

Einzentrum-Modellrechnungen an Germaniumhydriden vom Typ GeH_n , GeH_n^+ und GeH_n^- ($n = 3, 4$ oder 5)

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

Eingegangen am 10. Juli 1970

OCE-Calculations on Germanium Hydrides of the Type GeH_n , GeH_n^+ and GeH_n^- ($n = 3, 4$ or 5)

OCE-Calculations are reported for molecular wavefunctions, molecular symmetries, ground state energies and bond distances of some germanium hydrides of the type GeH_n , GeH_n^+ and GeH_n^- ($n = 3, 4$ or 5). Further on the binding energy, first ionization potential and proton affinity are obtained for GeH_4 .

Nach der Einzentrummethode werden für eine Reihe von Germaniumwasserstoffverbindungen vom Typ GeH_n , GeH_n^+ und GeH_n^- ($n = 3, 4$ oder 5) Wellenfunktion, geometrische Struktur, Energie des Molekülgrundzustandes und Bindungsabstände berechnet. Für das German-Molekül GeH_4 wird darüber hinaus die Bindungsenergie, die Ionisierungsenergie und die Protonenaffinität erstmals bestimmt.

Par la méthode monocentrique, pour quelques hydrures de germanium du genre GeH_n , GeH_n^+ et GeH_n^- ($n = 3, 4$ ou 5) sont calculées la fonction d'onde, la structure moléculaire, l'énergie de l'état fondamental et les longueurs de liaison. Pour la molécule GeH_4 sont déterminés l'énergie de liaison, le potentiel d'ionisation et l'affinité protonique la première fois.

1. Einleitung

Die Einzentrumentwicklungsmethode (OCE) ist besonders geeignet zur Behandlung von Molekülen vom Typ AH_n , wobei A ein schwerer Kern ist. Diese Methode ist von uns vor kurzem mit Erfolg auf Hydride des Siliziums (SiH_4 , SiH_4^+ , SiH_5 , SiH_5^+ , SiH_3 , SiH_3^-) angewandt worden [1, 2]. Die dabei erzielte gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden bezüglich geometrischer Konformation, Energie des Molekülgrundzustandes, Bindungsabstände, Ionisierungsenergie und Protonenaffinität hat uns bewogen, das gleiche Modell auf Hydride des Germaniums zu übertragen. Dies ist von besonderem Interesse, da unseres Wissens bis auf eine kürzlich veröffentlichte LCAO-MO-SCF-Rechnung an GeH_4 bis heute keinerlei theoretische Behandlungen der Germaniumwasserstoffverbindungen vom Typ GeH_n , GeH_n^+ und GeH_n^- ($n = 3, 4$ oder 5) vorliegen und darüber hinaus das experimentelle Erfahrungsmaterial nur sehr dürftig ist. Ziel dieser theoretischen Untersuchung ist demnach die Bestimmung der molekularen Struktur, der Energie des Grundzustandes, der Bindungsabstände, der Protonenaffinität und der Ionisierungsenergie einer Reihe von Germaniumhydriden vom weiter oben genannten Typ.

Zu Vergleichszwecken und zur Berechnung der Bindungsenergie des German-Moleküls GeH_4 wird auch der Grundzustand des Germaniumatoms Ge sowie der der einfach bzw. zweifach positiv geladenen Germanium-Ionen Ge^+ bzw. Ge^{++} in die Rechnungen mit einbezogen.

2. Modellvorstellung und Rechenmethode

Nach der Einzentrummethode werden die Energie des Grundzustandes, die Bindungsabstände und die geometrischen Strukturen der Germaniumhydride GeH_4 , GeH_4^+ , GeH_5 , GeH_5^+ , GeH_3 , GeH_3^+ und GeH_3^- berechnet, wobei den Modellrechnungen in allen Fällen ein *minimaler* Basissatz an STO-Funktionen, die am Ort des Germaniumkernes zentriert sind, zugrunde gelegt wird. Dieser Basissatz besteht bei den atomaren Systemen Ge, Ge^+ , Ge^{++} und den molekularen Systemen GeH_4 , GeH_4^+ , GeH_3 , GeH_3^+ , GeH_3^- , GeH_5^+ aus folgenden Funktionen:

$$1s, 2s, 3s, 4s, 2p_0, 2p_1, 2p_{-1}, 3p_0, 3p_1, 3p_{-1}, \\ 4p_0, 4p_1, 4p_{-1}, 3d_2, 3d_1, 3d_0, 3d_{-1}, 3d_{-2}.$$

Beim Molekül GeH_5 wird diese Basis durch eine 5s-Funktion erweitert. Für jedes Molekül werden bestimmte, als Gleichgewichtsstrukturen infrage kommende geometrische Konformationen ausgewählt. Nach einem quantenmechanischen Variationsverfahren, das ausführlich in Ref. [1, 2] beschrieben wird, wird die Gesamtenergie des Molekülgrundzustandes für eine vorgegebene Molekülsymmetrie bezüglich der geometrischen Parameter (Bindungsabstände, Valenzwinkel) und der STO-Orbitalexponenten optimiert.

