

Modellrechnungen an einigen Siliziumwasserstoffverbindungen vom Typ SiH_n , SiH_n^+ und SiH_n^- nach der Einzentrenmethode

HERMANN HARTMANN, LOTHAR PAPULA und WOLFGANG STREHL
Institut und Zentrum für Theoretische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 18. Dezember 1969

OCE-Calculations on Some Silicon Hydrides of the Type SiH_n , SiH_n^+ and SiH_n^-

OCE-Calculations are reported for molecular structures, ground state energies, bond distances, binding energies, ionization potentials and proton affinities of the silicon hydrides SiH_n , SiH_n^+ and SiH_n^- ($n = 3, 4$ or 5).

Es werden molekulare Struktur, Energie des Grundzustandes, Bindungsabstände, Bindungsenergie, Ionisierungsenergie und Protonenaffinität der Siliziumwasserstoffverbindungen SiH_n , SiH_n^+ und SiH_n^- ($n = 3, 4$ oder 5) nach der Einzentrenmethode berechnet.

Calcul par la méthode monocentrique de la structure moléculaire, de l'énergie de l'état fondamental, des longueurs de liaison, des énergies de liaison, des potentiels d'ionisation et des affinités protoniques pour les hydrures de silicium SiH_n , SiH_n^+ et SiH_n^- ($n = 3, 4$ ou 5).

1. Einleitung

Über das Silan-Molekül SiH_4 liegen bereits einige Rechnungen vor. Die ersten Ansätze einer theoretischen Behandlung gehen auf Horvath [1] zurück. Carter [2] erhält mit einem analytischen Ansatz für die einzentrige Wellenfunktion bzw. mit einer SCF-Hartree-Rechnung ohne Berücksichtigung der Austauschterme erste mit dem Experiment gut übereinstimmende Energiewerte für SiH_4 . Die von ihm berechneten Bindungsabstände liegen dagegen bis zu 25% zu hoch.

In den Jahren 1962 und 1964 folgen Einzentren-Rechnungen von Moccia [3, 4] nach dem SCF-Roothaan-Verfahren mit einer d - und f -Funktionen einschließenden breiten STO-Funktionenbasis (STO:Slater-Typ-Orbital). Energie und Bindungsabstand sind in überaus guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund. Ein analytischer Funktionenansatz von Pulay und Török [5] führt ebenso wie Rechnungen von Hake und Banyard [6] zu recht guten Ergebnissen. Von Albasiny und Cooper [7] im Jahre 1965 veröffentlichte Ergebnisse, die auf numerischen SCF-Hartree-Fock-Rechnungen bzw. auf analytischen Ansätzen der Wellenfunktionen beruhen, liefern eine weitere (wesentliche) Verbesserung der Energie. Aus der unmittelbaren Gegenwart stammen SCF-MO-Rechnungen mit GTO's (Gauß-Type-Orbitals) von Cook und Palmieri [8] und LCAO-MO-SCF-Rechnungen mit einer aus STO's bestehenden Funktionenbasis von Boer und Lipscomb [9].

Theoretische Untersuchungen über SiH_3 , SiH_3^- , SiH_4^+ , SiH_5 und SiH_5^+ liegen unseres Wissens bis heute nicht vor. Auch die experimentellen Informationen über Struktur, Energie, Protonenaffinität usw. dieser Moleküle sind recht dürftig.

Zu Vergleichszwecken und zur Berechnung der Bindungsenergie des Silan-Moleküls wird auch der Grundzustand des Siliziumatoms sowie der des einfach positiv geladenen Silizium-Ions Si^+ in die Rechnungen einbezogen.

2. Modellvorstellung und Rechenmethode

Nach der auf Hartmann zurückgehenden „Edelgasmodellvorstellung“ [10] werden Energie, Bindungsabstände und geometrische Struktur der Siliziumhydride SiH_4 , SiH_4^+ , SiH_5 , SiH_5^+ , SiH_3 und SiH_3^- mit Hilfe *einzentriger* Molekülfunktionen berechnet.

Die *iso*-elektronischen Systeme SiH_4 , SiH_5^+ und SiH_3^- besitzen damit abgeschlossene Elektronenschalen (Pseudo-Argon-Konfiguration), während die Elektronenstrukturen der drei übrigen Moleküle *formal* derjenigen eines einfach positiv oder einfach negativ geladenen Argon-Ions entsprechen.

Den Modellrechnungen wird in allen Fällen ein *minimaler* Basissatz an STO-Funktionen zugrunde gelegt, die am Ort des Siliziumkernes zentriert sind. Dieser besteht bei den molekularen Systemen SiH_4 , SiH_4^+ , SiH_3 , SiH_3^- , SiH_5^+ und den atomaren Systemen Si und Si^+ aus folgenden neun Funktionen:

$$1s, 2s, 3s, 2p_0, 2p_+, 2p_-, 3p_0, 3p_+, 3p_- .$$

Beim SiH_5 -Molekül wird diese Basis durch eine 4s-Funktion erweitert. Diese Funktionen werden anschließend nach einem von Joy, Schaad u. Handler [11] angegebenen Verfahren orthogonalisiert, wobei die zu gleichem n und l gehörenden Funktionen gleiche Orbitalexponenten ζ erhalten. Aus diesen Funktionen werden in der üblichen Weise Mehrteilchenfunktionen gebildet, die – wie im Einzelfall später erläutert wird – von der Konfiguration der einzelnen Moleküle abhängen. Es läßt sich dabei zeigen, daß man in allen Fällen mit Ein-Determinantenansätzen auskommt [12]. Für jedes Molekül werden bestimmte, als Gleichgewichtsstrukturen infrage kommende geometrische Konformationen ausgewählt. Die Gesamtenergie des Moleküls wird dann nach dem üblichen Variationsverfahren für eine vorgegebene Molekülsymmetrie bezüglich der Kern- und Funktionsparameter (geometrische Parameter und Orbitalexponenten) optimiert.

