

Ionisationspotentiale des Methans

H. HARTMANN und H. GEBELEIN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt (Main)

Eingegangen am 18. September 1970

Ionisation Potentials of Methane

The vertical and adiabatic ionisationenergies of methane are calculated as differences of *ab initio* SCF-LCAO-calculations. An interpretation of the Augerspectrum is given.

Die adiabatischen und vertikalen Ionisationsenergien des Methans sind als Differenzen von *ab initio* SCF-LCAO-Rechnungen ermittelt worden. Das Augerspektrum des Methans wird gedeutet.

Les énergies d'ionisation adiabatiques et verticales de méthane sont calculées comme des différences de calcul *ab initio* SCF-LCAO. Une interprétation du spectre d'Auger est présentée.

Einleitung

Methan, als der einfachste Kohlenwasserstoff, war der Gegenstand vieler experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Eines der Ziele war, die drei Ionisationspotentiale des Methans zu erhalten. Im Experiment wird das Ion, da es eine andere Gleichgewichtsgeometrie besitzt als das neutrale Molekül, nach dem Franck-Condon-Prinzip, normalerweise in einem angeregten Schwingungszustand gefunden. Auf diese Weise erhält man das vertikale Ionisationspotential. Um das adiabatische Ionisationspotential, das einem O—O-Übergang, also einem Übergang in das niedrigste Schwingungsniveau des Ions entspricht, zu ermitteln, muß es möglich sein, im Spektrum die einzelnen Schwingungsniveaus zu unterscheiden. Die adiabatischen Ionisationspotentiale haben eine niedrigere Energie als die vertikalen, da die Stabilisierungsenergie des Ions für eine neue Gleichgewichtskonfiguration mitgemessen wird.

In dieser Arbeit werden aus Rechnungen für offene und abgeschlossene Schalen die Ionisationspotentiale des Methans ermittelt. Dabei wird für das Ion die stabilste Kernlage berechnet, so daß sich sowohl das vertikale als auch das adiabatische Ionisationspotential angeben läßt. Das vertikale Ionisationspotential wird aus der Differenz der Energien des Ions und des neutralen Moleküls bei der Gleichgewichtskonfiguration des neutralen Moleküls berechnet, während sich das adiabatische Ionisationspotential als Differenz der Energien der jeweiligen Gleichgewichtskonfiguration ergibt.

Rechenmethode

Alle Rechnungen wurden mit open- und closed-shell-Programmen nach Roothan [1, 2] durchgeführt. Solche Programme von Meyer [3] und Schrenk [4] benutzen einfache Gaußfunktionen und sind an anderer Stelle ausführlich beschrieben. Der Basissatz bei allen Rechnungen bestand aus 10s-Funktionen und

4*p*-Funktionen am Kohlenstoff und 3*s*-Funktionen am Wasserstoff. Die Orbital-exponenten wurden von Huzinaga [5] übernommen, wobei die Exponenten der *p*-Funktionen am Kohlenstoff und die der *s*-Funktionen am Wasserstoff um 10% gegenüber den Werten am freien Atom kontrahiert wurden. Der Grundzustand und die Zustände mit einer einfach besetzten Schale wurden mit einem Ausgleichspolynom bezüglich der Energie optimiert.

Ergebnisse

Methan hat im Grundzustand die Symmetrie der Tetraedergruppe T_d und seine Elektronenkonfiguration ist $(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^6$. Es gibt demnach drei verschiedene Ionisationspotentiale. Das erste Ionisationspotential führt wegen der dreifachen Entartung des Grundzustands zu einer Jahn-Teller-Verzerrung des Ions. Da die Geometrie des Methanions von großem Interesse ist, wegen der kurzen Lebensdauer des Ions aber keine experimentellen Ergebnisse vorliegen, war diese der Gegenstand vieler theoretischer Untersuchungen. Mit einem Punktladungsmodell fanden Coulson und Strauss [6], daß ein Ion mit der Symmetrie C_{3v} am stabilsten ist. Favini *et al.* [7] erhielten dasselbe Ergebnis mit einer EHR-Rechnung. Von Pearson [8] stammt eine qualitative Abschätzung, derzufolge ein Ion mit der Symmetrie D_{2d} am stabilsten ist. Mit einer CNDO/2-Rechnung konnten Grimm u. Godoy [9] dieses Resultat bestätigen. Handler u. Joy [10] und Papula [11] benutzten eine Einzentren-Methode, um die stabilsten Konfiguration des Ions zu ermitteln, und fanden damit eine ebene Konfiguration der Symmetrie D_{4h} . Dies stimmt mit der Erfahrung überein, daß bei Rechnungen mit Einzentren-Methoden ebene Konfigurationen bevorzugt sind [12]. Arents u. Allen [13] fanden mit einer *ab initio*-Rechnung eine Symmetrie D_{2d} des Ions wesentlich stabiler als D_{4h} , aber nur wenig stabiler als C_{3v} (Tabelle 1). Im Fall der C_{3v} -Symmetrie weisen die Autoren darauf hin, daß das Energie-Minimum möglicherweise noch nicht erreicht wurde.