3. Ergebnisse und Diskussion

Ge, Ge^+ und Ge^{++}

Das Germaniumatom besitzt im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} (4s)^2 (4p)^2$ mit den Termen 1S , 1D und 3P . In Übereinstimmung mit dem Experiment liegt der 3P -Zustand am tiefsten, während (bei richtiger Reihenfolge) die beiden übrigen Terme relativ zum 3P -Term zu hoch berechnet werden (Tab. 1 und Ref. [3]).

Die Konfiguration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} (4s)^2 (4p)^1$ des Germaniumions Ge^+ führt zu einem 2P -Term, während zur Konfiguration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} (4s)^2$ des zweifach positiv geladenen Ions Ge^{++} ein 1S -Term gehört (Tab. 1). Für das erste Ionisationspotential des Germaniumatoms erhält man den Wert 0,2406 a.u. = 6,55 eV, für das zweite Ionisationspotential den

Tabelle 1. Energie des Grundzustandes von Ge, Ge^+ und Ge^{++} ^a

System	Term	Energie (a.u.)		
		vorliegende Arbeit (minimale Basis)	Clementi [17] (minimale Basis)	Clementi [18] (Roothaan-HF)
Ge	3P	-2068,4868	-2068,5139	-2075,3590
	1D	-2068,4425		-2075,3206
	1S	-2068,3761		-2075,26
Ge^+	2P	-2068,2462		-2075,0858
Ge^{++}	1S	-2067,7173		

^a Die optimierten Orbitalexponenten entnimmt man Tab. 7.

Wert 0,5289 a.u. = 14,39 eV. Dem Tabellenwerk von Moore [3] entnimmt man die experimentell bestimmten Werte von 7,88 eV für 1.I.P. (Ge) und 15,93 eV für 2.I.P. (Ge).

German (GeH_4)

Das zum atomaren Krypton *iso*-elektronische German-Molekül (GeH_4) wird für die tetraedische (T_d), die quadratisch ebene (D_{4h}) und für C_{3v} -Symmetrie untersucht (Fig. 1). Die Konfigurationen sind:

$$\text{Symmetrie } T_d: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (1t_2)^6 (3a_1)^2 (2t_2)^6 (1e)^4 (3t_2)^6 \\ (4a_1)^2 (4t_2)^6 : ^1A_1,$$

$$\text{Symmetrie } D_{4h}: (1a_{1g})^2 (2a_{1g})^2 (1a_{2u})^2 (1e_u)^4 (3a_{1g})^2 (2a_{2u})^2 \\ (2e_u)^4 (4a_{1g})^2 (1b_{1g})^2 (1b_{2g})^2 (1e_g)^4 (5a_{1g})^2 \\ (3a_{2u})^2 (3e_u)^4 : ^1A_{1g},$$

$$\text{Symmetrie } C_{3v}: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1e)^4 (4a_1)^2 (5a_1)^2 (2e)^4 \\ (6a_1)^2 (3e)^4 (4e)^4 (7a_1)^2 (8a_1)^2 (5e)^4 : ^1A_1.$$

Die in Tab. 2 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß von den untersuchten geometrischen Konformationen des German-Moleküls die Tetraederstruktur die stabilste ist — in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden aus UR-Rotationsschwingungs- und Ramanspektren [4–9]. Der (berechnete) Bin-

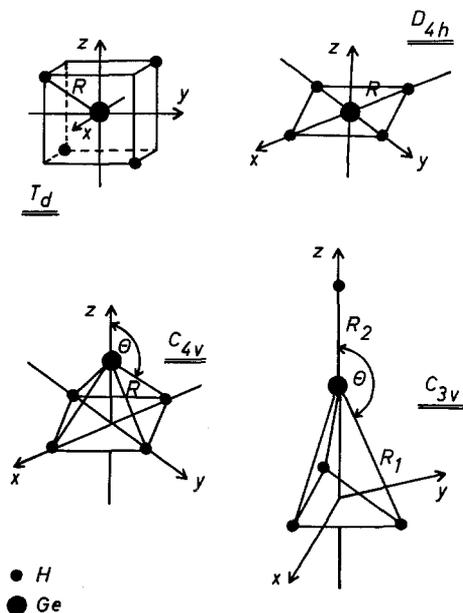


Fig. 1. Molekülsymmetrien für GeH_4 und GeH_4^+

Tabelle 2. Energie, Bindungsabstände und Valenzwinkel für verschiedene geometrische Strukturen des GeH_4 im Grundzustand^a

Symmetriegruppe des Moleküls	Term	R_1 (a.u.)	R_2 (a.u.)	Θ (grad)	Energie (a.u.)
T_d	1A_1	3,004			-2069,8846
D_{4h}	$^1A_{1g}$	3,020			-2069,8334
$C_{3v} \rightarrow T_d$	1A_1	3,005	3,004	109,47 ^b	-2069,8844

^a Die optimierten Orbitalexponenten entnimmt man Tab. 7.