3. Resultate und Diskussion

Si und Si^+

Um Aussagen über die Bindungsenergie des Silan-Moleküls zu ermöglichen, wird die Energie des Siliziumatoms berechnet. Si besitzt im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^2$ mit den Termen 1S , 1D und 3P . In Übereinstimmung mit dem Experiment liegt der 3P -Term am tiefsten (Tab. 1).

Tabelle 1. Energie des Grundzustandes von Si und Si⁺

| System | Term | Energie (a.u.) |
|-----------------|----------------|----------------|
| Si | ³ P | -288,0416 |
| | ¹ D | -287,9976 |
| | ¹ S | -287,9318 |
| Si ⁺ | ² P | -287,7644 |

Man erhält für ihn den Energiewert $-288,0416$ a.u. (99,51 % des experimentell bestimmten Wertes).

Die Konfiguration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^1$ des einfach positiv geladenen Silizium-Ions Si⁺ führt zu einem ²P-Term. Aus Tab. 1 erhält man für das erste Ionisationspotential des Siliziumatoms den Wert $0,2772$ a.u. = $7,543$ eV. Experimentell wird für I.P. (Si) der Wert $8,149$ eV gemessen [13].

Silan (SiH₄)

Die „Pseudo-Argon“-Verbindung Silan (SiH₄) wird für die tetraedische (T_d) und die quadratisch ebene Molekülstruktur (D_{4h}) untersucht (Fig. 1). Die Konfigurationen sind dann:

$$\text{Symmetrie } T_d: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (1t_2)^6 (3a_1)^2 (2t_2)^6: {}^1A_1,$$

$$\text{Symmetrie } D_{4h}: (1a_{1g})^2 (2a_{1g})^2 (1a_{2u})^2 (1e_u)^4 (3a_{1g})^2 (2a_{2u})^2 (2e_u)^4: {}^1A_{1g}.$$

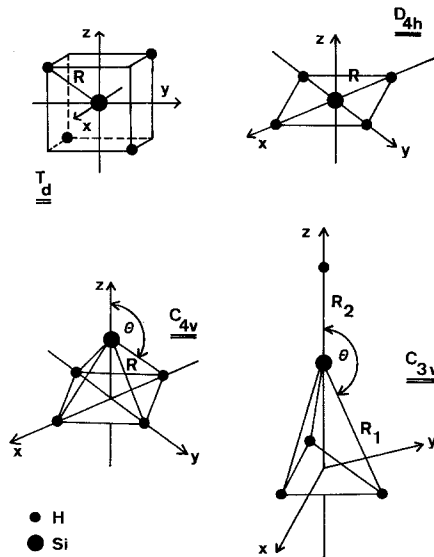
Fig. 1. Molekülsymmetrien für SiH₄ und SiH₄⁺

Tabelle 2. Energie und Bindungsabstand für verschiedene geometrische Strukturen des SiH_4 im Grundzustand

| Symmetriegruppe des Moleküls | R (a.u.) theoret. | R (a.u.) exp. | Energie (a.u.) theoret. | Energie (a.u.) exp. |
|------------------------------|------------------------|--------------------|----------------------------|------------------------|
| T_d | 2,899 | 2,787 ^a | -289,5266 | -292,141 ^a |
| D_{4h} | 2,913 | | -289,4736 | |

^a Experimentelle Werte entnommen aus: Moccia, R.: J. chem. Physics **40**, 2175 (1964).

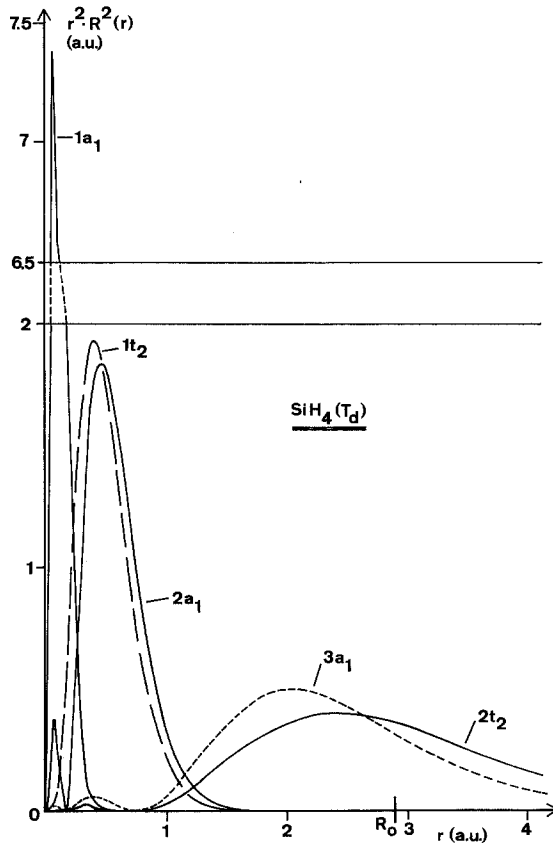


Fig. 2. Radiale Einelektronen-Ladungsdichten im tetraedischen Silan-Molekül (R_0 = Gleichgewichtsbindungsabstand)

Die Ergebnisse der Rechnungen an Silan sind in Tab. 2 zusammengestellt. Dabei erweist sich – in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund [14] – die tetraedische Molekülstruktur des SiH_4 als energetisch stabiler gegenüber der quadratisch ebenen Symmetrie D_{4h} . Die Energie wird um 0,9%, der Bindungsabstand Si–H um etwa 3,8% zu hoch berechnet. Der Fig. 2 entnimmt man, daß die Bindung der „Liganden“ an das zentrale Siliziumatom fast ausschließlich durch die Elektronen der $3a_1$ - und $2t_2$ -Orbitale zustande kommt.

