

## Relatio

# Modellrechnungen zur symmetrischen Vierzentrenbindung. I

P. KADURA

Institut für Physikalische Chemie der Universität Jena (Direktor: Prof. Dr. H. DUNKEN)

Eingegangen am 27. Februar 1967

Die Einelektronen-MO's eines Systems aus vier Protonen in tetraedrischer Konfiguration werden in Abhängigkeit von der Kantenlänge  $R$  des Tetraeders im LCAO-MO-Schema ohne und mit "Scaling" berechnet. Vorläufige Ergebnisse über den Verlauf der Potentialkurve des entsprechenden Systems mit zwei Elektronen  $H_4^{++}$  in Abhängigkeit von  $R$  werden angegeben.

Die frühen Arbeiten von COULSON (1935) [2] sowie von HIRSCHFELDER und anderen (1937/38) [3, 4, 5] über  $H_3^+$  und  $H_3$  blieben über Jahre hinweg Einzelerscheinungen. Erst in jüngerer Zeit erwachte dann erneut das Interesse an der Behandlung derartiger Systeme [6, 7, 8, 9, 10], jetzt allerdings unter explizitem Hinweis auf ihre Bedeutung als Modellsysteme zum Verständnis der Bindungsverhältnisse in Mehrzentren-Elektronenmangel-Verbindungen [7].

Die Untersuchungen, über die im folgenden berichtet wird, betreffen die Vierzentrenbindung. Sie wurden angeregt durch eine Veröffentlichung von WEISS und LÜCKEN [11] über „Die Kristall- und Elektronenstruktur des Methylolithiums“. Die Diskussion des Elektronentermschemas der tetrameren Struktureinheiten  $(LiCH_3)_4$  erfolgt dort in zwei Schritten, von denen sich der erste mit dem Termschema des tetraedrischen  $Li_4$ -Grundgerüsts befaßt. Das Termschema wird dort im LCAO-MO-Schema unter Verwendung mehrzentriger MO's für festen (experimentellen) Kernabstand  $R_{Li-Li} = 2,56 \text{ \AA}$  diskutiert, allerdings ohne explizite Berechnung der auftretenden Integrale.

Es erschien uns im Anschluß daran nützlich, die Variation der Elektronenterme eines tetraedrischen Kerngerüsts bei Änderung der Kantenlänge  $R$  des Tetraeders durch *ab-initio*-Rechnungen zu verfolgen, in der Hoffnung, daß die Stabilität des Kerngerüsts für eine bestimmte Kantenlänge von selbst herauskommt. Unsere Rechnungen beziehen sich nicht auf das System  $Li_4$ , sondern behandeln als Modellfall das Verhalten der MO's eines tetraedrischen Kerngerüsts von vier Protonen. Gerechnet wird im LCAO-MO-Schema unter Verwendung von  $1s$ -Atomfunktionen ohne und mit "Scaling". Der Gegenstand dieses Beitrags ist demzufolge eine Erweiterung der frühen MO-LCAO-Rechnungen der Systeme  $H_2^+$  [1] und  $H_3^{++}$  [2] (gleichseitiges Dreieck) auf die Protonenzahl  $N = 4$ :  $H_4^{+++}$  in tetraedrischer Konfiguration.

### Rechengang

Der Hamiltonoperator lautet in atomaren Einheiten ohne Kernabstoßung:

$$\mathfrak{H}_1 = -\frac{1}{2} \Delta_1 - Z \left( \frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{C1}} + \frac{1}{r_{D1}} \right) \quad Z = 1.$$