^b Tetraederwinkel.

Tabelle 3. Experimentell nach verschiedenen Methoden bestimmte Werte für den Bindungsabstand im German-Molekül GeH_4

R (a.u.)	Methode	Ref.
2,816	Coriolis-Störung der Normalschwingungen	[11]
2,797	Rotations-Schwingungsspektrum von GeH_4	[4]
2,910	IR-Spektrum von GeH_4	[5]
2,589	IR-Absorptionsspektrum von GeH_4	[7]
2,793	Schwingungsfrequenz und Kraftkonstante	[10]
2,910	Schwingungsfrequenz	[13]
2,570	Thermodynamische Messung	[12]

bindungsabstand im German-Molekül beträgt 3,004 a.u. und ist damit nur geringfügig größer als der entsprechende Bindungsabstand im Silan-Molekül SiH_4 (vgl. hierzu Ref. [1, 2]). Dies läßt auf eine äußerst starke Ge-H-Bindung schließen (vgl. auch Ref. [10]). Der nach verschiedenen Methoden bestimmte und in Tab. 3 (auszugsweise) dargestellte experimentelle Bindungsabstand des GeH_4 -Moleküls liegt zwischen 2,57 a.u. und 2,91 a.u., wobei uns die von Ref. [4, 5, 13] angegebenen Werte um 2,9 a.u. am zuverlässigsten erscheinen. Leider liegen bis heute keinerlei experimentelle Vergleichswerte bezüglich der Energie des Grundzustandes von GeH_4 vor. Eine von Stevenson und Lipscomb [19] kürzlich durchgeführte LCAO-MO-SCF-Rechnung mit einem minimalen STO-Basissatz führt zu einem Energiewert von $-2070,90370$ a.u., während unsere Einzentrumbehandlung einen Wert von $-2069,8846$ a.u. ergibt (das sind 99,95% des Wertes von Stevenson und Lipscomb).

GeH_4^+

Als mögliche geometrische Strukturen des German-Ions GeH_4^+ werden die folgenden Symmetrien in Betracht gezogen (Fig. 1): das reguläre Tetraeder (T_d), die tetragonale Pyramide (C_{4v}), die trigonale Pyramide (C_{3v}) und die quadratisch ebene Molekülkonformation (D_{4h}).

Die Energie und Bindungsabstände werden für die folgenden Konfigurationen des GeH_4^+ -Ions untersucht:

$$\text{Symmetrie } T_d: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (1t_2)^6 (3a_1)^2 (2t_2)^6 (1e)^4 (3t_2)^6 \\ (4a_1)^2 (4t_2)^5 : {}^2T_2,$$

$$\text{Symmetrie } C_{4v}: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1e)^4 (4a_1)^2 (5a_1)^2 (2e)^4 (6a_1)^2 \\ (1b_1)^2 (1b_2)^2 (3e)^4 (7a_1)^2 (8a_1)^1 (4e)^4 : {}^2A_1, \\ \dots\dots\dots (8a_1)^2 (4e)^3 : {}^2E,$$

$$\text{Symmetrie } C_{3v}: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1e)^4 (4a_1)^2 (5a_1)^2 (2e)^4 (6a_1)^2 \\ (3e)^4 (4e)^4 (7a_1)^2 (8a_1)^1 (5e)^4 : {}^2A_1, \\ \dots\dots\dots (8a_1)^2 (5e)^3 : {}^2E,$$

$$\text{Symmetrie } D_{4h}: (1a_{1g})^2 (2a_{1g})^2 (1a_{2u})^2 (1e_u)^4 (3a_{1g})^2 (2a_{2u})^2 (2e_u)^4 \\ (4a_{1g})^2 (1b_{1g})^2 (1b_{2g})^2 (1e_g)^4 (5a_{1g})^2 (3a_{2u})^1 (3e_u)^4 : {}^2A_{2u}, \\ \dots\dots\dots (3a_{2u})^2 (3e_u)^3 : {}^2E_u.$$

Die Modellrechnung ergibt für T_d -Symmetrie einen 2T_2 -Grundzustand, für D_{4h} -Symmetrie einen ${}^2A_{2u}$ -Grundzustand und für C_{3v} - und C_{4v} -Symmetrie jeweils einen 2A_1 -Grundzustand. Als energetisch stabilste Molekülkonformation des German-Ions GeH_4^+ erweist sich dabei nach Tab. 4 die quadratisch ebene Anordnung der Kerne (D_{4h}), die gegenüber der tetraedischen Anordnung um 0,099 a.u. = 2,69 eV bevorzugt ist. Durch die Einfachbesetzung des $4p_0$ -Orbitals im GeH_4^+ -Molekül wird offensichtlich die Kugelsymmetrie der Ladungsverteilung gestört und eine Symmetrierniedrigung erzwungen (Bevorzugung der ebenen Konformation), während die Coulombabstoßung der Kerne zur tetra-

