

# OCE-Modellrechnungen mit minimalen STO-Basissätzen an einigen Zinnhydriden vom Typ $\text{SnH}_n$ , $\text{SnH}_n^+$ und $\text{SnH}_n^-$ ( $n = 3, 4$ oder $5$ )

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

Eingegangen am 14. Dezember 1970

## OCE-Calculations with Minimal STO-Sets on Tin Hydrides of the Type $\text{SnH}_n$ , $\text{SnH}_n^+$ and $\text{SnH}_n^-$ ( $n = 3, 4$ or $5$ )

OCE-Calculations with *minimal* STO-sets are reported for molecular wavefunctions, molecular symmetries, ground state energies and bond distances of some tin hydrides of the type  $\text{SnH}_n$ ,  $\text{SnH}_n^+$  and  $\text{SnH}_n^-$  ( $n = 3, 4$  or  $5$ ). Further on the first ionization potential and the proton affinity are obtained for  $\text{SnH}_4$ .

Mit einem quantenmechanischen Variationsverfahren unter Verwendung einer *minimalen* Basis an STO-Funktionen werden nach der Einzentrummethode Wellenfunktion, geometrische Struktur, Energie des Molekülgrundzustandes und Bindungsabstände für eine Reihe von Zinnhydriden vom Typ  $\text{SnH}_n$ ,  $\text{SnH}_n^+$  und  $\text{SnH}_n^-$  ( $n = 3, 4$  oder  $5$ ) berechnet. Für das Stannan-Molekül  $\text{SnH}_4$  wird die Ionisierungsenergie und die Protonenaffinität bestimmt.

Par la méthode monocentrique, pour quelques hydrures de l'étain du genre  $\text{SnH}_n$ ,  $\text{SnH}_n^+$  et  $\text{SnH}_n^-$  ( $n = 3, 4$  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  $\text{SnH}_4$  sont déterminés le potentiel d'ionisation et l'affinité protonique la première fois.

### 1. Einleitung

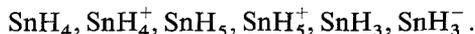
Der vorliegende Beitrag stellt die Fortsetzung einer Reihe von Arbeiten dar [1–3], in denen die Ergebnisse von OCE-Modellrechnungen an Silizium- und Germaniumhydriden vom Typ  $\text{MH}_n$ ,  $\text{MH}_n^+$  und  $\text{MH}_n^-$  ( $M = \text{Si, Ge}$ ;  $n = 3, 4$  oder  $5$ ) mitgeteilt und diskutiert werden. Die mit einer *minimalen* Rechenbasis an STO-Funktionen gewonnenen Aussagen über die Energie des Molekülgrundzustandes, über Bindungsabstände, geometrische Struktur, Ionisierungsenergie und Protonenaffinität der Silizium- und Germaniumhydride führen zu einer außerordentlich guten Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

Theoretische Untersuchungen über die Hydride des zur Kohlenstoffgruppe gehörenden und auf Germanium folgenden Elementes Zinn (Sn) liegen unseres Wissens noch nicht vor. In diesem Beitrag werden daher die mit einem quantenmechanischen Variationsverfahren nach der Einzentrum-Entwicklungsmethode (OCE) erhaltenen Ergebnisse für die Zinnwasserstoffverbindungen vom Typ  $\text{SnH}_n$ ,  $\text{SnH}_n^+$  und  $\text{SnH}_n^-$  ( $n = 3, 4$  oder  $5$ ) mitgeteilt. Ziel dieser theoretischen Untersuchung ist insbesondere die Bestimmung der Energie des Molekülgrundzustandes, der molekularen Konformation, der Bindungsabstände und Valenzwinkel der angeführten Zinnhydride sowie die Berechnung der Ionisierungsenergie und der Protonenaffinität des Stannan-Moleküls  $\text{SnH}_4$ .

