

Ab initio Untersuchungen über Stabilität und Spektren des hypothetischen Moleküls Si_2H_2

BERND WIRSAM

Institut für Theoretische Physik, Justus Liebig-Universität, Gießen

Eingegangen am 14. September 1971

Ab initio Calculations on the Stability and the Spectra of the Hypothetic Molecule Si_2H_2

Ab initio SCF MO and CI calculations for the ground and excited states of the hypothetical molecule Si_2H_2 are carried out in order to obtain a theoretical description of the stability and the electronic spectrum of this system. The results are compared with the corresponding quantities of linear and bent acetylene.

Mit Hilfe von SCF und CI Rechnungen werden mit einem atomaren Basissatz von kontrahierten Gauß-Lobefunktionen am hypothetischen Molekül Si_2H_2 Absolutrechnungen durchgeführt. Es werden die Bindungsverhältnisse für lineare und gewinkelte Geometrien untersucht, das Spektrum berechnet und die Ergebnisse mit entsprechenden Daten des stabilen C_2H_2 verglichen.

1. Einführung

Über ein dem Acetylen entsprechendes Molekül Si_2H_2 liegen weder experimentell noch theoretisch hergeleitete Angaben vor. Allgemein nimmt man an, daß es zwischen Siliziumatomen keine Mehrfachbindungen gibt, und versucht dies mit der Größe der Siliziumatome plausibel zu machen. Diese Feststellung soll durch Absolutrechnungen nachgeprüft werden.

Die Frage nach der Existenz dieses Moleküls stellt sich quantentheoretisch als die Frage nach der Existenz und der Tiefe eines Minimums in der Potentialhyperfläche dieses Systems im Grundzustand. Dies bedeutet insbesondere, daß ein solches Molekül gegen die Auftrennung der Si-Si Bindung stabil sein muß. Es müssen daher zuerst diejenigen Potentialkurven berechnet werden, die durch Auseinanderrücken zweier SiH Radikale entstehen. Weitere Untersuchungen beschäftigen sich mit den angeregten Zuständen dieses Moleküls auch bei gewinkelten Geometrien, da die Kenntnis charakteristischer Eigenschaften des Spektrums eines hypothetischen Moleküls möglicherweise die Suche danach erleichtert.

2. Rechenmethoden

Eine quantenmechanische *ab initio* Behandlung von Molekülen hat gegenüber semiempirischen Methoden den großen Vorteil, daß man neben universellen Naturkonstanten keine zusätzlichen Informationen aus dem Experiment über das jeweils betrachtete System benötigt. Ihre Genauigkeit sollte bereits ausreichen,

um für Moleküle, über die keine oder unsichere Daten bekannt sind, ausführliche Aussagen zu machen oder gar für bisher unbekannte Moleküle zuverlässige Hypothesen für ihre Eigenschaften aufzustellen.

Die hier benutzten Verfahren gehen von reinen Gauß-Lobefunktionen aus [1, 8, 12, 13]. Nach [11] wird der Lobeabstand mit dem Exponent wie folgt verknüpft: $R = \gamma \alpha^{-1/2}$, wobei $\gamma = 0.03$ sich als günstig erwiesen hat [7]. Der atomare Basissatz für das Si-Atom ähnelt dem, der in [11] verwendet wurde.

Er enthält also nur s - und p -Funktionen und keine d -Funktionen, deren Einfluß auf Bindungen zwischen Atomen der zweiten Reihe des Periodensystems bedeutend sein kann. Dieser Einfluß soll hier aber nicht untersucht werden. Die einzelnen Gaußfunktionen werden zu einer Basis von sechs kontrahierten s -Gruppen und drei p_x, p_y, p_z -Gruppen für Silizium zusammengefaßt. Eine s -Gruppe wird für das Wasserstoffatom benutzt. Dabei wird der Skalenfaktor für die Exponenten $\eta^2 = 2.0$ gewählt.

Die SCF Rechnungen werden nach der Roothaan-Hall Methode durchgeführt [3, 4, 9, 10]. Die anschließende CI-Rechnung benutzt ein Verfahren, das von Buenker und Peyerimhoff [2] entwickelt und programmiert wurde.