Tabelle 3. Vergleich von Modellrechnungen an SiH_4

| Autor | Methode | Anzahl und Typ der Basisfunktionen | Bindungsabstand Si-H (a.u.) | Energie (a.u.) |
|------------------------------|--|------------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| Carter, 1956 [2] | Analyt. Funktionen | Polynom mit Exponentialfunktion | 3,49 | -289,14 |
| | Hartree-SCF | | 3,10 | -290,02 |
| Pulay u. Török, 1964 [5] | Analyt. Funktionen | Polynom mit Exponentialfunktion | 2,843 | -289,487 |
| Moccia, 1964 [3, 4] | SCF-Roothaan | 29 STO's | 2,787 | -290,1024 |
| Abbasiny u. Cooper, 1965 [7] | numerische SCF-HF-Rechnung | | | |
| | a) Kugelflächenfunktionen bis $l=1$ b) Kugelflächenfunktionen bis $l=3$ | | 2,971 2,783 | -290,313 -290,792 |
| Hake u. Banyard, 1966 [6] | „United Atom“ | Fock-Petrashen | 2,866 | -288,9797 |
| Boer u. Lipscomb, 1969 [9] | LCAO-MO-SCF | STO | — | -290,5197 |
| Vorliegende Arbeit | „Pseudo-Argon“ | 9 STO's (minimale Basis) | 2,899 | -289,5266 |
| | | Experimentell [3, 4] | 2,787 | -292,141 |

In Tab. 3 wird eine Übersicht über die Methoden und Ergebnisse von bisher vorliegenden theoretischen Untersuchungen am SiH_4 -Molekül gegeben. Ein Vergleich zeigt, daß das „Pseudo-Argon“-Modell unter Zugrundelegung einer minimalen Funktionenbasis zu einer überaus guten Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden führt.

SiH_5 und SiH_5^+

Die Siliziumwasserstoffverbindung SiH_5^+ ist *iso*-elektronisch zu Silan und besitzt daher ebenfalls Pseudo-Argon-Konfiguration. Bei der Besetzung der Ein-Elektronenorbitale des SiH_5 -Moleküls mit Elektronen muß angenommen werden, daß die Elektronenschalen bis einschließlich der $3p$ -Schale abgeschlossen sind, während das $4s$ -Niveau einfach besetzt ist. Beide Moleküle werden unter der Annahme der Symmetrien C_{3v} , D_{3h} und C_{4v} mit den folgenden Konfigurationen untersucht (vgl. Fig. 3):

für SiH_5^+ :

$$\text{Symmetrie } C_{3v}: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1e)^4 (4a_1)^2 (5a_1)^2 (2e)^4: {}^1A_1,$$

$$\text{Symmetrie } D_{3h}: (1a_1')^2 (2a_1')^2 (1a_2'')^2 (1e')^4 (3a_1'')^2 (2a_2'')^2 (2e')^4: {}^1A_1',$$

$$\text{Symmetrie } C_{4v}: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1e)^4 (4a_1)^2 (5a_1)^2 (2e)^4: {}^1A_1,$$

für SiH_5 :

Symmetrie C_{3v} : $(1a_1)^2(2a_1)^2(3a_1)^2(1e)^4(4a_1)^2(5a_1)^2(2e)^4(6a_1)^1 : {}^2A_1$,

Symmetrie D_{3h} : $(1a_1')^2(2a_1')^2(1a_2'')^2(1e')^4(3a_1'')^2(2a_2'')^2(2e')^4(4a_1')^1 : {}^2A_1'$,

Symmetrie C_{4v} : $(1a_1)^2(2a_1)^2(3a_1)^2(1e)^4(4a_1)^2(5a_1)^2(2e)^4(6a_1)^1 : {}^2A_1$.

Die in Tab. 4 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß in beiden Fällen die trigonale Bi-Pyramide (D_{3h}) die tiefste Energie besitzt. Jedoch ist diese Anordnung gegenüber der tetragonal-pyramidalen (C_{4v}) nur geringfügig bevorzugt. Leider liegen unseres Wissens vom Experiment her keinerlei Informationen über die Gleichgewichtsstruktur der beiden Siliziumwasserstoffverbindungen vor. Die Existenz des SiH_5^+ -Moleküls ist jedoch gesichert [15].

Die Bindungsabstände Si-H im trigonal-bi-pyramidalen SiH_5^+ -Molekül ergeben sich etwas größer als im tetraedischen Silan-Molekül: das Siliziumhydrid SiH_5^+ wird infolge der stärkeren Störung durch die 5 äußeren Protonen (gegenüber 4 Protonen im SiH_4) etwas aufgeweitet.