Tabelle 4. Energie, Bindungsabstände und Valenzwinkel für verschiedene geometrische Strukturen des German-Ions GeH_4^+ im Grundzustand^a

Symmetriegruppe des Moleküls	Term	R_1 (a.u.)	R_2 (a.u.)	Θ (grad)	Energie (a.u.)
T_d	2T_2	3,173			-2069,6035
D_{4h}	${}^2A_{2u}$	3,104			-2069,7025
	2E_u	3,240			-2069,4829
	2A_1	3,107		90	-2069,7025
C_{4v}	2E	3,240		90	-2069,4829
	2A_1	3,083	3,368	101,04	-2069,6223
C_{3v}	2E	3,189	3,082	116,58	-2069,6108
	2T_2				-2069,5954

^a Die optimierten Orbitalexponenten entnimmt man Tab. 7.

^b Bei festgehaltenem Kerngerüst ($R = 3,004$ a.u. = Bindungsabstand im tetraedischen German-Molekül) wird einzig nach den Orbitalexponenten optimiert.

edischen Kernanordnung tendiert. Offensichtlich ist in unserem Einzentrummodell unter Zugrundelegung einer minimalen Funktionenbasis der erstere der beiden gegenläufigen Effekte der stärkere. Modellrechnungen am Methan-Ion CH_4^+ mit einer aus Gaußfunktionen bestehenden Rechenbasis zeigen ebenfalls eine Bevorzugung der quadratisch ebenen Konformation gegenüber der Tetraeder-Anordnung der Kerne [14].

Die tetragonal pyramidale Kernanordnung führt zur D_{4h} -Symmetrie, während bei trigonal pyramidaler Molekülsymmetrie eine Stabilisierung um 0,0188 a.u. = 0,51 eV gegenüber T_d -Symmetrie stattfindet.

Die Annahme, daß der Ionisierungsprozeß $\text{GeH}_4 \rightarrow \text{GeH}_4^+ + e$ ohne Änderung des Kerngerüsts erfolgt (Franck-Condon-Prinzip), führt (bei T_d -Symmetrie) zu einem um 0,0081 a.u. = 0,22 eV höheren Wert für die Gesamtenergie des GeH_4^+ -Ions.

Infolge der Abspaltung eines $3a_{2u}(4p_0)$ -Elektrons erhält man für das sich im Gleichgewichtszustand befindliche (quadratisch ebene) German-Ion GeH_4^+ einen um 3,3% größeren Bindungsabstand als im German-Molekül.

GeH_5^+ und GeH_5

Das Germaniumhydrid-Ion GeH_5^+ ist zum German-Molekül GeH_4 isoelektronisch und besitzt damit ebenfalls abgeschlossene Elektronenschalen („Pseudo-Krypton“). Bei der Verbindung GeH_5 wird angenommen, daß das neu hinzukommende Elektron (in der „Atomnäherung“) ein 5s-Orbital besetzt. Unter der Annahme der Molekülsymmetrien D_{3h} , C_{3v} und C_{4v} werden die folgenden Konfigurationen näher untersucht (Fig. 2):

für GeH_5^+ :

$$\text{Symmetrie } D_{3h}: (1a_1')^2 (2a_1')^2 (1a_2'')^2 (1e')^4 (3a_1')^2 (2a_2'')^2 (2e')^4 \\ (4a_1')^2 (5a_1')^2 (1e'')^4 (3e')^4 (3a_2'')^2 (4e')^4 : {}^1A_1',$$

$$\text{Symmetrie } C_{3v}: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1e)^4 (4a_1)^2 (5a_1)^2 (2e)^4 (6a_1)^2 \\ (7a_1)^2 (3e)^4 (4e)^4 (8a_1)^2 (5e)^4 : {}^1A_1,$$

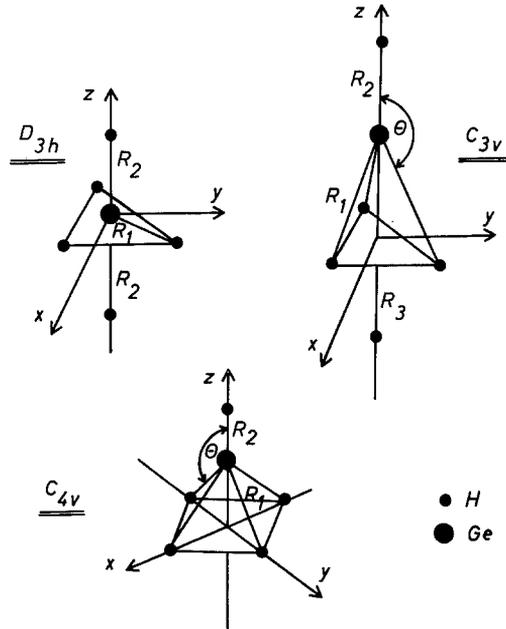
$$\text{Symmetrie } C_{4v}: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1e)^4 (4a_1)^2 (5a_1)^2 (2e)^4 (6a_1)^2 \\ (7a_1)^2 (3e)^4 (1b_1)^2 (1b_2)^2 (8a_1)^2 (4e)^4 : {}^1A_1;$$