3. Stabilität des Moleküls Si_2H_2

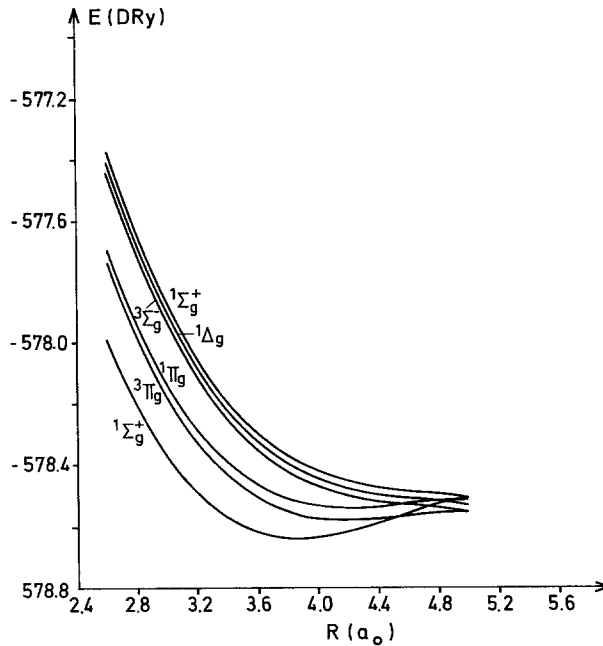
A. SCF-Rechnungen

Zur Beantwortung der Frage nach einem relativen Minimum für die Potentialkurve des Grundzustandes wird diese zunächst mit dem SCF Verfahren berechnet. Außer dem $^1\Sigma_g^+$ Grundzustand, der zur Konfiguration $4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 5\sigma_g^2 2\pi_u^4$ (die inneren MO's sind nicht angeführt) gehört, wird noch die einer einfachen Anregung entsprechende Konfiguration $4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 5\sigma_g^2 5\sigma_u^1 2\pi_u^3$ mit den Zuständen $^3\Pi_g$ und $^1\Pi_g$ betrachtet; weiterhin wird die Konfiguration, aus der der nächst höhere Zustand der Symmetrie $^1\Sigma_g^+$ hervorgeht, nämlich $4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 5\sigma_g^2 5\sigma_u^2 2\pi_u^2$ berechnet, welche zu den Zuständen $^1\Delta_g, ^3\Sigma_g^-, ^1\Sigma_g^+$ führt. Somit können Überschneidungen von Energieflächen oder Kurven und deren gegenseitige Beeinflussung verfolgt werden. Der Si-H Kernabstand wird gleich 2.68 atomare Einheiten gesetzt. Diesen Wert erhält man, wenn vorausgesetzt wird, daß sich die Bindungslängen zwischen dem Siliziumatom und dem Wasserstoffatom ähnlich verhalten wie die entsprechenden Bindungsabstände bei den Kohlenwasserstoffen. Dort verkleinert sich beim Übergang von CH zu C_2H_2 der C-H Kernabstand geringfügig um den Faktor 0.935. Der experimentelle Abstand von 2.87 atomare Einheiten zwischen dem Siliziumatom und dem Wasserstoffatom beim SiH mit dieser Zahl multipliziert ergibt 2.68 atomare Einheiten. Mit diesem konstanten Si-H Abstand werden die SCF-Rechnungen für geschlossene und offene Schalen durchgeführt. Tabelle 1 gibt die so erhaltenen Gesamtenergien des linearen Si_2H_2 bei Variation des Si-Si Kernabstandes an, die dazugehörige grafische Darstellung ist Fig. 1.

Die Kurve für den Grundzustand besitzt demnach ein Energieminimum mit einer Energie von -578.6251 DRy. Mit dieser Energie ergibt sich eine Dissoziationsenergie von 1.36 eV für das Auflösen des ganzen Moleküls in seine ein-

Tabelle 1. Gesamtenergien des linearen Si₂H₂ bei Variation des Si-Si Kernabstandes. (Energienullpunkt: -578,0 DRy)

Konfiguration	Zustand	R = 2,6	3,4	4,2	5,0 at. Einheit
5σ _g ² 4σ _u ² 1π _g ⁴ 2π _u ⁴	¹ Σ _g ⁺	+0,0145	-0,5717	-0,6128	-0,5061
5σ _g ² 5σ _u ¹ 1π _g ⁴ 2π _u ³	³ Π _g	+0,2648	-0,4326	-0,5788	-0,5547
	¹ Π _g	+0,3020	-0,3915	-0,5377	-0,5149
5σ _g ² 5σ _u ² 1π _g ⁴ 2π _u ²	³ Σ _g ⁻	+0,5585	-0,2512	-0,4998	-0,5548
	¹ Δ _g	+0,5919	-0,2220	-0,4744	-0,5320
	¹ Σ _g ⁺	+0,6252	-0,1928	-0,4489	-0,5092


 Fig. 1. Gesamtenergien (SCF-Werte) einiger Zustände des linearen Si₂H₂ bei Variation des Si-Si Kernabstandes

zellen Atome. Aus der Betrachtung der SCF Potentialkurve des Grundzustandes allein könnte man schließen, daß das Molekül Si₂H₂ außerordentlich stabil gegen die Auftrennung der Si-Si Bindung sei. Vergleicht man jedoch die Energie des Minimums mit der aus einer völlig analogen SCF Rechnung erhaltenen Energie zweier getrennter SiH Radikale von -578,6300 DRy, so stellt man fest, daß die Energie der getrennten Bruchstücke um 0.14 eV unter der des Moleküls Si₂H₂ liegt. Dieser Vergleich spricht also gegen die Aussage, die man allein aus der Betrachtung der SCF Potentialkurve für den Grundzustand erhalten hatte, nämlich daß dieses Molekül im Grundzustand stabil gegen den Zerfall in zwei Radikale SiH ist.