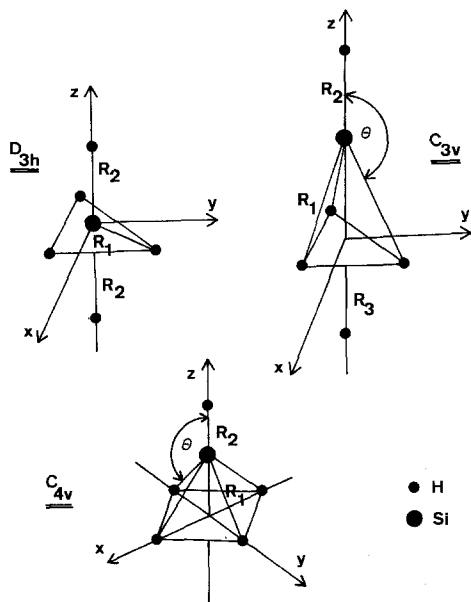


Fig. 3. Molekülsymmetrien für SiH_5 und SiH_5^+

Tabelle 4. Energie und Bindungsabstände für verschiedene geometrische Strukturen des SiH_5^+ - und des SiH_5 -Moleküls im Grundzustand

| Molekül | Symmetriegruppe des Moleküls | R_1 (a.u.) | R_2 (a.u.) | R_3 (a.u.) | Θ (grad) | Energie (a.u.) |
|------------------|------------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------|----------------|
| SiH_5 | $C_{3v} \rightarrow D_{3h}$ | 3,013 | 3,029 | 3,029 | 90 | -289,8478 |
| | C_{4v} | 3,014 | 2,999 | | 104,08 | -289,8449 |
| SiH_5^+ | $C_{3v} \rightarrow D_{3h}$ | 2,966 | 2,996 | 2,996 | 90 | -289,7383 |
| | C_{4v} | 2,990 | 2,995 | | 104,03 | -289,7353 |

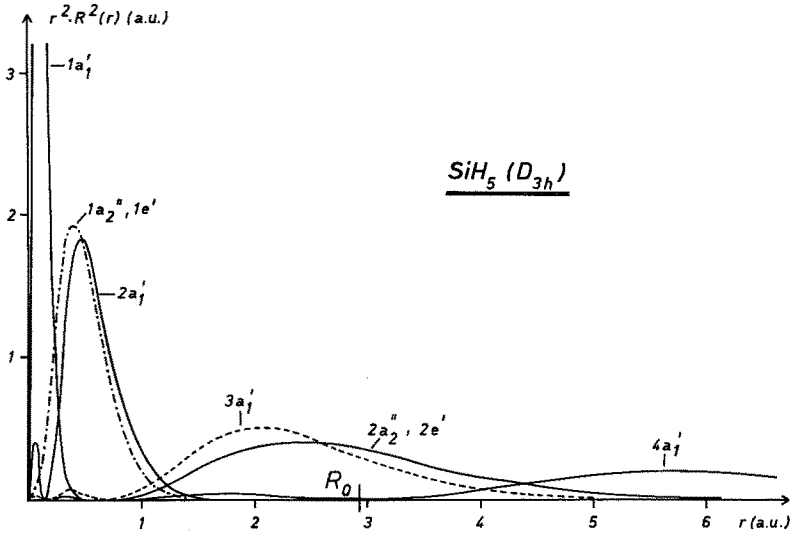


Fig. 4. Radiale Einelektronen-Ladungsdichten im bi-pyramidalen SiH_5 -Molekül

Der Fig. 4 entnimmt man, daß die Bindung im SiH_5 -Molekül im wesentlichen durch die $3a_1'$ -, $2a_2''$ - und $2e'$ -Elektronen vermittelt wird, deren radiale Ladungsdichten im Bereich der Bindungsabstände relativ groß sind. Die Anwesenheit des $4a_1'$ -Elektrons dagegen beschränkt sich auf einen räumlichen Bereich außerhalb der Si-H Gleichgewichtsabstände und dürfte dazu beitragen, daß die Bindungsabstände im SiH_5 -Molekül im Verhältnis zu den entsprechenden Abständen im Molekül SiH_5^+ um 1–2% größer sind.

Das erste Ionisationspotential von SiH_5 ergibt sich zu 0,1095 a.u. = 2,98 eV und liegt im Bereich der Werte, die man für die Alkaliatome erhält [16]. Experimentelle Vergleichswerte sind leider nicht vorhanden.



Als mögliche räumliche Strukturen des Silan-Ions SiH_4^+ werden die folgenden Symmetrien herangezogen (vgl. Fig. 1): T_d , C_{3v} , C_{4v} und D_{4h} .

Das Silan-Ion SiH_4^+ besitzt 17 Elektronen und damit die Elektronenstruktur des einfach positiv geladenen Argon-Ions Ar^+ ($(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^5$).

Für folgende Konfigurationen wird die Energie des SiH_4^+ berechnet:

$$\text{Symmetrie } T_d: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (1t_2)^6 (3a_1)^2 (2t_2)^5: {}^2T_2,$$

$$\text{Symmetrie } D_{4h}: (1a_{1g})^2 (2a_{1g})^2 (1a_{2u})^2 (1e_w)^4 (3a_{1g})^2 (2a_{2u})^1 (2e_w)^4: {}^2A_{2u},$$

$$\dots\dots\dots (2a_{2u})^2 (2e_w)^3: {}^2E_u,$$

$$\text{Symmetrie } C_{4v}: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1e)^4 (4a_1)^2 (5a_1)^1 (2e)^4: {}^2A_1,$$

$$\dots\dots\dots (5a_1)^2 (2e)^3: {}^2E,$$

$$\text{Symmetrie } C_{3v}: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1e)^4 (4a_1)^2 (5a_1)^1 (2e)^4: {}^2A_1,$$

$$\dots\dots\dots (5a_1)^2 (2e)^3: {}^2E.$$

Die Rechnung zeigt in Übereinstimmung mit der Erwartung, daß der Grundzustand des SiH_4^+ für T_d -Symmetrie ein 2T_2 -Zustand, für die ebene Konformation (D_{4h}) ein ${}^2A_{2u}$ -Zustand und für C_{4v} - und C_{3v} -Symmetrie ein 2A_1 -Zustand ist.