Nach all diesen Untersuchungen ist es am wahrscheinlichsten, daß das Ion eine Konfiguration der Symmetrie D_{2d} oder C_{3v} besitzt. Experimentell ist der vertikale Wert bei 13,6 eV [14] gefunden worden, während für den adiabatischen nur eine obere Grenze von 12,55 eV mitgeteilt wird [15, 16]. Diese Werte stimmen mit den von uns bzw. von Arents u. Allen [13] mitgeteilten theoretischen Ionisationspotentialen gut überein. Es wird vermutet, daß der adiabatische Wert nahe bei 12 eV liegt. Auch diese große Energiedifferenz zwischen adiabatischem und vertikalem Ionisationspotential spricht für eine große Änderung der Gleichgewichtsgeometrie zwischen Ion und neutralem Molekül.

Das zweite Ionisationspotential ist experimentell sehr schwer zugänglich, es gibt nur einen Wert von Hamrin *et al.* [14], die 23,1 eV mitteilen, und eine Abschätzung aus Analogiebetrachtungen zum Neon von Ehrhardt und Linder [17], nach der der Wert 11 eV über dem des ersten Ionisationspotentials liegen sollte, also bei 23,5–24,6 eV. Dieser Wert stimmt mit den hier berechneten besser überein als der von Hamrin. Der Endzustand ist 2A_1 , so daß nur eine Änderung der Bindungslängen unter Beibehaltung der Tetraedersymmetrie zu erwarten ist. Daraus erklärt sich auch, daß die berechnete Differenz zwischen vertikalem und adiabatischem Ionisationspotential wesentlich geringer ist als beim ersten.

Tabelle 1. Ionisationspotentiale verschiedener Methanionen

Symmetrie	Bindungsabstand (a.E.)	Energie (a.E.)	IP (eV) SCF	IP (eV) - ϵ_i	IP (eV) exp
$T_d(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^6$	2,067 (exp.) 2,045	-40,1767 -40,1772			
$T_d(1a_1)^1$	2,045 1,949	-29,4862 -29,4943	290,9 290,7	305,0	288,9 [18], [14] 290,7 (korr. 290,5)
$T_d(2a_1)^1$	2,045 2,213	-39,2776 -39,2955	24,5 23,9	25,6	23,1 [14] 23,5—24,6 [17]
$T_d(1t_2)^5$	2,045	-39,6724	13,7 (13,5) ^a	14,7	13,6 [14]
D_{4h}	2,133	-39,6983	13,0 (13,2) ^a		
$T_d(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^{6a}$	2,128	-40,1883			
C_{3v}^a	2,586 (CH ₁) 2,012 (CH _{2,3,4}) ✧ H ₁ CH ₂ : 98,28°	-39,7416	12,1		12,55 [15]
D_{2d}^a	2,094 $z = 0,701$ ✧ 53°	-39,7459	12,0		

^a Diese Werte stammen von Arents u. Allen [13].

Das dritte Ionisationspotential, das im Bereich der weichen Röntgenstrahlen liegt, wurde von Chun und Gebelein [18] und von Hamrin *et al.* [14] gemessen. Auch hier ist der Endzustand 2A_1 . Der Fehler, der in der Rechnung dadurch gemacht wird, daß dieser Zustand nicht der mit der tiefsten Energie zu dieser Symmetrie gehörende ist, wurde für Atome von Bagus [19] abgeschätzt und im Falle des Neons so klein gefunden, daß er vernachlässigt werden kann. Bei diesem Ionisationspotential wurden mit Hilfe experimenteller Daten vertikale und adiabatische Ionisationspotentiale für die Schwingungsfrequenzen bestimmt [20]. Dabei ergab sich, daß der wahrscheinlichste Übergang, der mit der größten Überlappung, ein 0–1-Übergang ist, der 0,3 eV höher ist als der 0–0-Übergang. Wird das adiabatische bzw. vertikale Ionisationspotential als Differenz zwischen den entsprechenden Punkten auf den Ausgleichskurven erhalten, ohne die Schwingungsenergien zu berücksichtigen, so ergeben sich praktisch keine Unterschiede zum anderen Verfahren. In der Tabelle 1 ist ein korrigierter experimenteller Wert aufgenommen. In diesem Fall wurde die relativistische Energie eines 1s-Elektrons des Kohlenstoffs abgezogen [21]. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten ist gut. Es muß dabei berücksichtigt werden, daß der Wert von Chun u. Gebelein [18] als Limit einer Serienformel aus Absorptionsspektren erhalten wurde. Der Wert von Hamrin *et al.* [14], der mit Hilfe der ESCA-Methode erhalten wurde, dürfte genauer sein. Hartmann u. Ha [22] berechneten mit einem Pseudoneonmodell ebenfalls einen Wert für dieses Ionisationspotential und erhielten 287,9 eV aus der Differenz des Grundzustandes und des Ions.