Eine Ursache für diesen Widerspruch kann in der Vernachlässigung von $3d$ Funktionen liegen, da zu erwarten ist, daß sich ihr Beitrag zur Energie beim Molekül Si_2H_2 stärker auswirkt als beim Radikal SiH . Eine weitere Erklärung findet man, wenn man sich daran erinnert, daß SCF Rechnungen für offene Schalen wegen der in der Regel geringeren Korrelationsenergie relativ bessere Werte für die Energien liefern als vergleichbare SCF Rechnungen für abgeschlossene Schalen. Die SCF-MO-Rechnungen geben außerdem das Verhalten der wirklichen Potentialkurven für größere Abstände nicht immer richtig wieder, da der Grundzustand des vereinten Systems bei größer werdendem Abstand der Bruchstücke nicht in den Grundzustand des getrennten Systems überzugehen braucht. So geht der Grundzustand des Moleküls Si_2H_2 mit der Konfiguration $4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 5\sigma_g^2 2\pi_u^4$ über in eine Mischung angeregter Zustände zweier SiH Radikale. Umgekehrt erhält man durch Kombination zweier Grundzustandskonfigurationen des SiH , $4\sigma^2 5\sigma^2 2\pi^1$ nur angeregte Konfigurationen des Si_2H_2 Moleküls, so zum Beispiel die Konfiguration $4\sigma_g^2 4\sigma_u^2 5\sigma_g^2 5\sigma_u^2 2\pi_u^2$, aus der der tiefste angeregte $^1\Sigma_g^+$ Zustand hervorgeht.

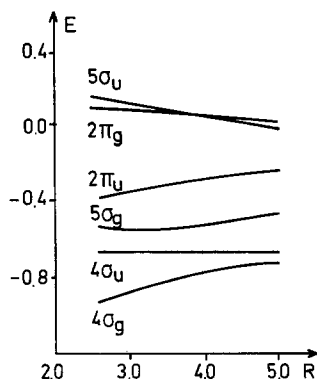
Aus Fig. 1 erkennt man, daß die Kurve dieses Zustands die entsprechende des $^1\Sigma_g^+$ Grundzustands schneidet. Dies ist möglich, da bei SCF Rechnungen Kreuzungsverbote von Potentialkurven gleicher Symmetrie nicht gelten. Eine quantentheoretische Berechnung, welche die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Konfigurationen berücksichtigt, sollte hier ein Ausweichen der beiden Kurven, bzw. einen Wechsel in der führenden Konfiguration ergeben. Das durch die SCF Rechnung erhaltene Minimum erscheint daher als fraglich, und es ist nötig, eine CI Rechnung durchzuführen.

B. CI-Rechnung

Bei der folgenden Rechnung soll es darauf ankommen, die Energiedifferenz zwischen dem Minimum des Grundzustandes von Si_2H_2 und der Energie zweier getrennter SiH Radikale zu bestimmen. Es sollen also lediglich Aussagen über die Trennungsenergie und die Stabilität des Moleküls Si_2H_2 erarbeitet werden, nicht aber die genaue Form der Potentialkurven, die daraus folgenden Schwingungsfrequenzen und andere spektroskopische Daten. Da bereits CI-Rechnungen für unendlichen Abstand vorliegen, nämlich die Rechnungen am SiH Radikal [14], genügt es, eine völlig analoge Berechnung für das Minimum des $^1\Sigma_g^+$ Grundzustandes von Si_2H_2 durchzuführen. Das SCF Minimum liegt etwas unterhalb von $R=4.0$ atomaren Einheiten. In der Regel wird bei einer CI-Rechnung der berechnete Kernabstand für das Energieminimum gegenüber einer SCF Rechnung etwas vergrößert, so daß in unserem Fall $R=4.0$ atomare Einheiten sicher in unmittelbarer Nähe des CI-Minimums liegt.

Analog zu dem Vorgehen beim SiH werden alle Konfigurationen gebildet, die entstehen, wenn man die Orbitale $1\sigma_g 1\sigma_u 2\sigma_g 2\sigma_u 3\sigma_g 3\sigma_u 1\pi_g 1\pi_u$ in den „core“ und die Orbitale $4\sigma_g 4\sigma_u 5\sigma_g 5\sigma_u 2\pi_g 2\pi_u$ in den Valenzsatz aufnimmt. Aus den daraus resultierenden Zuständen werden alle 73 $^1\Sigma_g^+$ Zustände für die Berechnung des Grundzustandes herangezogen.

Mit dieser CI Funktion erhält man eine Gesamtenergie von -578.7055 DRy. Die analoge Energie zweier SiH Radikale beträgt -578.6468 DRy [14]. Daraus errechnet sich eine Trennungsenergie von 0.0587 DRy oder 1.60 eV.