Bei Verwendung des Ansatzes

$$\psi(1) = c_A a(1) + c_B b(1) + c_C c(1) + c_D d(1)$$

mit  $a(1) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r_{A1}}$  usw. erhält man als Lösungen der Säkulargleichung:

$$E_{A_1} = \frac{J_1 + 3J_2 + J_3 + 6J_4 + 3J_5 + 6J_6}{1 + 3S}, \quad E_{T_2} = \frac{J_1 - J_2 + J_3 - 2J_4 + 3J_5 - 2J_6}{1 - S}$$

wobei

$$J_1 = \int a(1) \left( -\frac{1}{2} \Delta_1 \right) a(1) d\tau_1 = \alpha^2 \tilde{J}_1(\omega), \quad J_4 = \int a(1) b(1) \left( -\frac{Z}{r_{A1}} \right) d\tau_1 = \alpha \tilde{J}_4(\omega),$$

$$J_2 = \int a(1) \left( -\frac{1}{2} \Delta_1 \right) b(1) d\tau_1 = \alpha^2 \tilde{J}_2(\omega), \quad J_5 = \int b^2(1) \left( -\frac{Z}{r_{A1}} \right) d\tau_1 = \alpha \tilde{J}_5(\omega),$$

$$J_3 = \int a^2(1) \left( -\frac{Z}{r_{A1}} \right) d\tau_1 = \alpha \tilde{J}_3(\omega), \quad J_6 = \int b(1) c(1) \left( -\frac{Z}{r_{A1}} \right) d\tau_1 = \alpha \tilde{J}_6(\omega),$$

$$S = \int a(1) b(1) d\tau_1 = S(\omega) \quad \text{mit} \quad \omega = \alpha \cdot R.$$

Die dazugehörigen orthonormierten LCAO-MO's lauten:

$$A_1: \psi_1(1) = \frac{1}{\sqrt{4 + 12S}} [a(1) + b(1) + c(1) + d(1)];$$

$$T_2: \psi_2(1) = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} [a(1) - b(1)],$$

$$\psi_3(1) = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} [c(1) - d(1)],$$

$$\psi_4(1) = \frac{1}{\sqrt{4 - 4S}} [a(1) + b(1) - c(1) - d(1)].$$

Beim  $H_4^{++}$  tritt also in dieser Näherung neben den typischen Integralen des  $H_2^+$ ,  $J_1$  bis  $J_5$  (explizit z. B. bei SLATER [14], S. 50), nur das Integral  $J_6$  auf, das auch schon beim  $H_3^{++}$  vorkam. Die ausführliche Theorie dieses Integrals findet man bei BARKER und EYRING [12]. Unter Verwendung der gebräuchlichen Hilfsfunktionen

$$A_n(\sigma, \omega) = \int_0^\infty e^{-\omega \lambda} \lambda^n d\lambda, \quad F_0(m, \sigma, \omega) = \int_0^\infty Q_0(\lambda) e^{-\omega \lambda} \lambda^m d\lambda$$

(s. z. B. PREUSS [13]) ergibt sich für  $\tilde{J}_6(\omega)$  im symmetrischen Spezialfall:

$$\begin{aligned} \tilde{J}_6(\omega) = & -Z\omega^2 \left\{ \frac{15 \ln 3 - 12}{8} [A_2(1, \omega) - A_2(2, \omega)] - \frac{5 \ln 3 - 4}{8} [A_0(1, \omega) - A_0(2, \omega)] + \right. \\ & \left. + \frac{15}{4} F_0(2, 2, \omega) - \frac{5}{4} F_0(0, 2, \omega) - \frac{11}{4} A_1(2, \omega) \right\}. \end{aligned}$$

Die Optimierung des Scaling-Parameters  $\alpha$  erfolgt nach dem üblichen Verfahren

(s. z. B. SLATER [14], S. 29). Dabei muß man die Integrale nach  $\omega$  ableiten, wobei in den Formeln  $F_0(m, 2, \omega)$  mit  $m = 0, 1, 2, 3$ , auftritt.

