0087
	a2, bc	-0,0244		a $\hat{B}, \hat{A}\hat{B}$	-0,0055
	$a^2, a\hat{A}$	-0,0679		a $\hat{B}, \hat{A}\hat{C}$	0,0016
	$a^2, a\hat{B}$	-0,0212		a $\hat{B}, \hat{B}\hat{C}$	0,0013
	$a^2, b\hat{A}$	-0,0121		a $\hat{B}, \hat{C}\hat{D}$	0,0056
	$a^2, b\hat{B}$	-0,0926		$\hat{A}\hat{B}, \hat{A}\hat{B}$	0,0048
	$a^2, b\hat{C}$	0,0058	W	$\hat{A}\hat{B}, \hat{A}\hat{C}$	0,0009
	$a^2, \hat{A}\hat{B}$	0,0037		$\hat{A}\hat{B}, \hat{C}\hat{D}$	-0,0086
	$a^2, \hat{B}\hat{C}$	-0,0055			

Tab. 1.

Zum Vergleich sind auch das Ergebnis der Arbeit I – 40,024 DRy und die experimentellen Werte eingetragen. Die zu – 40,024 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 ψ' und ψ'' 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 ψ'' 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 ψ_{III} und ψ_{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 ψ_{III} . Sie stellt offenbar den günstigsten Kompromiß zwischen ionischer und polarer Bindung dar; denn in ihr ist der Kohlenstoff nur einfach negativ ($C^{\ominus}H_3$) 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