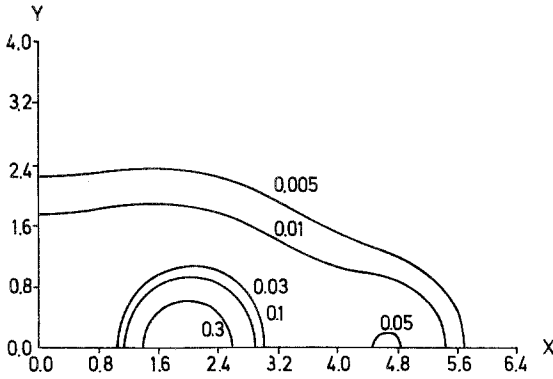
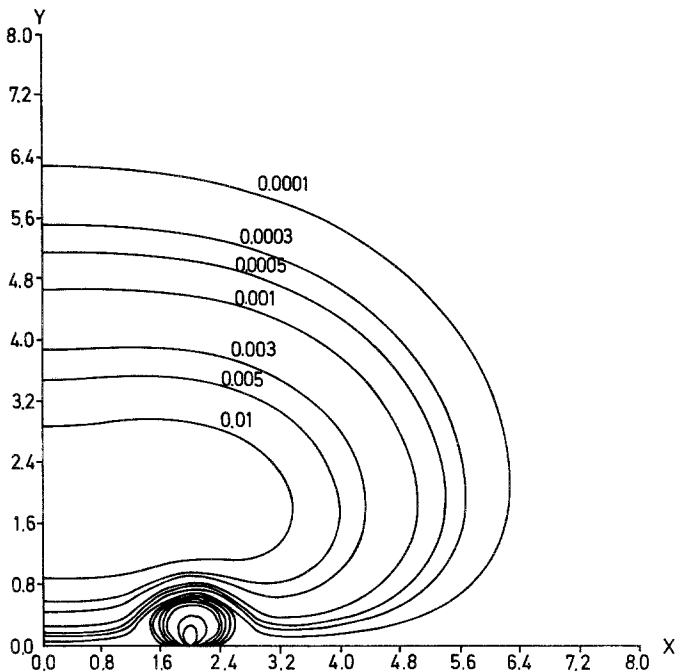
Fig. 2. Orbitalenergien der Valenzorbitale von Si_2H_2

Da die $3d$ Funktionen nicht berücksichtigt wurden, kann dieser Wert für die Trennungsenergie auch bei einer ausführlichen CI-Rechnung mit einem kleinen Fehler behaftet sein. Wie aber bereits angedeutet, sollte eine Hinzunahme von $3d$ Funktionen die Energie des Moleküls Si_2H_2 stärker senken als die Energie des SiH Radikals. Damit würde sich die Trennungsenergie und die Stabilität des Moleküls für den Zerfall in zwei SiH Radikale nur noch vergrößern. Die Stabilität des hypothetischen Moleküls Si_2H_2 konnte also bereits allein mit s - und p -Funktionen nachgewiesen werden.

Der Vergleich mit der aus einer entsprechenden CI Rechnung erhaltenen Trennungsenergie des Moleküls C_2H_2 von 8.14 eV läßt schon erkennen, daß die hier vorliegende Bindung nicht von der gleichen Stärke sein kann wie die chemisch feste Dreifachbindung beim Acetylen.

Um den Unterschied im Bindungscharakter näher zu untersuchen, werden die für die Bindung in Frage kommenden Orbitale in ihrem Verhalten und ihrer elektronischen Struktur genauer betrachtet. Fig. 2 gibt die Abhängigkeit der Orbitalenergien vom Si-Si Kernabstand wieder. Nach der qualitativen Molekülorbitaltheorie stellt man fest, daß die beiden Orbitale $4\sigma_g$ und $2\pi_u$ deutlich bindenden, die Orbitale $2\pi_g$ und $5\sigma_u$ stark antibindenden Charakter besitzen und die Orbitalenergien von $4\sigma_u$ und $5\sigma_g$ keine ausgeprägte Tendenz zeigen. Das Orbital $4\sigma_g$ bildet somit die σ -Bindung, das $2\pi_u$ -Orbital ist für die doppelte π -Bindung verantwortlich. Die Elektronendichten für die beiden bindenden Orbitale sind in Fig. 3 und in Fig. 4 aufgezeichnet. Der Vergleich mit den Ladungsdichten der entsprechenden Orbitale beim C_2H_2 [6] zeigt, daß beim Acetylen die Ladungsdichten des σ -Orbitals in der Mitte zwischen den beiden C-Kernen auf über 0.2 steigt, während dieser Wert für Si_2H_2 nur bei ungefähr 0.03 liegt. Ähnlich verhält es sich mit der π -Bindung. Das Maximum der Ladungsdichten der π -Orbitale in der Ebene, die senkrecht zur Kernverbindungsachse durch deren Mitte geht, beträgt für C_2H_2 etwa 0.07, für Si_2H_2 dagegen nur 0.02. Diese geringeren Ladungsdichten bedeuten natürlich eine Verminderung der bindenden Kräfte.