für GeH_5 :

$$\text{Symmetrie } D_{3h}: (1a_1')^2 (2a_1')^2 (1a_2'')^2 (1e')^4 (3a_1')^2 (2a_2'')^2 \\ (2e')^4 (4a_1')^2 (5a_1')^2 (1e'')^4 (3e')^4 (3a_2'')^2 \\ (4e')^4 (6a_1')^1 : {}^2A_1',$$

$$\text{Symmetrie } C_{4v}: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1e)^4 (4a_1)^2 (5a_1)^2 (2e)^4 (6a_1)^2 \\ (7a_1)^2 (3e)^4 (1b_1)^2 (1b_2)^2 (8a_1)^2 (4e)^4 (9a_1)^1 : {}^2A_1.$$

Die in Tab. 5 zusammengestellten Resultate zeigen, daß für beide Moleküle die trigonal bi-pyramidale Kernanordnung zum Energieminimum führt. Ähnlich wie bei unseren Modellrechnungen an SiH_5^+ und SiH_5 zeigt sich auch hier, daß nur

Fig. 2. Molekülsymmetrien für GeH_5^+ und GeH_5 Tabelle 5. Energie, Bindungsabstände und Valenzwinkel für verschiedene geometrische Strukturen des GeH_5^+ - und des GeH_5 -Moleküls im Grundzustand^a

Molekül	Symmetriegruppe des Moleküls	Term	R_1 (a.u.)	R_2 (a.u.)	R_3 (a.u.)	θ (grad)	Energie (a.u.)
GeH_5^+	D_{3h}	1A_1	3,085	3,100			-2070,1067
	C_{3v}	1A_1	3,085	3,092	3,091	90,15	-2070,1067
	C_{4v}	1A_1	3,082	3,070		104,12	-2070,1039
GeH_5	D_{3h}	2A_1	3,076	3,090			-2070,2094
	C_{4v}	2A_1	3,077	3,084		104,11	-2070,2065

^a Die optimierten Orbitalexponenten entnimmt man Tab. 7.

eine geringfügige energetische Bevorzugung (von ca. 0,08 eV) der trigonalen Bi-Pyramide (D_{3h}) gegenüber der tetragonalen Pyramide (C_{4v}) vorliegt. Bedauerlicherweise liegen aus experimenteller Sicht her keinerlei Informationen über geometrische Struktur und Existenz dieser Germaniumhydride vor.

Im GeH_5^+ -Ion findet infolge der stärkeren Störung durch die 5 „Liganden“ eine Aufblähung des Moleküls statt. Die Bindungsabstände sind daher um ca. 3% größer als der Gleichgewichtsabstand im tetraedischen GeH_4 .

Die Ionisierungsenergie des GeH_5 -Moleküls bestimmt sich zu 0,1027 a.u. = 2,79 eV: ein vernünftiger Wert, wenn man bedenkt, daß die Ionisierungsenergie des zum GeH_5 -Molekül *iso*-elektronischen Rubidiumatoms 4,176 eV beträgt [15].

GeH_3^- , GeH_3 und GeH_3^+

Für die Germaniumhydride GeH_3^- , GeH_3 und GeH_3^+ werden die energetisch stabilsten geometrischen Kernanordnungen unter der Annahme der Molekülsymmetrie D_{3h} und C_{3v} bestimmt (Fig. 3).

Dabei werden für die „Pseudo-Krypton-Verbindung“ GeH_3^- die folgenden Konfigurationen betrachtet:

$$\text{Symmetrie } D_{3h}: (1a_1')^2 (2a_1')^2 (1a_2'')^2 (1e')^4 (3a_1')^2 (2a_2'')^2 (2e')^4 \\ (4a_1')^2 (5a_1')^2 (3e')^4 (1e'')^4 (3a_2'')^2 (4e')^4 : {}^1A_1',$$

$$\text{Symmetrie } C_{3v}: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1e)^4 (4a_1)^2 (5a_1)^2 (2e)^4 (6a_1)^2 \\ (7a_1)^2 (3e)^4 (4e)^4 (8a_1)^2 (5e)^4 : {}^1A_1.$$

Für das zum German-Ion GeH_4^+ iso-elektronische molekulare System GeH_3 werden die nachstehenden Elektronenkonfigurationen in Betracht gezogen:

$$\text{Symmetrie } D_{3h}: (1a_1')^2 (2a_1')^2 (1a_2'')^2 (1e')^4 (3a_1')^2 (2a_2'')^2 (2e')^4 \\ (4a_1')^2 (5a_1')^2 (3e')^4 (1e'')^4 (3a_2'')^2 (4e')^3 : {}^2E', \\ \dots \\ \dots \dots \dots (3a_2'')^1 (4e')^4 : {}^2A_2'',$$