Im Vergleich mit den auf Grund von Koopmans Theorem erhaltenen Werten in Tabelle 1 zeigt sich, daß die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten bei einer Berechnung der Ionisationspotentiale als SCF-Differenzen wesentlich

besser ist. Clementi [23] gibt für einen anderen Fall eine ausführliche Analyse dieses Ergebnisses. Es läßt sich sagen, daß bei der Ionisation die Energie der Elektronen-Umordnung mitgemessen wird, also das starre Bild, das Koopmans Theorem zugrunde liegt, nicht adäquat zur Beschreibung ist. So sind bei der ersten Ionisation, für die Koopmans Theorem am besten gelten sollte, die Orbitalenergien des Ions $-11,615$ statt $-11,210$ a.E., $-1,256$ statt $-0,942$ a.E. und $-0,877$ statt $-0,539$ a.E. im neutralen Molekül. Diese Werte müßten aber nahezu gleich sein, wenn nach Koopmans Theorem die negativen Orbitalenergien die Ionisationspotentiale ergeben. Die Differenz beider Verfahren beim ersten Ionisationspotential ist damit immerhin 1 eV oder fast 10%.

In Tabelle 2 ist die Gesamtladungsdichte an den einzelnen Atomen für den Fall des neutralen Moleküls und für die verschiedenen Ionen angegeben. Daraus ist zu ersehen, daß die Ladungsdichte am Kohlenstoffatom nicht abnimmt, sondern im Ion nahezu denselben Wert wie im neutralen Molekül besitzt, während die Ladungsdichte am Wasserstoffatom abnimmt. Im Fall der beiden Ionisationen, die zu einem 2A_1 -Zustand führen, wird die Ladung hauptsächlich über die Darstellung $1t_2$ kompensiert. Im Fall des Ions mit einer C_{3v} -Konfiguration besitzt das einzelne Wasserstoffatom eine wesentlich geringere Ladungsdichte als die anderen drei, dieses Atom ist also chemisch reaktiver.

Von Mattson u. Ehlert [24] wurde das Emissionsspektrum des Methans gemessen. Die Energie der C_k -Emission wird mit 276,0 eV angegeben. In Anbetracht der großen Linienbreite ihrer Messung ist die Übereinstimmung mit dem berechneten Wert in Tabelle 3 sehr gut.

Die erste Messung des Augerspektrums von Methan stammt von Mehlhorn [25], der auf Grund des geringen Auflösungsvermögens seiner Apparatur nur eine breite Linie mit einem Maximum bei 246,6 eV erhielt. Von Siegbahn *et al.* [26] wird ein Augerspektrum mit großer Auflösung mitgeteilt, in dem drei Linien zu sehen sind. Eigentlich wären 10 Linien zu erwarten, nämlich ein Singulett für den KL_1L_1 -Übergang, ein Singulett und drei Triplets für den $KL_1L_{2,3}$ -Übergang und zwei Singulets und drei Triplets für den $KL_{2,3}L_{2,3}$ -Übergang. Um dieses Spektrum zu deuten, wurden Rechnungen mit zwei Elektronenlücken in den äußeren Schalen vorgenommen, die den Endzuständen bei Augerübergängen entsprechen. Für den Zustand mit vier Elektronen in der Darstellung $1t_2$ wurde ein Singulett- und ein Triplettzustand berechnet. Dabei ergab sich eine Energien-

Tabelle 2. Ladungsdichteverteilung

Symmetrie	C	H
T_d	6,5795	0,8551
$(1a^1)^1$	6,8144	0,5464
$(2a_1)^1$	6,4125	0,6469
$(1t_2)^5$ ^a	6,5797	0,6051
D_{9h}	6,7577	0,5605
D_{2d} ^a	6,5204	0,6199
C_{3v} ^a	6,4312	0,5682 (H ₁) 0,6669 (H _{2,3,4})

^a Diese Werte stammen von Arents u. Allen [13].

Tabelle 3. C_k -Emission und Augerenergien von Methan

	SCF (eV)	exp. (eV)	theoretisch (eV) [22]
C_k	277,3	276,0 [24]	
KL_1L_1	230,2	231 [26]	236,1
$KL_1L_{2,3}$	244,6	239 [26]	244,5
$KL_{2,3}L_{2,3}$	253,6	251 [26]	254,6
	254,5		

differenz von 1 eV. Die gemessenen Linien sind so breit, daß eine solche Aufspaltung nicht getrennt wäre. Allerdings enthält der berechnete Singulettzustand Komponenten mehrerer Zustände, nämlich 1A_2 , 1E , 1T_1 und 3T_1 ($m_s = 0$), ist also kein eindeutiger Singulettzustand.