Um die Bestimmung der Bindungsenergie von  $\text{SnH}_4$  gemäß des Dissoziationsprozesses  $\text{SnH}_4 \rightarrow \text{Sn} + 4\text{H}$  durchführen zu können, werden die aus der Grundkonfiguration des Zinnatoms sich ergebenden Zustände ( $^3P$ ,  $^1D$ ,  $^1S$ ) in die Rechnungen mit einbezogen.

## 2. Modellvorstellung und Rechenmethode

Mit Hilfe der Einzentrum-Entwicklungsmethode (OCE) werden für verschiedene infrage kommende Molekülsymmetrien die Energie des Molekülgrundzustandes sowie die Bindungsabstände und Valenzwinkel für die folgenden Hydride des Elementes Zinn berechnet:



Den Rechnungen liegt in allen Fällen ein *minimaler* Basissatz an STO-Funktionen zugrunde, die sämtlich am Ort des Zinnkernes zentriert sind. Dieser *minimale* Basissatz besteht bei dem atomaren System Sn und den molekularen Systemen  $\text{SnH}_4$ ,  $\text{SnH}_4^+$ ,  $\text{SnH}_5^+$ ,  $\text{SnH}_3$ ,  $\text{SnH}_3^-$  aus den folgenden 27 STO-Funktionen:

$$1s, 2s, 3s, 4s, 5s, 2p_0, 2p_1, 2p_{-1}, 3p_0, 3p_1, 3p_{-1}, 4p_0, 4p_1, 4p_{-1}, 5p_0, 5p_1, 5p_{-1}, \\ 3d_2, 3d_1, 3d_0, 3d_{-1}, 3d_{-2}, 4d_2, 4d_1, 4d_0, 4d_{-1}, 4d_{-2}.$$

Beim Zinnhydrid  $\text{SnH}_5$  wird angenommen, daß das zusätzliche Elektron ein 6s-Niveau besetzt (in der Näherung des vereinigten Atoms), so daß sich in diesem Fall die Funktionenbasis um eine 6s-Funktion erweitert. Mit einem quantenmechanischen Variationsverfahren [1, 2] wird für eine vorgegebene molekulare Symmetrie die Gesamtenergie des Molekülgrundzustandes bezüglich der STO-Exponenten und der geometrischen Variationsparameter (Bindungsabstände und Valenzwinkel) optimiert.

Die nach dem gleichem Verfahren durchgeführten Modellrechnungen an den Silizium- und Germaniumhydriden vom Typ  $\text{MH}_n$ ,  $\text{MH}_n^+$  und  $\text{MH}_n^-$  ( $M = \text{Si}, \text{Ge}$ ;  $n = 3, 4$  oder  $5$ ) zeigen nun deutlich, daß die STO-Exponenten derjenigen Bahnfunktionen, die das Verhalten der *inneren Elektronen* beschreiben, für das freie Atom und seine Hydride vom weiter oben genannten Typ sich kaum merklich voneinander unterscheiden (vergleiche hierzu Tab. 9 in Ref. [2] und Tab. 7 in Ref. [3]). In der vorliegenden Arbeit wird daher so vorgegangen, daß zunächst für das freie Zinnatom die Gesamtenergie des Atomgrundzustandes nach den STO-Exponenten optimiert wird, und anschließend der so erhaltene Satz an optimierten STO-Exponenten für die Energieberechnung der Zinnhydride als feste Größe übernommen wird, sofern die „Quantenzahl  $n$ “ der Basisfunktionen  $f_{nlm}$  der Bedingung  $n \leq 4$  genügt. Einzige Variationsparameter der Zinnhydride sind daher neben den geometrischen Parametern die folgenden STO-Exponenten:

$$\text{für } \text{SnH}_4, \text{SnH}_5^+, \text{SnH}_4^+, \text{SnH}_3, \text{SnH}_3^-: \zeta(5s), \zeta(5p); \\ \text{für } \text{SnH}_5: \zeta(5s), \zeta(6s), \zeta(5p).$$

Der Grund für die geringe Abweichung einander entsprechender „innerer“ STO-Parameter dürfte darin zu suchen sein, daß in den Hydriden der Einfluß der äußeren Protonen auf das Verhalten der inneren Elektronen nur als äußerst