Tabelle 5. Energie und Bindungsabstände für verschiedene geometrische Strukturen des SiH_4^+ im Grundzustand

| Symmetriegruppe des Moleküls | R_1 (a.u.) | R_2 (a.u.) | Θ (grad) | Energie (a.u.) |
|---------------------------------|-----------------|-----------------|--------------------|-------------------|
| T_d | 2,998 | | | -289,2168 |
| C_{3v} | 3,008 | 3,145 | 101,80 | -289,2377 |
| $C_{4v} \rightarrow D_{4h}$ | 3,058 | | 90 | -289,3133 |
| D_{4h} | 3,008 | | | -289,3138 |

Eine Analyse der in Tab. 5 zusammengestellten Ergebnisse zeigt, daß die quadratisch ebene Molekülkonformation (D_{4h}) des SiH_4^+ um fast 0,1 a.u. = 2,72 eV stabiler ist als die tetraedische Struktur. Das trigonal pyramidale SiH_4^+ (C_{3v}) ist zwar stabiler als das tetraedische Silan-Ion, liegt aber immerhin noch um 0,076 a.u. = 2,07 eV *oberhalb* des Energiewertes des quadratisch ebenen SiH_4^+ . Die Symmetriedeformation $T_d \rightarrow C_{4v} \rightarrow D_{4h}$ erfolgt ohne dazwischen liegendes Energieminimum. Die durch gleichmäßige Stauchung des Tetraeders längs der 2-zähligen Tetraederachse entstehenden Konformationen des SiH_4^+ (Symmetrierniedrigung $T_d \rightarrow D_{2d}$) besitzen für feste Deformationswinkel Energiewerte, die zwischen denen des tetraedischen und des quadratisch ebenen SiH_4^+ liegen (Einzelheiten hierzu entnehme man Ref. [12]).

Eine Drehung der beiden senkrecht aufeinander stehenden Tetraederebenen des tetraedischen SiH_4^+ in eine gemeinsame Ebene hinein führt zu einer erheblichen Energieerniedrigung, obwohl die Variationsparameter nicht neu optimiert, sondern vom tetraedischen SiH_4^+ übernommen worden sind (Symmetriedeformation $T_d \rightarrow D_2$).

Der Bindungsabstand Si-H für das sich im Gleichgewichtszustand befindliche (quadratisch ebene) Silan-Ion SiH_4^+ ist um 3,8% größer als der entsprechende Abstand im Silan-Molekül: eine Folge der Lockerung der Bindung infolge Abspaltung eines $2a_{2u}$ -Elektrons.

SiH_3 und SiH_3^-

Für die Siliziumwasserstoffverbindungen SiH_3 und SiH_3^- werden die stabilsten Molekülstrukturen unter der Annahme der Molekülsymmetrie D_{3h} und C_{3v} bestimmt (vgl. Fig. 5).

Die Konfigurationen der Pseudo-Argon-Verbindung SiH_3^- lauten:

$$\text{Symmetrie } D_{3h}: (1a'_1)^2 (2a'_1)^2 (1a''_2)^2 (1e')^4 (3a'_1)^2 (2a''_2)^2 (2e')^4: {}^1A'_1,$$

$$\text{Symmetrie } C_{3v}: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1e)^4 (4a_1)^2 (5a_1)^2 (2e)^4: {}^1A_1.$$

Das molekulare System SiH_3 ist *iso*-elektronisch zum Silan-Ion SiH_4^+ .

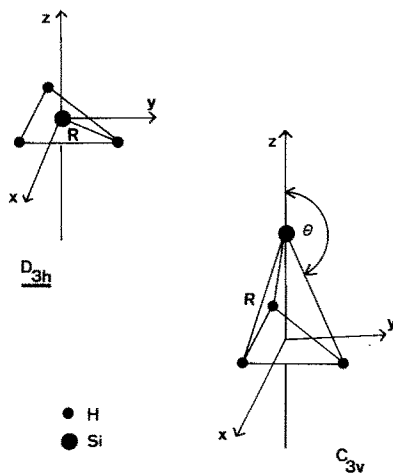
Folgende Konfigurationen des SiH_3 werden in Betracht gezogen:

$$\text{Symmetrie } C_{3v}: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1e)^4 (4a_1)^2 (5a_1)^1 (2e)^4: {}^2A'_1,$$

$$\dots\dots\dots (5a_1)^2 (2e)^3: {}^2E,$$

$$\text{Symmetrie } D_{3h}: (1a'_1)^2 (2a'_1)^2 (1a''_2)^2 (1e')^4 (3a'_1)^2 (2a''_2)^1 (2e')^4: {}^2A''_2,$$

$$\dots\dots\dots (2a''_2)^2 (2e')^3: {}^2E'.$$

Fig. 5. Molekülsymmetrien für SiH_3 und SiH_3^- Tabelle 6. Energie und Bindungsabstand für verschiedene geometrische Strukturen des SiH_3 und SiH_3^- im Grundzustand

| Molekül | Symmetriegruppe des Moleküls | R (a.u.) | θ (grad) | Energie (a.u.) |
|------------------|------------------------------|----------|-----------------|----------------|
| SiH_3^- | D_{3h} | 2,895 | | -289,0545 |
| | $C_{3v} \rightarrow D_{3h}$ | 2,880 | 90 | -289,0543 |
| SiH_3 | $C_{3v} \rightarrow D_{3h}$ | 2,927 | 90 | -289,1260 |

Der Tab. 6 entnimmt man, daß die energetisch günstigsten Strukturen beider Moleküle die Symmetrie D_{3h} besitzen¹. Die Annahme einer trigonal pyramidalen Molekülstruktur (C_{3v}) führt zum Grenzfall des ebenen Moleküls (D_{3h}). Experimentell liegen über die Gleichgewichtsstrukturen dieser beiden Verbindungen bis heute keinerlei Befunde vor.