Bei der Berechnung fanden wir folgende Formeln für  $F_0(m, \sigma, \omega)$ , die für die explizite Berechnung für spezielle  $m$  bequemer erscheinen als die Rekursionen von BARKER und EYRING [12] (s. die dortigen Formeln 3,5; 3,5'; 3,5''):

$$\begin{aligned} \sigma > 1, m = 0: F_0(0, \sigma, \omega) &= \frac{1}{2} \left\{ A_0(\sigma, \omega) \ln \frac{\sigma+1}{\sigma-1} + A_0(1, \omega) Ei [-(\sigma-1)\omega] - \right. \\ &\quad \left. - A_0(-1, \omega) Ei [-(\sigma+1)\omega] \right\} \\ m \geq 1: F_0(m, \sigma, \omega) &= \frac{1}{2} \left\{ A_m(\sigma, \omega) \ln \frac{\sigma+1}{\sigma-1} + A_m(1, \omega) Ei [-(\sigma-1)\omega] - \right. \\ &\quad \left. - A_m(-1, \omega) Ei [-(\sigma+1)\omega] + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\mu=0}^{m-1} \binom{m}{\mu} [A_\mu(-1, \omega) A_{m-1-\mu}(\sigma+1, \omega) - A_\mu(+1, \omega) A_{m-1-\mu}(\sigma-1, \omega)] \right\}. \end{aligned}$$

**Resultate**

Der Verlauf von  $E_{A_1}$  und  $E_{T_2}$  in Abhängigkeit von der Kantenlänge  $R$  des Tetraeders für  $\alpha = 1$  (ohne Scaling) ist in Abb. 1 als Kurve I bzw. III wiedergegeben. Der Parameter  $\alpha$  wurde dann bezüglich des Grundzustandes  $E_{A_1}$  optimiert.

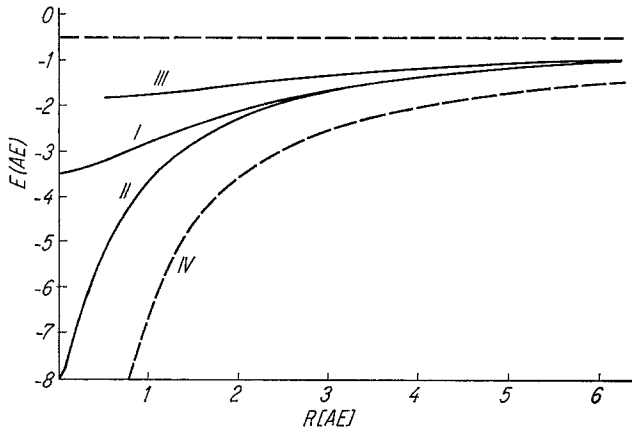


Abb. 1. Orbitalenergien von  $H_4^{+++}$ . I:  $E_{A_1}$  (ohne Scaling); II:  $E_{A_1}$  (mit Scaling); III:  $E_{T_2}$  (ohne Scaling); IV:  $E_H - E_{\text{Kernabstoßung}}$

Die gefundene Abhängigkeit  $\alpha$  von  $R$  findet man in Abb. 2. Den Verlauf des Grundzustandes mit Scaling findet man in Abb. 1 als Kurve II. Kurve I geht wie üblich für den Grenzfall "united atom" gegen den falschen Grenzwert, dieser Mangel ist bei Kurve II beseitigt. Als Kurve IV ist  $E_H - 6/R$  aufgetragen. Im Falle der relativen Stabilität des  $H_4^{+++}$  (relativ zu tetraedrischen Konfigurationen anderer Kantenlängen) müßte die Kurve II die Kurve IV durchsetzen, oder ihr wenigstens in dem Sinne nahekommen, daß ihr Abstand für endliches  $R$  ein relatives Minimum besitzt.