Tabelle 1. Energie, Bindungsabstand und optimierte STO-Exponenten für das tetraedische Stannan-Molekül  $\text{SnH}_4$  (obere Zeile: Variation aller STO-Exponenten; untere Zeile: Variation der STO-Exponenten der äußeren 5s- und 5p-Funktionen bei festgehaltenen, vom Zinn übernommenen inneren STO-Exponenten)

Anzahl der Variations- parameter	1s	2s	3s	4s	5s	2p	3p	4p	5p	3d	4d	R (a.u.)	Energie (a.u.)
12	48,991	18,420	10,806	5,655	1,937	22,945	10,786	5,300	1,673	11,913	4,488	3,396	-6012,9248
3	48,991	18,425	10,806	5,659	1,950	22,940	10,786	5,300	1,670	11,913	4,488	3,385	-6012,9243

schwache Störung empfunden wird. Nur die weiter außen gelegenen Elektronen werden in ihren Eigenschaften wesentlich durch die Anwesenheit der „Liganden“ mitgeprägt.

Erst die radikale Einschränkung der Anzahl der Variationsparameter ermöglicht eine theoretische Behandlung der elektronenreichen Zinnhydride mit einem angemessenen und vertretbaren Aufwand an Rechenzeit.

Um einen Eindruck über die Größe der Beeinflussung der inneren Elektronen durch die äußeren Protonen zu gewinnen, wird am Beispiel des tetraedischen Stannan-Moleküls  $\text{SnH}_4$  die Energie des Molekülgrundzustandes einmal bezüglich aller STO-Exponenten und zum anderen bezüglich der STO-Exponenten der äußeren Elektronenbahnen (bei festen Werten für die Exponenten der inneren Bahnen) optimiert. Tab. 1 entnimmt man, daß – wie erwartet – die entsprechenden STO-Exponenten nur ganz schwach voneinander abweichen und die Optimierung unter Einschluß aller STO-Exponenten nur einen Energiegewinn von 0,0005 a.u. = 0,014 eV bringt.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### Sn

Das Zinnatom besitzt im Grundzustand die Elektronenkonfiguration  $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} (4s)^2 (4p)^6 (4d)^{10} (5s)^2 (5p)^2$ , aus der die Zustände  $^3P$ ,  $^1D$  und  $^1S$  resultieren. In Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund ist der Grundzustand ein  $^3P$ -Zustand [4], während die beiden übrigen Terme in der richtigen (d. h. experimentell bestimmten) Reihenfolge liegen, aber relativ zum Grundzustand  $^3P$  zu hoch berechnet werden (Tab. 2 und Ref. [4]).

Tabelle 2. Energie und optimierte STO-Exponenten für den Grundzustand und die beiden ersten angeregten Zustände des Zinnatoms Sn

1s	2s	3s	4s	5s	2p	3p	4p	5p	3d	4d	Term	Energie (a.u.)
48,991	18,425	10,806	5,659	2,124	22,940	10,786	5,300	1,770	11,913	4,488	$^3P$	-6011,6483 <sup>a</sup>
											$^1D$	-6011,6070
											$^1S$	-6011,5460

<sup>a</sup> Clementi erhält mit einem SCF-HF-Verfahren unter Verwendung einer minimalen Rechenbasis an STO-Funktionen für den Grundzustand ( $^3P$ ) des Zinnatoms den Energiewert -6011,6722 a.u. [5].