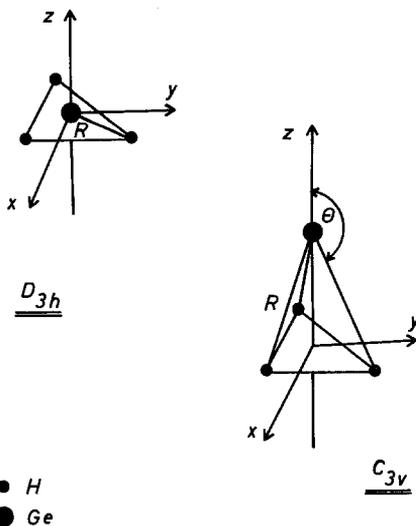
$$\text{Symmetrie } C_{3v}: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1e)^4 (4a_1)^2 (5a_1)^2 (2e)^4 (6a_1)^2 \\ (7a_1)^2 (3e)^4 (4e)^4 (8a_1)^2 (5e)^3 : {}^2E, \\ \dots \\ \dots \dots \dots (8a_1)^1 (5e)^4 : {}^2A_1.$$

Die Konfigurationen für GeH_3^+ (iso-elektronisch zum zweifach positiv geladenen Krypton-Ion Kr^{++}) für D_{3h} -Symmetrie sind:

$$(1a_1')^2 (2a_1')^2 (1a_2'')^2 (1e')^4 (3a_1')^2 (2a_2'')^2 (2e')^4 (4a_1')^2 \\ (5a_1')^2 (3e')^4 (1e'')^4 (3a_2'')^2 (4e')^2 : {}^1A_1', {}^1E', {}^3A_2'', \\ \dots \\ \dots \dots \dots (3a_2'')^1 (4e')^3 : {}^3E'', {}^1E'', \\ \dots \\ \dots \dots \dots (3a_2'')^0 (4e')^4 : {}^1A_1'.$$

Eine Analyse der Tab. 6 zeigt, daß für alle drei Moleküle die ebene trigonale Kernanordnung (D_{3h} -Symmetrie) energetisch bevorzugt ist. Der Molekülgrundzustand für das Anion GeH_3^- ist ein ${}^1A_1'$ -Term, für GeH_3 ein ${}^2A_2''$ -Term und für das Kation GeH_3^+ der zur Elektronenkonfiguration $\dots(4e')^4$ gehörende ${}^1A_1'$ -Term.

In Übereinstimmung mit der Erwartung zeigen unsere Modellrechnungen mit *minimaler* Funktionenbasis, daß das molekulare System GeH_3^+ in der Energieskala am höchsten liegt. Für die Reaktion $\text{GeH}_4 \rightarrow \text{GeH}_3^+ + \text{H} + e$ benötigt man einen Energieaufwand von 1,96 eV, während Elektronenstoßversuche ein kritisches Potential von $12,2 \pm 0,3$ Volt ergeben [16]. Der Bindungsabstand im GeH_3^+ -Molekül ist dabei um 3,7% größer als im German-Molekül.

Fig. 3. Molekülsymmetrien für GeH_3^- , GeH_3 und GeH_3^+ Tabelle 6. Energie, Bindungsabstände und Valenzwinkel für verschiedene geometrische Strukturen des GeH_3^- , GeH_3 - und GeH_3^+ -Moleküls im Grundzustand^a

Molekül	Symmetriegruppe des Moleküls	Konfiguration	Term	R (a.u.)	θ (grad)	Energie (a.u.)
GeH_3^-	D_{3h}		$^1A'_1$	3,012		-2069,4080
	C_{3v}		1A_1	3,007	90,03	-2069,4079
GeH_3	D_{3h}		$^2A''_2$	3,020		-2069,5048
			$^2E'$	3,130		-2069,3336
	C_{3v}		2A_1	3,014	90,02	-2069,5049
			2E	3,119	90,52	-2069,3336
GeH_3^+	D_{3h}	$\dots(4e')^4$	$^1A'_1$	3,115		-2069,3125
		$\dots(4e')^3(3a''_2)^1$	$^3E''$	3,239		-2069,2132
			$^1E''$	3,239 ^b		-2069,1681 ^b
		$\dots(4e')^2(3a''_2)^2$	$^3A'_2$	3,364		-2069,0576
			$^1A'_1$	3,364 ^c		-2068,9710 ^c
			$^1E'$	3,364 ^c		-2069,0143 ^c

^a Die optimierten Orbitalexponenten entnimmt man Tab. 7.

^b Die Rechnung zeigt, daß der $^3E'$ -Term der energetisch tiefere der beiden Terme ist. Mit Hilfe der optimierten Variationsparameter für den $^3E'$ -Term wird der $^1E'$ -Term berechnet.

^c Der tiefste zur Konfiguration $\dots(4e')^2(3a''_2)^2$ gehörende Term ist der $^3A'_2$ -Term, mit dessen optimierten Variationsparametern die übrigen Terme durch Lösen eines allgemeineren Säkularproblems bestimmt werden.