Nach diesen Modellrechnungen mit minimaler Funktionenbasis liegt die Energie des SiH_3 -Moleküls um ca. 0,07 a.u. tiefer als die des SiH_3^- -Anions. Das würde bedeuten, daß die Verbindung SiH_3^- instabil wäre. Durch Elektronenresonanzfangprozesse in gasförmigem Silan ist das SiH_3^- jedoch massenspektroskopisch nachgewiesen worden [17]. Weiter unten wird gezeigt, daß diese Schwierigkeiten beseitigt werden können, wenn die modellmäßig nicht erfaßbare Elektronenkorrelation nachträglich berücksichtigt wird.

Der Bindungsabstand Si-H im SiH_3^- -Molekül ist nur geringfügig kleiner als im SiH_4 -Molekül, während der Bindungsabstand des molekularen Systems SiH_3 um ca. 1% größer ist als der Bindungsabstand im SiH_3^- ; die Abspaltung eines $2a_2'$ -Elektrons aus der Pseudo-Argon-Verbindung SiH_3^- führt nämlich zu einer Bindungslockerung, die sich in größeren Gleichgewichtsabständen Si-H äußert.

¹ Die Rechnung zeigt, daß der Grundzustand des SiH_3 -Moleküls für C_{3v} -Symmetrie ein 2A_1 -Zustand, für D_{3h} -Symmetrie ein ${}^2A_2'$ -Zustand ist.

Berücksichtigung von Elektronenkorrelationseffekten

Zu den hier berechneten Molekülenergien, die natürlich alle oberhalb der Hartree-Fock-Grenze liegen, kommt als wesentliches Glied die Korrelationsenergie hinzu, die im Sinne einer Stabilitätserhöhung der molekularen Systeme wirkt und überwiegend durch die „intrashell“-Elektronenpaare hervorgerufen wird [18–21]. Es ist nun auf verschiedene Arten möglich, durch Vergleich mit *iso*-elektronischen *atomaren* Systemen die Korrelationsenergien der Siliziumhydride SiH_3^- , SiH_4 und SiH_5^+ abzuschätzen.

Das Silan-Molekül SiH_4 ist *iso*-elektronisch zum atomaren System Argon, dessen Korrelationsenergie von 0,791 a.u. [22] eine obere Schranke für die Korrelationsenergie des Silan darstellt. Der Fig. 2 entnimmt man, daß sich die Elektronen der 3. Schale der Pseudo-Argon-Verbindung SiH_4 ($3a_1$ - und $2t_2$ -Elektronen) im wesentlichen *innerhalb* des Bereiches $r \leq$ (Bindungsabstand Si–H) aufhalten und sich damit in einem schwächeren Potentialfeld bewegen wie die entsprechenden Elektronen des Argons. Aus der Tab. 7 folgt, daß die $3a_1$ - und $2t_2$ -Elektronen des SiH_4 eine gegenüber dem Argonkern um ca. 3,0 bis 3,3 Einheiten verkleinerte Kernladung wahrnehmen. Eine genaue Analyse der Clementischen Arbeiten [21, 22, 24] zeigt eine *Z*-Abhängigkeit der Korrelationsenergien *iso*-elektronischer, argonähnlicher atomarer Systeme in dem Sinne, daß mit wachsendem *Z* auch die Korrelationsenergie wächst. Setzt man nun Linearität in der *Z*-Abhängigkeit voraus, so erhält man für das Silan-Molekül eine Korrelationsenergie von ca. 0,745 a.u.²

Die Annahme, daß die Korrelationsenergie vom CH_4 zum SiH_4 um den gleichen Betrag zunimmt wie beim Übergang vom Neon zum Argon, führt zu einem Werte von 0,741 a.u. für die Korrelationsenergie des Silan – in guter Übereinstimmung mit der vorangegangenen Abschätzung.

Tabelle 7. Vergleich der Orbitalexponenten ζ der Außenelektronen bei Argon und Silan

| System | Ref. | 3s | 3p |
|--------|--------------------|-------|-------|
| Argon | [23] | 2,586 | 2,255 |
| Silan | vorliegende Arbeit | 1,487 | 1,239 |

Tabelle 8. Korrelationsenergien einiger atomarer und molekularer Systeme

| System | Ref. | E_{Corr} (a.u.) ^a |
|------------------|------|---------------------------------------|
| C | [21] | 0,199 |
| Ne | [21] | 0,393 |
| CH_4 | [26] | 0,343 |
| Si | [22] | 0,522 |
| Si^{+4} | [21] | 0,417 |

^a Es werden die Absolutwerte der Korrelationsenergien angegeben.

² Zu einem ganz ähnlichen Wert (0,750 a.u.) führt eine von McKoy durchgeführte Abschätzung, die das Silan-Molekül als kugelsymmetrisches Pseudo-Argon behandelt [25].

Es läßt sich jedoch auch eine *untere* Schranke für die Korrelationsenergie des SiH_4 angeben. Der Tab. 8 entnimmt man, daß die Korrelationsenergie vom Silizium zum Argon wesentlich stärker wächst (um 0,27 a.u.) als vom Kohlenstoff zum Neon (um 0,19 a.u.). Eine ähnliche Situation ist zu erwarten, wenn man die atomaren Systeme Ne bzw. Ar durch die zu ihnen *iso*-elektronischen molekularen Systeme CH_4 bzw. SiH_4 ersetzt:

$$E_{\text{Corr}}(\text{SiH}_4) - E_{\text{Corr}}(\text{Si}) \geq E_{\text{Corr}}(\text{CH}_4) - E_{\text{Corr}}(\text{C})$$

Im Falle des Gleichheitszeichens erhält man für die Korrelationsenergie des Silan eine untere Schranke von 0,666 a.u. Der Beitrag der Elektronenkorrelation zur Molekülenergie des SiH_4 liegt demnach zwischen 0,666 a.u. und 0,745 a.u. Einen Wert von 0,70 a.u. für die Korrelationsenergie des SiH_4 erhält man unter der Annahme, daß die Korrelationsenergien des Silan- und Methan-Moleküls im gleichen Verhältnis zueinander stehen wie die entsprechenden Korrelationsbeiträge des Argon- und Neonatoms.