### Stannan (SnH<sub>4</sub>)

Das Zinnhydrid SnH<sub>4</sub> ist iso-elektronisch zum Edelgasatom Xenon. Unter der Annahme der tetraedischen ( $T_d$ ) bzw. der quadratisch ebenen Kernanordnung ( $D_{4h}$ ) ergeben sich die folgenden Elektronenkonfigurationen (vgl. Fig. 1):

$$\text{Symmetrie } T_d: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (1t_2)^6 (3a_1)^2 (2t_2)^6 (1e)^4 (3t_2)^6 (4a_1)^2 (4t_2)^6 (2e)^4 \\ (5t_2)^6 (5a_1)^2 (6t_2)^6: {}^1A_1,$$

$$\text{Symmetrie } D_{4h}: (1a_{1g})^2 (2a_{1g})^2 (1a_{2u})^2 (1e_u)^4 (3a_{1g})^2 (2a_{2u})^2 (2e_u)^4 (4a_{1g})^2 (1b_{1g})^2 \\ (1b_{2g})^2 (1e_g)^4 (5a_{1g})^2 (3a_{2u})^2 (3e_u)^4 (6a_{1g})^2 (2b_{1g})^2 (2b_{2g})^2 (2e_g)^4 \\ (7a_{1g})^2 (4a_{2u})^2 (4e_u)^4: {}^1A_{1g}.$$

Tab. 3 enthält die optimierten STO-Exponenten, den Bindungsabstand und die Energie im Grundzustand für  $T_d$ - und  $D_{4h}$ -Symmetrie des SnH<sub>4</sub>. In Übereinstimmung mit dem Experiment besitzt das SnH<sub>4</sub>-Molekül Tetraedersymmetrie [6]: Die tetraedische Kernkonformation ist im „Pseudo-Xenon-Modell“ um 1,235 eV energetisch günstiger als die quadratisch ebene Molekülstruktur. Der Bindungs-

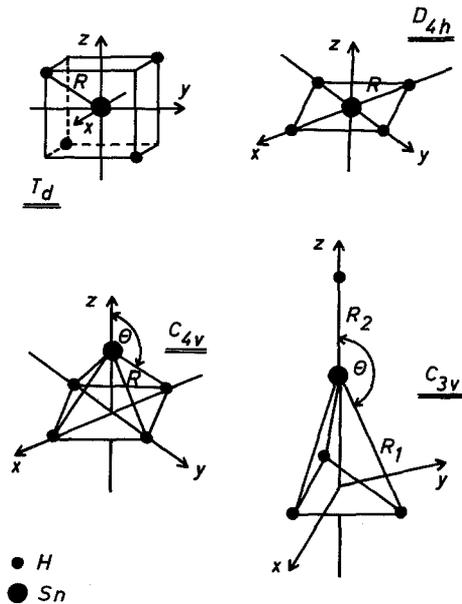


Fig. 1. Untersuchte Molekülsymmetrien für SnH<sub>4</sub> und SnH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Tabelle 3. Energie, Bindungsabstand und optimierte STO-Exponenten für verschiedene geometrische Strukturen des SnH<sub>4</sub> im Grundzustand

Symmetriegruppe des Moleküls	Term	5s	5p	R (a.u.)	Energie (a.u.)
$D_{4h}$	${}^1A_{1g}$	1,935	1,670	3,406	-6012,8789
$T_d$	${}^1A_1$	1,950	1,670	3,385	-6012,9243

abstand Sn–H wird zu 3,385 a.u. berechnet, während der experimentell bestimmte Abstand 3,215 a.u. beträgt [7]. Der Abstand Sn–H wird somit um etwa 5% zu hoch berechnet.

### SnH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Als mögliche Kernanordnungen im Stannan-Ion SnH<sub>4</sub><sup>+</sup> werden die folgenden Symmetrien in Betracht gezogen (Fig. 1): das reguläre Tetraeder (*T<sub>d</sub>*), die trigonale Pyramide (*C<sub>3v</sub>*), die tetragonale Pyramide (*C<sub>4v</sub>*) und die quadratisch ebene Molekülstruktur (*D<sub>4h</sub>*). Die Optimierung der Molekülenergie erfolgt dabei für die nachstehenden Elektronenkonfigurationen:

$$\begin{aligned}
 \text{Symmetrie } T_d: & (1a_1)^2 (2a_1)^2 (1t_2)^6 (3a_1)^2 (2t_2)^6 (1e)^4 (3t_2)^6 (4a_1)^2 (4t_2)^6 (2e)^4 \\
 & (5t_2)^6 (5a_1)^2 (6t_2)^5: {}^2T_2, \\
 \text{Symmetrie } C_{4v}: & (1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1e)^4 (4a_1)^2 (5a_1)^2 (2e)^4 (6a_1)^2 (1b_1)^2 (1b_2)^2 \\
 & (3e)^4 (7a_1)^2 (8a_1)^2 (4e)^4 (9a_1)^2 (2b_1)^2 (2b_2)^2 (5e)^4 (10a_1)^2 (11a_1)^1 \\
 & (6e)^4: {}^2A_1, \\
 & \dots \dots \dots (11a_1)^2 \\
 & (6e)^3: {}^2E, \\
 \text{Symmetrie } C_{3v}: & (1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1e)^4 (4a_1)^2 (5a_1)^2 (2e)^4 (6a_1)^2 (3e)^4 (4e)^4 \\
 & (7a_1)^2 (8a_1)^2 (5e)^4 (9a_1)^2 (6e)^4 (7e)^4 (10a_1)^2 (11a_1)^1 (8e)^4: {}^2A_1, \\
 & \dots \dots \dots (11a_1)^2 (8e)^3: {}^2E, \\
 \text{Symmetrie } D_{4h}: & (1a_{1g})^2 (2a_{1g})^2 (1a_{2u})^2 (1e_u)^4 (3a_{1g})^2 (2a_{2u})^2 (2e_u)^4 (4a_{1g})^2 (1b_{1g})^2 \\
 & (1b_{2g})^2 (1e_g)^4 (5a_{1g})^2 (3a_{2u})^2 (3e_u)^4 (6a_{1g})^2 (2b_{1g})^2 (2b_{2g})^2 (2e_g)^4 \\
 & (7a_{1g})^2 (4a_{2u})^1 (4e_u)^4: {}^2A_{2u}, \\
 & \dots \dots \dots (4a_{2u})^2 (4e_u)^3: {}^2E_u.
 \end{aligned}$$

Die in Tab. 4 zusammengestellten Ergebnisse unserer Modellrechnung am SnH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ion zeigen, daß für die Symmetrien *C<sub>3v</sub>*, *C<sub>4v</sub>* und *D<sub>4h</sub>* der Grundzustand zur

Tabelle 4. Energie, Bindungsabstände, Valenzwinkel und optimierte STO-Exponenten für verschiedene geometrische Strukturen des Stannan-Ions SnH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Symmetriegruppe des Moleküls	Term	5s	5p	R <sub>1</sub> (a.u.)	R <sub>2</sub> (a.u.)	Θ (grad)	Energie (a.u.)
<i>D<sub>4h</sub></i>	<sup>2</sup> A <sub>2u</sub>	1,968	1,694	3,523			– 6012,7648
	<sup>2</sup> E <sub>u</sub>	1,950	1,670	3,662			– 6012,5603
<i>C<sub>3v</sub></i>	<sup>2</sup> A <sub>1</sub>	1,960	1,700	3,495	3,756	100,84	– 6012,6883
	<sup>2</sup> E	1,963	1,704	3,581	3,474	118,32	– 6012,6782
<i>T<sub>d</sub></i>	<sup>2</sup> T <sub>2</sub>	1,960	1,700	3,553			– 6012,6704
	<sup>2</sup> T <sub>2</sub> <sup>a</sup>	1,992	1,734				– 6012,6635

<sup>a</sup> Bei festgehaltenem Kerngerüst (R = 3,385 a.u. = Gleichgewichtsbindungsabstand im tetraedischen Stannan-Molekül SnH<sub>4</sub>).