Das System  $H_4^{+++}$  in tetraedrischer Konfiguration ist also, wie nach der Instabilität des  $H_3^{+++}$  zu erwarten war, instabil. Dennoch weckt der Verlauf des gefundenen Grundzustandes Hoffnung, daß das entsprechende System mit zwei

Elektronen ( $H_4^{++}$ , tetraedrisch) stabil ist, falls die Elektronenabstoßung nicht zu groß ist. Es wurden daher Berechnungen des Zweielektronensystems in Angriff genommen; erste Ergebnisse lassen erkennen, daß eine Potentialkurve vom Typ

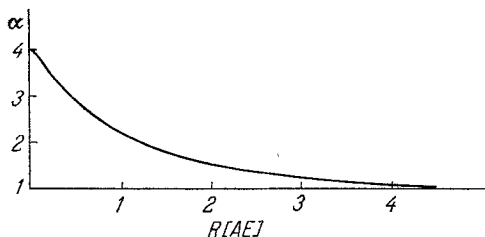


Abb. 2. Scaling-Parameter

der Abb. 3 herauskommt. Die Höhe des Potentialberges  $\overline{MN}$  beträgt etwa 3,5 eV, die Trennungenergie  $\overline{KL}$  etwa 2,55 eV, das Potentialminimum liegt bei  $R_e = 2,5$  AE. Über Einzelheiten der Rechnungen wird in Kürze berichtet werden.

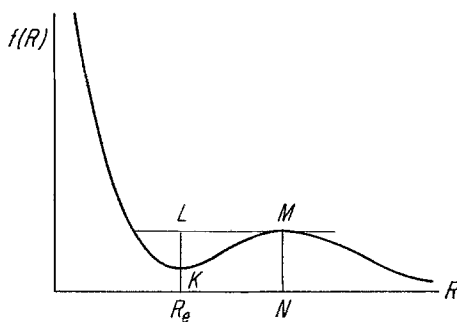


Abb. 3. Qualitativer Potentialverlauf für  $H_4^{++}$

Zweifellos besitzen die Modelle  $H_3^{++}$  (gleichseitiges Dreieck) und  $H_4^{++}$  (tetraedrisch), obwohl instabil, für symmetrische Drei- und Vierzentrenbindungen ebenso zentrale Bedeutung, wie das  $H_2^+$  für die homonuklearen zweiatomigen Molekeln.

Herrn Prof. Dr. H. DUNKEN danke ich herzlich für die Anregung, mich mit diesem System zu befassen sowie für seine interessierte Anteilnahme am Verlauf der Rechnungen. Herrn Dipl.-Math. Ch. OPTZ danke ich für die Mithilfe bei der Programmierung der Rechnungen für den Automaten ZRA 1.

### Literatur

1. FINKELSTEIN, B., u. G. HOROWITZ: *Z. Physik* **48**, 118, 448 (1928).
2. COULSON, C. A.: *Proc. Cambridge philos. Soc.* **31**, 244 (1935).
3. STEVENSON, D., and J. O. HIRSCHFELDER: *J. chem. Physics* **5**, 933 (1937).
4. HIRSCHFELDER, J. O.: *J. chem. Physics* **6**, 795 (1938).
5. —, and C. N. WEYGANDT: *J. chem. Physics* **6**, 806 (1938).
6. CHRISTOFFERSEN, R. E., S. HAGSTROM, and F. PROSSER: *J. chem. Physics* **40**, 236 (1964).
7. — *J. chem. Physics* **41**, 960 (1964).
8. CONROY, H.: *J. chem. Physics* **40**, 603 ; **41**, 1341 (1964).
9. SHULL, H.: *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1469 (1964).
10. LINNETT, J. W.: *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2519 (1964).

11. WEISS, E., and E. A. C. LUCKEN: *J. Organometal. Chem.* **2**, 197 (1964).
12. BARKER, R. S., and H. EYRING: *J. chem. Physics* **21**, 912 (1953).
13. PREUSS, H.: *Integraltafeln zur Quantenchemie*, Bd. 4, S. 32. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1960.
14. SLATER, J. C.: *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 1. New York: Mc Graw-Hill 1963.

Dr. P. KADURA  
Institut für Physikalische Chemie  
Friedrich-Schiller-Universität  
X 69 Jena  
Lessingstraße 10