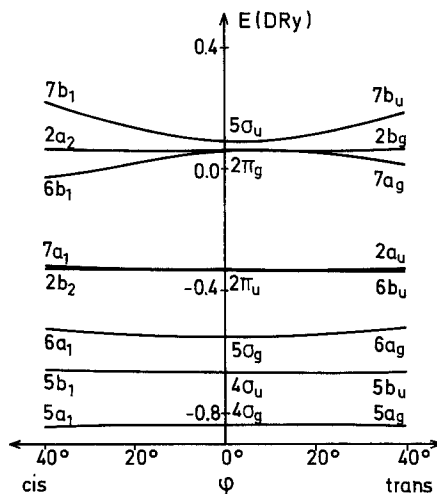
Dreifachbindungen beim Si_2H_2 und beim C_2H_2 unterscheiden sich nach dieser theoretischen Betrachtung einzig in ihrer Stärke. Die geringen Bindungs-

Fig. 3. Berechnete Elektronendichten des Orbitals $4\sigma_g$ Fig. 4. Berechnete Elektronendichten des Orbitals $2\pi_u$

kräfte und eine mögliche Polymerisation zu Polysilin (SiH)_n sollten dafür verantwortlich sein, daß die Existenz des Moleküls Si_2H_2 noch nicht festgestellt werden konnte.

4. Potentialkurven bei gewinkeltm Kerngerüst

Die Suche nach bisher experimentell nicht bekannten Molekülen wird erleichtert, falls einige charakteristische Eigenschaften des Spektrums und der Geometrie bekannt sind. Bisher wurde das Si_2H_2 Molekül nur im linearen Fall

Fig. 5. Orbitalenergien der Valenzorbitale bei *cis*- und *trans*-Winkelungen von Si_2H_2

betrachtet, und daraus wurden Resultate hergeleitet. Das Molekül könnte aber ebensogut in einer der beiden gewinkelten Geometrien, d. h. in einer *trans*- oder *cis*-Form, vorliegen. Die jetzt folgenden Rechnungen sollen zeigen, daß das Si_2H_2 Molekül im Grundzustand tatsächlich linear vorliegt und somit die bisherigen Überlegungen zur Stabilität nachträglich gerechtfertigt werden.

Zugleich werden für die *cis*- und *trans*-Winkelungen auch angeregte Zustände betrachtet. Die Rechnungen für die gewinkelten Strukturen beschränken sich auf SCF Verfahren, da das für einen ersten Überblick voll ausreichende Ergebnisse liefert. Betrachten wir zunächst den Grundzustand, also den 1^1A_1 Zustand für die *cis*-Winkelung, den $1^1\Sigma_g^+$ Zustand der linearen Geometrie und den 1^1A_g Zustand für die *trans* Winkelung. Dieser Zustand besitzt wie erwartet ein Minimum für die lineare Kernanordnung (Fig. 6).

Der Verlauf der Orbitalenergien in Abhängigkeit von der Winkelung soll uns zunächst ohne viel Rechenaufwand Vorhersagen über den qualitativen Verlauf der Potentialkurven auch der angeregten Zustände liefern. In Fig. 5 sind diese Energien für die Valenzorbitale aufgetragen.

Man erkennt zunächst nur geringe Abhängigkeit der Energie der besetzten Orbitale von der Winkelung, dagegen zeigt das virtuelle $6b_1 - 2\pi_g - 7a_g$ Orbital einen stark stabilisierenden Verlauf, sobald die beiden Wasserstoffatome aus der Geraden herausgedreht werden. Bei der Variation des Kernabstandes war dieses Orbital als stark antibindend aufgefallen. Somit verhält es sich ganz analog zu dem $3b_1 - 1\pi_g - 4a_g$ Orbital des C_2H_2 . Anregungen in dieses Orbital sollten dann auch zu Zuständen führen, deren Potentialkurven Minima zeigen, die zu *cis*- und *trans*-gewinkelten Geometrien gehören. Übergänge in das $2a_2 - 2\pi_g - 2b_g$ Orbital dürften wenig Einfluß zugunsten einer Winkelung haben, dagegen sollte die Besetzung des $7b_1 - 5\sigma_u - 7b_u$ Orbitals einen Effekt gerade in der umgekehrten Richtung bewirken. Bei Besetzung dieser Orbitale scheint eine Stabilisierung in Richtung auf lineare Geometrie zu verlaufen.