Entgegen der Erwartung jedoch ergibt die Rechnung eine Instabilität des Anions GeH_3^- gegenüber GeH_3 : das System GeH_3^- liegt um 2,63 eV höher als die Verbindung GeH_3 . Obwohl unseres Wissens das Anion GeH_3^- experimentell noch nicht nachgewiesen worden ist, vermuten wir, daß diese (modellmäßig berechnete) Instabilität bei nachträglicher Berücksichtigung der Elektronen-

Tabelle 7. Optimierte Funktionsparameter (Orbitalexponenten) für Ge, Ge⁺, Ge⁺⁺ und einige Germaniumhydride für verschiedene Molekülsymmetrien^a

System	Symmetriegruppe des Moleküls	Term	Optimierte Orbitalexponenten									
			1s	2s	3s	4s	5s	2p	3p	4p	3d	
Ge	R_{3i}	3P	31,290	11,685	5,930	2,015	—	14,040	5,655	1,635	5,415	
Ge ⁺	R_{3i}	2P	31,284	11,683	5,935	2,100	—	14,039	5,652	1,755	5,415	
Ge ⁺⁺	R_{3i}	1S	31,287	11,682	5,939	2,188	—	14,039	5,645	—	5,418	
GeH ₄	T_d	1A_1	31,285	11,694	5,921	1,828	—	14,040	5,668	1,532	5,413	
	D_{4h}	$^1A_{1g}$	31,290	11,696	5,915	1,826	—	14,042	5,666	1,529	5,411	
GeH ₄ ⁺	T_d	2T_2	31,286	11,693	5,913	1,862	—	14,041	5,667	1,567	5,412	
	C_{3v}	2A_1	31,291	11,698	5,919	1,863	—	14,040	5,667	1,573	5,411	
	D_{4h}	$^2A_{2u}$	31,288	11,693	5,913	1,873	—	14,042	5,667	1,576	5,412	
GeH ₃ ⁺	D_{3h}	$^1A'_1$	31,284	11,695	5,917	1,830	—	14,042	5,670	1,560	5,411	
	C_{4v}	1A_1	31,285	11,693	5,917	1,834	—	14,042	5,670	1,566	5,411	
GeH ₃	D_{3h}	$^2A'_1$	31,286	11,692	5,915	1,850	0,776	14,042	5,669	1,552	5,410	
	C_{4v}	2A_1	31,288	11,692	5,916	1,855	0,782	14,042	5,669	1,553	5,411	
GeH ₃ ⁻	D_{3h}	$^1A'_1$	31,286	11,693	5,917	1,805	—	14,040	5,665	1,461	5,416	
GeH ₃	D_{3h}	$^2A'_2$	31,287	11,692	5,917	1,865	—	14,042	5,666	1,544	5,413	
GeH ₃ ⁺	D_{3h}	$^1A'_1$ ^b	31,288	11,691	5,923	1,921	—	14,040	5,663	1,592	5,413	
		$^3E''$ ^c	31,290	11,689	5,920	1,907	—	14,042	5,663	1,588	5,412	
		$^3A'_2$ ^d	31,287	11,691	5,919	1,904	—	14,042	5,664	1,596	5,413	

^a Auf Anforderung kann die vollständige Tabelle, die die optimierten Orbitalexponenten für alle betrachteten Konfigurationen und Molekülsymmetrien enthält, zur Verfügung gestellt werden.

^b Der $^1A'_1$ -Term gehört zur Konfiguration ... $(4e')^4$.

^c Der $^3E''$ -Term gehört zur Konfiguration ... $(4e'')^3(3a'')^1$.

^d Der $^3A'_2$ -Term gehört zur Konfiguration ... $(4e'')^2(3a'')^2$.

korrelation beseitigt werden kann, ähnlich, wie es bei den Siliziumhydriden SiH₃⁻ und SiH₃ möglich war (vgl. hierzu Ref. [1, 2]).

Die Bindungsabstände in den Hydriden GeH₃ und GeH₃⁻ sind in etwa gleich groß. Die Abspaltung eines weiteren $3a'_2(4p_0)$ -Elektrons aus GeH₃ führt zu einer Bindungslockerung, die sich in einem um 3,5% vergrößerten Bindungsabstand im GeH₃⁺-Ion äußert.

Protonenaffinität von GeH₄

Die Protonenaffinität des German-Moleküls GeH₄ wird als Energiedifferenz zwischen den *iso*-elektronischen Systemen GeH₄ und GeH₅⁺ bestimmt und ergibt in unserem Modell unter Verwendung einer *minimalen* STO-Funktionsbasis einen Wert von 0,2221 a.u. = 6,04 eV. Demnach berechnet sich die Protonenaffinität beim German-Molekül GeH₄ etwas größer als beim Silan-Molekül SiH₄ (vgl. Ref. [1, 2]). Der experimentelle Existenznachweis des GeH₅⁺-Ions ist noch nicht gelungen. Insbesondere haben massenspektrometrische Untersuchungen des gasförmigen GeH₄ noch zu keinem positiven Ergebnis geführt [16].