Die berechneten Absolutwerte wie auch die Differenzen stimmen mit den experimentellen Werten recht gut überein, sie sind wesentlich größer als die berechnete Multiplettaufspaltung, so daß die Zuordnung wie in Tabelle 3 vernünftig erscheint. Die von Hartmann u. Ha [21] mit der Pseudoneonmethode berechneten Energien der Augerelektronen sind mit den hier mitgeteilten nahezu identisch. Aus statistischen Gründen sollte bei gleicher Wahrscheinlichkeit der Einzelschritte der $KL_{2,3}L_{2,3}$ -Übergang die größte Intensität besitzen, gefolgt vom $KL_1L_{2,3}$ - und vom KL_1L_1 -Übergang. Auch diese Plausibilitätsbetrachtung der Intensitäten stimmt mit dem von Siegbahn mitgeteilten Spektrum überein, wenn die hier getroffene Zuordnung angenommen wird.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Ionisationspotentiale des Methans als SCF-Differenzen berechnet. Es zeigt sich, daß hiermit eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt wird. Insbesondere wurde das energiereichste Ionisationspotential untersucht, da sich Verschiebungen auf Grund der chemischen Umgebung auf dieses Ionisationspotential zu Analysenzwecken verwenden lassen [26]. In Zukunft soll versucht werden, mittels SCF-Differenzen Unterschiede der energiereichsten Ionisationspotentiale in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung zu erhalten. Weiterhin wurde das Augerspektrum gedeutet und gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und der theoretischen Untersuchung gefunden.

Der Gruppe Quantenchemie am Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik unter der Leitung von Herrn Professor H. Preuss danken wir für Rechenzeit und viele Diskussionen. Einer von uns (G) ist der DFG für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Literatur

1. Roothan, C.C.J.: Rev. mod. Physics **23**, 69 (1951).
2. — Rev. mod. Physics **32**, 179 (1960).
3. Meyer, W.: Dissertation, München (1968).
4. Schrenk, H.: Dissertation, München (1970).
5. Huzinaga, S.: J. chem. Physics **42**, 1293 (1965).

6. Coulson, C. A., Strauss, H. L.: Roy. Soc. (London) A **269**, 443 (1962).
7. Favini, G., Majorino, G., Ha, M. S.: Atti Acad. Nazl. Lincei, Rend Classe Sci. Fis. Mat. Nat. **38**, 775 (1965).
8. Pearson, R.: J. Amer. chem. Soc. **91**, 4947 (1969).
9. Grimm, F. A., Godoy, J.: Chem. Physics Letters **6**, 336 (1970).
10. Handler, G. S., Joy, H. W.: Int. J. quant. Chemistry **3s**, 529 (1970).
11. Papula, L.: Dissertation, Frankfurt (Main) (1969).
12. Moccia, R.: J. chem. Physics **40**, 2176 (1964).
13. Arents, J., Allen, L. C.: J. chem. Physics **53**, 73 (1970).
14. Hamrin, K., Johansson, G., Gelius, H., Fahlmann, A., Nordling, C., Siegbahn, K.: Chem. Physics Letters **1**, 613 (1968).
15. Brehm, B.: Z. Naturforsch. **21a**, 196 (1966).
16. Collin, J. E., Delwiche, J.: Canad. J. Chem. **45**, 1975 (1967).
17. Ehrhardt, H., Linder, F.: Z. Naturforsch. **22a**, 11 (1967).
18. Chun, H. U., Gebelein, H.: Z. Naturforsch. **22a**, 1813 (1967).
19. Bagus, P. S.: Physic. Rev. **139A**, 619 (1965).
20. Gebelein, H.: Dissertation, Frankfurt (Main) (1969).
21. Hartmann, H., Clementi, E.: Physic. Rev. **133A**, 1295 (1964).
22. — Ha, T. K.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **2**, 14, 473 (1964).
23. Clementi, E.: J. chem. Physics **47**, 4485 (1967).
24. Mattson, R. A., Ehlert, R. C.: J. chem. Physics **48**, 5465 (1968).
25. Mehlhorn, W.: Z. Physik **160**, 247 (1960).
26. Siegbahn, K., Nordling, C., Fahlmann, A., Nordberg, R., Hamrin, K., Hedmann, J., Johansson, G., Bergmark, T., Karlsson, S. E., Lindgren, I., Lindberg, B.: Nova Regiae So. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, Vol. **20** (1967).

Dr. H. Gebelein
Institut f. physikal. Chemie
J. W. Goethe Universität
BRD-6000 Frankfurt 1
Robert-Meyer-Str. 11