Tabelle 2. Gesamtenergien aus SCF Rechnungen für *cis*- und *trans*-Winkelungen des Si₂H₂ Moleküls.
 ($R_{\text{SiH}} = 2,68$, $R_{\text{SiSi}} = 3,4$ at. Einh. Energienullpunkt: $-578,0$ DRy, Energiewerte in DRy)

Anregung und Zustand	<i>cis</i>			<i>trans</i>		
	linear	20°	40°	linear	20°	40°
—	—	—	—	—	—	—
$1A_1$	—	—	$1A_g$	—	-0,5546	-0,5629
$3B_1$	—	—	$3B_u$	—	-0,4958	-0,4863
$3A_2$	$2\pi_u - 2\pi_g$	—	$3B_u$	—	-0,4730	-0,4531
$2b_2 - 6b_1$	—	—	$3A_u$	—	-0,4423	-0,4733
$2b_2 - 2a_2$	—	—	$3A_u$	—	-0,3965	-0,4478
$7a_1 - 2a_2$	—	—	$3A_u$	—	-0,4209	-0,4135
$7a_1 - 2a_2$	—	—	$1A_u$	—	-0,4024	-0,3823
$2b_2 - 6b_1$	—	—	$1A_u$	—	-0,4449	-0,4532
$2b_2 - 2a_2$	—	—	$1B_u$	—	-0,3014	-0,3122
$7a_1 - 6b_1$	—	—	$1B_u$	—	-0,3260	-0,3390
$2b_2 - 2a_2$	—	—	$3B_g$	—	-0,4073	-0,3288
$2b_2 - 7b_1$	$2\pi_u - 5\sigma_u$	—	$3A_g$	-0,4326	-0,3995	-0,3040
$7a_1 - 7b_1$	—	—	$1B_g$	—	-0,3681	-0,2931
$2b_2 - 7b_1$	—	—	$1A_g$	—	—	—
$7a_1 - 7b_1$	—	—	—	—	—	—

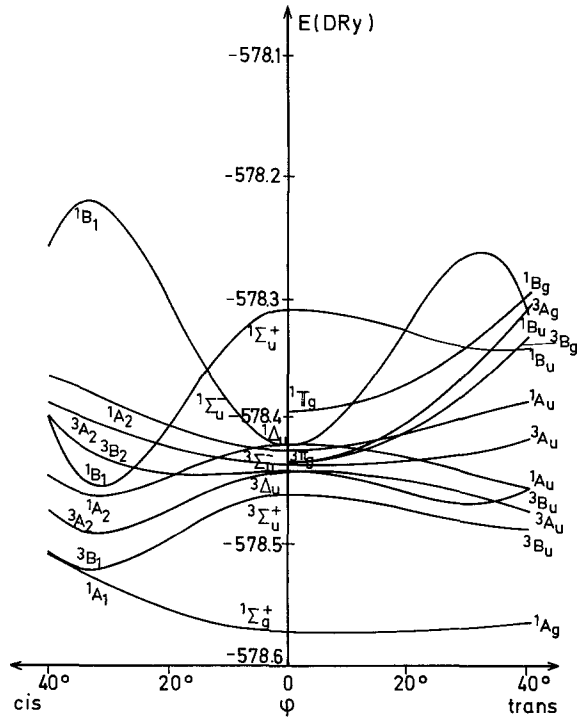


Fig. 6. Gesamtenergien aus SCF Rechnungen für *cis*- und *trans*-Winkelungen des Si_2H_2 Moleküls im Grundzustand und in angeregten Zuständen

Tabelle 2 faßt die Ergebnisse der SCF Rechnungen zusammen, in Fig. 6 wurden die aus diesen Werten durch Polynominterpolation erhaltenen Potentialkurven eingezeichnet. Zur besseren Gegenüberstellung mit dem Spektrum des Acetylen sind die Potentialkurven für dieses Molekül, berechnet nach dem CI Verfahren, aus einer Arbeit von Kammer [5] hier noch einmal in Fig. 7 wiedergegeben. Aus der grafischen Darstellung entnimmt man, daß tatsächlich alle Potentialkurven, die aus dem Übergang des höchsten besetzten MO's in das $6b_1 - 2\pi_g - 7a_g$ Orbital, nämlich die Zustände 1^3B_u , 1^1A_u , 1^3A_u , 1^1B_u für die *trans*-Winkelung und 1^3B_1 , 1^3A_2 , 1^1A_2 , 1^1B_1 für die *cis*-Winkelung ein Minimum für gewinkelte Geometrien besitzen. Selbst die Asymmetrie des Verlaufes der MO-Energie von $7a_g$ und $6b_1$ bezüglich der beiden Winkelungen spiegelt sich in den Potentialkurven wieder. Die Minima auf der *cis*-Seite liegen deutlich tiefer als die auf der *trans*-Seite. Die Anregungen in das $2a_2 - 2\pi_g - 2b_g$ Orbital führen erwartungsgemäß zu Zuständen, deren Potentialkurven keine ausgeprägten Minima für *cis*- und *trans*-Winkelungen besitzen. Ebenso verhält es sich mit der einfachen Anregung in das $7b_1 - 5\sigma_u - 7b_u$ Orbital. Von den hieraus resultierenden Zuständen konnten auf der *cis*-Seite die Zustände 3^3A_2 , 3^3B_1 , 3^1A_2 und 3^1B_1 , welche mit $3^3\Pi_g$ und $1^1\Pi_g$ korrelieren, nicht gerechnet werden, da das verwendete SCF Verfahren versagt, falls ein tieferes Orbital mit bestimmter Symmetrie nicht besetzt, dagegen ein höheres mit gleicher Symmetrie besetzt ist.