Eine Abschätzung für die Elektronenpaarkorrelation der 3. Schale erhält man, wenn man den Zuwachs der Korrelationsenergie vom neonähnlichen Silizium-Ion Si^{+4} zum „Pseudo-Argon“ SiH_4 betrachtet³: jedes der 4 Elektronenpaare der 3. Schale liefert einen Beitrag von ca. 0,07 a.u.

Die *iso*-elektronischen Siliziumhydride SiH_3^- , SiH_4 und SiH_5^+ unterscheiden sich nur geringfügig in den optimierten Variationsparametern (vgl. Tab. 9). Die angegebenen Abschätzungen der Korrelationsenergie des Silan sind daher näherungsweise auch auf die molekularen Systeme SiH_3^- und SiH_5^+ übertragbar.

An dieser Stelle soll noch einmal die erhaltene Instabilität von SiH_3^- diskutiert werden. Der Rechnung nach liegt SiH_3 um etwa 0,07 a.u. tiefer als SiH_3^- . Das SiH_3^- -Molekül besitzt nun ein „intrashell“-Elektronenpaar mehr als das SiH_3 . Da ein solches Paar durchschnittlich ca. 0,07 a.u. zur gesamten Elektronenkorrelationsenergie beisteuert, ist die Korrelationsenergie des molekularen Systems SiH_3^- um eben diesen Betrag größer als die Korrelationsenergie des SiH_3 . Die nachträgliche Berücksichtigung der Elektronenkorrelation beseitigt also gerade diese Instabilität.

Tabelle 9. Vergleich der Orbitalexponenten von Si, Si^+ und einigen Siliziumhydriden

| Molekulares System | Symmetriegruppe | Term | Optimierte Orbitalexponenten | | | | | |
|--------------------|-----------------|------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 1s | 2s | 3s | 4s | 2p | 3p |
| Si | R_{3i} | 3P | 13,573 | 4,508 | 1,645 | — | 4,938 | 1,342 |
| Si^+ | R_{3i} | 2P | 13,575 | 4,520 | 1,717 | — | 4,937 | 1,460 |
| SiH_4 | T_d | 1A_1 | 13,583 | 4,503 | 1,487 | — | 4,953 | 1,239 |
| SiH_4^+ | T_d | 2T_2 | 13,616 | 4,474 | 1,523 | — | 4,946 | 1,287 |
| | | $^2A_{2u}$ | 13,581 | 4,495 | 1,523 | — | 4,949 | 1,272 |
| SiH_3^- | D_{3h} | $^1A_1'$ | 13,578 | 4,509 | 1,467 | — | 4,951 | 1,181 |
| SiH_3 | D_{3h} | $^2A_2''$ | 13,577 | 4,509 | 1,514 | — | 4,950 | 1,248 |
| SiH_5^+ | D_{3h} | $^1A_1'$ | 13,575 | 4,506 | 1,492 | — | 4,955 | 1,266 |
| SiH_5 | D_{3h} | $^2A_1'$ | 13,578 | 4,495 | 1,495 | 0,696 | 4,954 | 1,248 |

³ Für die Korrelationsenergie des Silan wird ein „mittlerer“ Wert von 0,70 a.u. angenommen.

Die Abschätzung der Korrelationsenergie des Silan ermöglicht eine erste Aussage über die Lage des Hartree-Fock-Limits für SiH_4 . Mit einer mittleren Korrelationsenergie von ca. 0,70 a.u. und dem von Moccia [3, 4] angegebenen experimentellen Wert von $-292,14$ a.u. für die Gesamtenergie erwartet man für Silan das HF-Limit bei ca. $-291,44$ a.u.

Protonenaffinität von SiH_4

In den Ionenreaktionen des gasförmigen Silan ist das SiH_5^+ -Ion nicht nachweisbar [27, 28]. Neuere Untersuchungen von Beggs und Lampe beweisen aber seine Existenz in gasförmigen CH_4 - SiH_4 -Gemischen [15]. Die vorliegenden Modellrechnungen mit einer minimalen STO-Basis ergeben, daß das SiH_5^+ energetisch tiefer liegt als das Silan-Molekül (vgl. Tab. 2 und 4) und als Wert für die Protonenaffinität des Silan erhält man $0,2117$ a.u. = $5,76$ eV. Die oben erwähnten experimentellen Untersuchungen von Beggs und Lampe liefern dafür eine untere Grenze von $4,9$ eV. Das bedeutet eine überaus gute Übereinstimmung zwischen unserer Pseudo-Argon-Modellrechnung und dem Experiment. Da die Protonenaffinität als Energiedifferenz zweier *iso*-elektronischer Moleküle bestimmt wird, ändert die nachträgliche Berücksichtigung der Elektronenkorrelation nichts am Ergebnis.

Erstes Ionisationspotential von SiH_4

Für den tetraedischen Grundzustand des SiH_4 -Moleküls und die planare Konfiguration des Silan-Ions SiH_4^+ erhält man für das erste Ionisationspotential des Silan den Wert $0,2128$ a.u. = $5,79$ eV. Massenspektrometrische Untersuchungen ergeben dagegen für I.P. (SiH_4) den Wert $(12,2 \pm 0,3)$ eV [27]. Eine nachträgliche Berücksichtigung der Elektronenkorrelation führt, da das Silan-Molekül ein *3p*-, "intrashell"-Elektronenpaar mehr besitzt als das Silan-Ion SiH_4^+ , zu einer besseren Übereinstimmung mit dem Experiment. Man erhält für I.P. (SiH_4) einen Wert von $7,69$ eV.