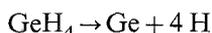
Ionisierungsenergie von GeH_4

Bestimmt man die Ionisierungsenergie des GeH_4 -Moleküls als Energiedifferenz zwischen den Gleichgewichtskonformationen des GeH_4 (T_d) und des German-Ions GeH_4^+ (D_{4h}), so erhält man einen Wert von $0,1821 \text{ a.u.} = 4,95 \text{ eV}$. Die Übereinstimmung mit der massenspektrometrisch bestimmten experimentellen Ionisierungsenergie von $12,3 \pm 0,3 \text{ eV}$ ist nur größenordnungsmäßig richtig (auf die besonderen Schwierigkeiten, die bei der Berechnung von Energiegrößen durch Differenzbildung etwa gleichgroßer Größen auftreten, wird an anderer Stelle ausführlich hingewiesen [1, 2]).

Eine weitaus bessere Übereinstimmung zwischen Modellrechnung und Experiment wird erzielt, wenn man die Annahme zugrunde legt, daß der Ionisierungsprozeß $\text{GeH}_4 \rightarrow \text{GeH}_4^+ + e$ ohne Änderung der Molekülsymmetrie (T_d) verläuft. Unter dieser Voraussetzung erhält man für die Ionisierungsenergie des GeH_4 den Wert $0,2811 \text{ a.u.} = 7,65 \text{ eV}$. Mit der Zusatzannahme, daß während des Ionisierungsvorganges nicht nur die Molekülsymmetrie, sondern auch der Bindungsabstand erhalten bleibt (starres Kerngerüst, Franck-Condon-Prinzip), gelangt man zu einem Werte von $0,2892 \text{ a.u.} = 7,87 \text{ eV}$. Zu erwähnen ist, daß eine nachträgliche Berücksichtigung der Elektronenkorrelationseffekte die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment bezüglich der Ionisierungsenergie noch wesentlich verbessern würde. Das GeH_4 -Molekül besitzt nämlich genau ein äußeres Elektronenpaar mehr als das Ion GeH_4^+ , so daß die Korrelationsenergie des GeH_4 größer ist als diejenige des GeH_4^+ . Leider sind solche Abschätzungen der Korrelationsenergie des GeH_4 im Augenblick noch nicht möglich.

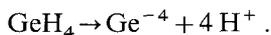
Bindungsenergie von GeH_4

Unser „Pseudo-Krypton-Modell“ kann die Stabilität des German-Moleküls GeH_4 bezüglich des Dissoziationsprozesses



nicht erklären: die Gesamtenergie des German-Moleküls liegt um $0,6022 \text{ a.u.} = 16,39 \text{ eV}$ höher als die Gesamtenergie des Systems $\text{Ge} + 4 \text{ H}$. Der experimentelle Wert für die Bindungsenergie des GeH_4 ist nicht bekannt.

Dem „Pseudo-Krypton-Modell“ gemäß baut sich das GeH_4 -Molekül aus dem zum Krypton iso-elektronischen Ion Ge^{-4} und den vier Protonen H^+ auf:



Bezüglich dieses Dissoziationsprozesses ist GeH_4 stabil, wie der endliche Bindungsabstand von $3,004 \text{ a.u.}$ im tetraedischen GeH_4 ausweist.

Literatur

1. Papula, L.: Dissertation, Universität Frankfurt am Main (1969).
2. Hartmann, H., Papula, L., Strehl, W.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **17**, 131 (1970).
3. Moore, C. E.: Atomic energy levels. Washington: Circular of the National Bureau of Standards 1949.

4. Straley, J. W., Tindal, C. H., Nielsen, H. H.: *Physic. Rev.* [2] **62**, 161 (1942).
5. Tindal, C. H., Straley, J. W., Nielsen, H. H.: *Proc. nat. Acad. USA* **27**, 208 (1941).
6. — *Physic. Rev.* [2] **60**, 65 (1941).
7. Steward, W. B., Nielsen, H. H.: *Physic. Rev.* [2] **48**, 861 (1935).
8. Schäfer, K.: *Z. physikal. Chemie* **193**, 334 (1944).
9. Slater, J. C.: *Physic. Rev.* [2] **37**, 481 (1931).
10. Heath, D. F., Linnett, J. W., Wheatley, P. J.: *Trans. Faraday Soc.* **46**, 137 (1950).
11. Wu, T.-Y.: *J. chem. Physics* **9**, 195 (1941).
12. Clusius, K., Faber, G.: *Z. physikal. Chemie B* **51**, 352 (1942).
13. Stevenson, D. P.: *J. chem. Physics* **8**, 285 (1940).
14. Gebelein, H.: Private Mitteilung.
15. 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.
16. Neuert, H., Clasen, H.: *Z. Naturforsch.* **7a**, 410 (1952).
17. Clementi, E., Raimondi, D. L.: *J. chem. Physics* **38**, 2686 (1963).
18. — *J. chem. Physics* **41**, 303 (1964).
19. Stevenson, P. E., Lipscomb, W. N.: *J. chem. Physics* **52**, 5343 (1970).

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