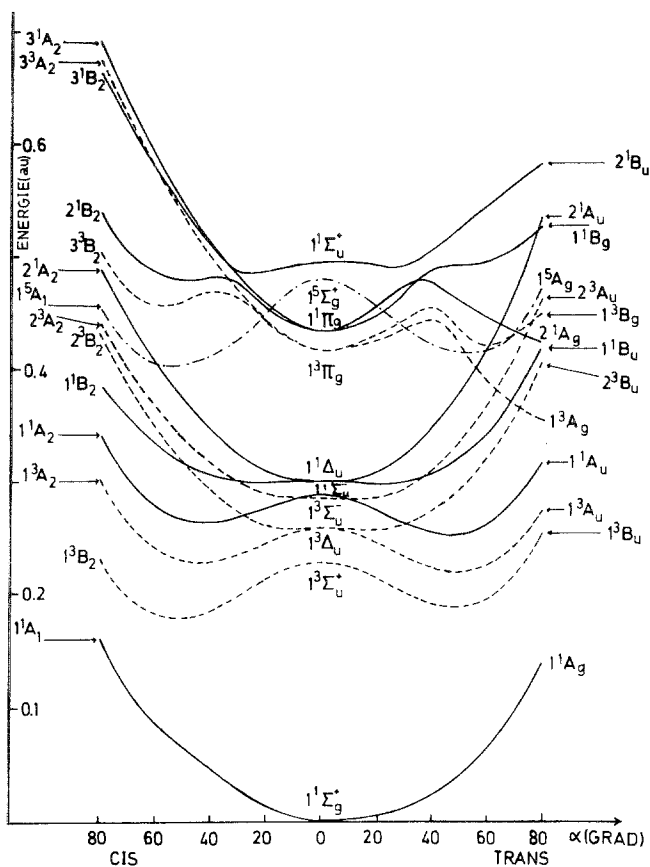


Fig. 7. Gesamtenergien aus CI Rechnungen für *cis*- und *trans*-Winkelungen des C_2H_2 Moleküls im Grundzustand und in angeregten Zuständen. (Aus der Arbeit von Kammer [5])

Die Ähnlichkeit zwischen dem $3b_1 - 1\pi_g - 4a_g$ Orbital des Acetylen und des $6b_1 - 2\pi_g - 7a_g$ Orbitals beim Si_2H_2 spiegelt sich auch im Verlauf der Potentialkurven wieder, die zu den Zuständen gehören, die bei Anregung dieses Orbitals auftreten. Fig. 7 ermöglicht den Vergleich mit den Potentialkurven des Acetylen. (Durch die Wahl eines anderen Koordinatensystems sind die Bezeichnungen von B_1 und B_2 Zuständen gerade umgekehrt wie in dieser Arbeit.)

Der tiefste angeregte Zustand ist in beiden Fällen $1^3B_1 - 1^3\Sigma_u^+ - 1^3B_u$, der bei *cis*- und *trans*-Winkelung ein Minimum zeigt. Der nächst folgende Zustand, $1^3A_2 - 1^3A_u - 1^3A_u$, zeigt bei beiden Molekülen wieder ein ähnliches Verhalten. Dagegen treten bei den Zuständen, die mit dem 1^4A_u und dem $1^1\Sigma_u^-$ korrelieren, also den Zuständen $2^1A_2 - 1^1\Sigma_u^- - 2^1A_u$ und $1^1A_2 - 1^1A_u - 1^1A_u$ beim Molekül Si_2H_2 und den Zuständen $1^1A_2 - 1^1\Sigma_u^- - 1^1A_u$ und $2^1A_2 - 1^1A_u - 2^1A_u$ beim C_2H_2 Unterschiede auf. Bei der SCF-Rechnung für das Si_2H_2 Molekül besitzt die energetisch tiefere Komponente des 1^1A_u Zustandes ein deutliches Minimum, während in der entsprechenden CI-Rechnung für das C_2H_2 kein solches Minimum auftritt. Die Erklärung kann aus Fig. 8 abgelesen werden.