Eine weitaus bessere Übereinstimmung bezüglich des ersten Ionisationspotentials des Silan zwischen Modell und Experiment wird allerdings erreicht, wenn man annimmt, daß der Ionisierungsprozeß $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_4^+ + e$ ohne Änderung der T_d -Symmetrie verläuft. Unter diesen Voraussetzungen erhält man für I.P. (SiH_4) einen Wert von $0,31$ a.u. = $8,44$ eV. Berücksichtigt man schließlich noch die Korrelationseffekte in SiH_4 und SiH_4^+ , so bestimmt sich I.P. (SiH_4) zu ca. $10,34$ eV in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund.

Bindungsenergie von SiH_4

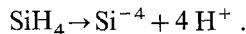
Unser Pseudo-Argon-Modell kann die Stabilität des Silan-Moleküls bezüglich des Dissoziationsprozesses



nicht erklären: die Gesamtenergie des Silan liegt um 0,515 a.u. höher als die von $\text{Si} + 4 \text{H}$. Der experimentelle Wert für die Bindungsenergie von SiH_4 ist aber $-0,547$ a.u.

Naturgemäß machen sich die Näherungsmethoden des Pseudo-Argon-Modells bei den Molekülen stärker bemerkbar als bei den Atomen: für die Energie des Silan erhält man mit unserer Modellrechnung 99,10% des experimentellen Wertes, für die Energie des Siliziumatoms jedoch 99,51%. Da die Energien beider Systeme zahlenmäßig benachbart sind und die Energie des Wasserstoffatoms exakt berechenbar ist, kann man kaum erwarten, daß für einen Approximationsgrad, wie er bei diesem Modell mit minimaler Funktionenbasis vorliegt, eine Stabilität des Silan-Moleküls bezüglich des Dissoziationsprozesses (1) gefunden wird.

Andererseits ergibt sich ein endlicher Bindungsabstand von 2,899 a.u. für den tetraedischen Gleichgewichtszustand des Silan – im scheinbaren Widerspruch zum Vorhergesagten. Das mit einzentrigen Molekülfunktionen arbeitende Pseudo-Argon-Modell baut nämlich das Silan-Molekül aus dem vierfach negativ geladenen und zum Argon *iso*-elektronischen Silizium-Ion Si^{-4} und den vier Protonen 4H^+ auf (vgl. hierzu Ref. [5]):



Bezüglich dieses Dissoziationsprozesses ist das Silan stabil.

Literatur

1. Horvath, J.: J. chem. Physics **18**, 1115 (1950).
2. Carter, C.: Proc. Roy. Soc. (London) A **235**, 321 (1956).
3. Moccia, R.: J. chem. Physics **37**, 910 (1962).
4. — J. chem. Physics **40**, 2175 (1964).
5. Pulay, P., Török, F.: Acta chim. Acad. sci. Hung. **41**, 257 (1964).
6. Hake, R. B., Banyard, K. E.: J. chem. Physics **44**, 3523 (1966).
7. Albasiny, E. L., Cooper, J. R. A.: Proc. phys. Soc. **85**, 1133 (1965).
8. Cook, D. B., Palmieri, P.: Chem. Physics Letters **3**, 219 (1969).
9. Boer, F. P., Lipscomb, W. N.: J. chem. Physics **50**, 989 (1969).
10. Hartmann, H.: Z. Naturforsch. **2a**, 489 (1947).
11. Joy, H. W., Schaad, L. J., Handler, G. S.: J. chem. Physics **41**, 2026 (1964).
12. Papula, L.: Dissertation, Universität Frankfurt a. M. (1969).
13. Moore, C. E.: Atomic energy levels. Washington: Circular of the National Bureau of Standards 1949.
14. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Band 15 (Silizium), Teil B und C. Weinheim: Verlag Chemie 1950.
15. Beggs, D. P., Lampe, F. W.: J. chem. Physics **49**, 4230 (1968).
16. Vedeneyev, V. J., Gurvich, L. V., Kondrat'yev, V. N., Medvedev, V. A., Frankevich, Ye. L.: Bond energies, ionization potentials and electron affinities. London: Edward Arnold Ltd. 1962.
17. Ebinghaus, H., Kraus, K., Müller-Duysing, W., Neuert, H.: Z. Naturforsch. **19a**, 732 (1964).
18. Frömann, A.: Physic. Rev. **112**, 807 (1958).
19. — Rev. mod. Physics **32**, 317 (1960).
20. Linderberg, J., Shull, H.: J. molecular Spectroscopy **5**, 1 (1960).
21. Clementi, E.: J. chem. Physics **38**, 2248 (1963).

22. — J. chem. Physics **39**, 175 (1963).
23. — Raimondi, D. L.: J. chem. Physics **38**, 2686 (1963).
24. Clementi, E.: J. chem. Physics **38**, 996 (1963).
25. McKoy, V.: J. chem. Physics **42**, 2232 (1965).
26. Krauss, M.: J. chem. Physics **38**, 564 (1963).
27. Neuert, H., Clasen, H.: Z. Naturforsch. **7a**, 410 (1952).
28. van der Kelen, G. P., Volders, O., van Onckelen, H., Eleckhaut, Z.: Z. anorg. allgem. Chemie **338**, 206 (1965).

Dr. Lothar Papula
Institut und Zentrum für Theoretische Chemie
der Universität Frankfurt am Main
D-6000 Frankfurt am Main
Robert-Mayer-Straße 11