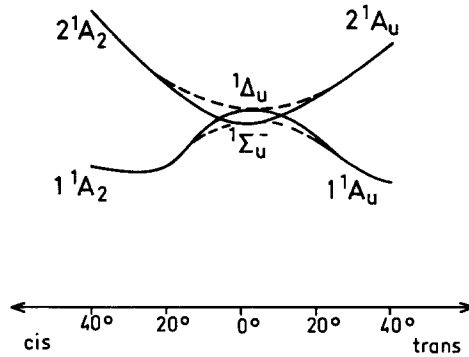


Fig. 8. Konfigurationswechselwirkung zweier Zustände

Eine Konfigurationswechselwirkung zwischen diesen beiden Zuständen tritt im linearen Fall nicht auf, da beide Zustände ${}^1\Delta_u$ und ${}^1\Sigma_u^-$ unterschiedliche Symmetrie besitzen. Diese Verhältnisse ändern sich, sobald zu einer der beiden gewinkelten Geometrien übergegangen wird. Nun kann die eine Komponente des ursprünglichen ${}^1\Delta_u$ Zustandes, der 1A_u bzw. 1A_2 Zustand, mit dem 1A_u bzw. 1A_2 Zustand, der aus dem ${}^1\Sigma_u^-$ Zustand hervorgeht, wechselwirken. Die Überschneidung der beiden Kurven, die bei der SCF Rechnung auftrat, wird in der CI Rechnung durch ein Ausweichen der beiden Kurven gleicher Symmetrie ersetzt. Das drückt sich in einem Wechsel der Konfigurationen aus. Bei 20° *cis* bzw. *trans* hat dieser Wechsel bereits stattgefunden, doch läßt sich die Tendenz der Konfigurationsverlagerung noch gut an den CI-Koeffizienten für C₂H₂ ablesen [6]. Die zweite Komponente des ${}^1\Delta_u$ Zustandes, der ${}^1B_1 - {}^1A_u - {}^1B_u$ Zustand, weicht ebenfalls in der SCF Rechnung am Si₂H₂ erheblich von der CI-Rechnung am C₂H₂ ab. Nach unseren SCF Rechnungen schneidet dieser Zustand den ${}^1B_1 - {}^1\Sigma_u^+ - {}^1B_u$ Zustand, so daß auch hier mit einem Konfigurationswechsel gerechnet werden muß. Die Wirklichkeit verhält sich jedoch um einiges komplizierter, da diese beiden Zustände auch noch stark mit weiteren Konfigurationen mischen.

Der Vergleich zeigt große Ähnlichkeiten im Aufbau des Spektrums von Si₂H₂ und C₂H₂.

5. Zusammenfassung

SCF und CI Rechnungen zeigen, daß die Potentialkurve für den Grundzustand des hypothetischen Moleküls Si₂H₂ ein Minimum besitzt, und zwar für lineare Kerngeometrie. Daher sollte dieses Molekül zumindest kurzzeitig als stabiler Verband existieren können. Aufgrund der Elektronendichten und der Abhängigkeit der Orbitalenergien vom Si-Si Kernabstand stellte es sich heraus, daß die Bindung durch das $4\sigma_g$ und $2\pi_u$ Orbital verursacht wird. Die im Vergleich zum Acetylen geringe Trennungenergie von 1.60 eV für das Aufbrechen der Si-Si Bindung sowie die viel geringeren Elektronendichten der bindenden Orbitale in der Mitte des Moleküls zeigen, daß sich „Dreifachbindungen“ beim Si₂H₂

und beim C_2H_2 in ihrer Art zwar ähneln, aber in ihrer Stärke stark voneinander abweichen. Die Bindung beim Si_2H_2 sollte sich im Falle einer experimentellen Nachforschung als äußerst schwach erweisen.

Die Berechnung des Spektrums des gewinkelten Si_2H_2 ergibt große Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Spektrum des Acetylens. Insbesondere besitzen beide Moleküle in einigen angeregten Zuständen Minima, die zu gewinkeltem Kerngerüst gehören.

Frau Prof. S. Peyerimhoff und Herrn Prof. R. Buenker möchte ich für Anregungen und Diskussionen sowie dafür danken, daß sie mir ihre Rechenprogramme zur Verfügung stellten. Mein Dank gilt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft, durch deren finanzielle Unterstützung diese Untersuchungen ermöglicht wurden, und den Mitarbeitern des Rechenzentrums der Universität Gießen, wo die numerischen Berechnungen dieser Arbeit durchgeführt wurden.

Literatur

1. Boys, S.F.: Proc. Roy. Soc. (London) **200**A, 542 (1950).
2. Buenker, R.J., Peyerimhoff, S.D.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **12**, 183 (1968).
3. Hartree, D.R.: Rept. Progr. Physics **11**, 113 (1948).
4. Huzinaga, S.: Physic. Rev. **120**, 866 (1960).
5. Kammer, W.E.: Chem. Physics Letters **6**, 529 (1970).
6. — Dissertation Gießen (1971).
7. Petke, J.D., Whitten, J.L., Douglas, A.W.: J. chem. Physics **51**, 256 (1969).
8. Preuss, H.: Z. Naturforsch. **11**, 823 (1956).
9. Roothaan, C.C.J.: Rev. mod. Physics **23**, 69 (1951).
10. — Rev. mod. Physics **32**, 179 (1960).
11. Shih, S., Buenker, R.J., Peyerimhoff, S.D., Wirsam, B.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **18**, 277 (1970).
12. Whitten, J.L.: J. chem. Physics **39**, 349 (1963).
13. — J. chem. Physics **44**, 359 (1966).
14. Wirsam, B.: Chem. Physics Letters **10**, 180 (1971).

Dr. B. Wirsam
Institut für Theoretische Physik
der Justus-Liebig-Universität
D-63 Gießen, Leihgesterner Weg 108
Deutschland