eindimensionalen Darstellung gehört ( ${}^2A_1$  für  $C_{3v}$  und  $C_{4v}$ ,  ${}^2A_{2u}$  für  $D_{4h}$ ), während bei tetraedischer Kernanordnung der Grundterm ein  ${}^2T_2$ -Zustand ist. Ähnlich wie beim Silan-Ion  $\text{SiH}_4^+$  bzw. beim German-Ion  $\text{GeH}_4^+$  führt auch beim  $\text{SnH}_4^+$ -Ion die quadratisch planare Anordnung der Bindungspartner zur energetisch stabilsten Lage. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß OCE-Rechnungen von Handler u. Joy [8] am  $\text{CH}_4^+$  unter Einschluß *höherer* Kugelflächenfunktionen ( $d$ - und  $f$ -Funktionen) ebenfalls zur quadratisch ebenen Konformation führen, während eine Mehrzentrenrechnung (SCF MO) von Arents u. Allen [9] mit Gaußfunktionen zur  $D_{2h}$ -Symmetrie führt (allerdings ist die Abweichung von der planaren Struktur nur gering).

Beim Übergang von der  $T_d$ - zur  $D_{4h}$ -Molekülsymmetrie tritt bei  $\text{SnH}_4^+$  eine Stabilisierung um  $0,0944 \text{ a.u.} = 2,569 \text{ eV}$  auf, während die Annahme einer trigonal pyramidalen Kernanordnung zu einem zwischen  $T_d$  und  $D_{4h}$  liegenden Energieminimum führt. Das tetragonal pyramidale  $\text{SnH}_4^+$  ( $C_{4v}$ -Symmetrie) erreicht das Energieminimum für  $\theta = 90^\circ$ , d. h. es entsteht im Grenzfall die planare Molekülkonformation ( $D_{4h}$ -Symmetrie).

Experimentell ist die Existenz des Stannan-Ions  $\text{SnH}_4^+$  (massenspektrometrisch) nachgewiesen worden [10]; über Struktur und Bindungsabstände dieser Verbindung ist bis heute jedoch noch nichts bekannt.

### $\text{SnH}_5^+$ und $\text{SnH}_5$

Die Zinnwasserstoffverbindung  $\text{SnH}_5^+$  ist *iso*-elektronisch zu  $\text{SnH}_4$  und besitzt daher ebenfalls Pseudo-Xenon-Konfiguration. Das zum atomaren System Cäsium *iso*-elektronische Molekül  $\text{SnH}_5$  besitzt ein zusätzliches Elektron, das im  $6s$ -Orbital untergebracht wird. Beide Moleküle werden näher untersucht unter der Annahme der trigonal bi-pyramidalen ( $D_{3h}$ ) bzw. der tetragonalen ( $C_{4v}$ ) Molekülsymmetrie (Fig. 2). Die in Betracht gezogenen Elektronenkonfigurationen sind:

für  $\text{SnH}_5^+$ :

$$\text{Symmetrie } D_{3h}: (1a'_1)^2 (2a'_1)^2 (1a''_2)^2 (1e')^4 (3a'_1)^2 (2a''_2)^2 (2e')^4 (4a'_1)^2 (1e'')^4 (3e')^4 \\ (5a'_1)^2 (3a''_2)^2 (4e')^4 (6a'_1)^2 (2e'')^4 (5e')^4 (7a'_1)^2 (4a''_2)^2 (6e')^4: {}^1A'_1,$$

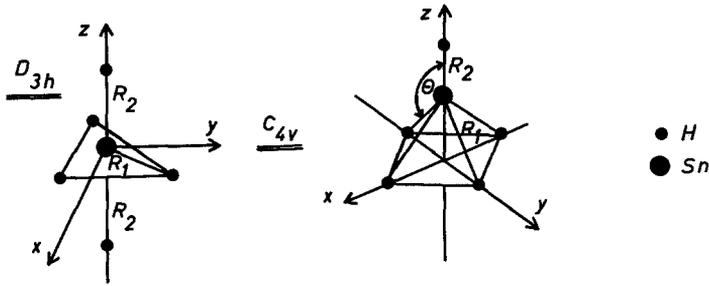
$$\text{Symmetrie } C_{4v}: (1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1e)^4 (4a_1)^2 (5a_1)^2 (2e)^4 (6a_1)^2 (1b_1)^2 (1b_2)^2 \\ (3e)^4 (7a_1)^2 (8a_1)^2 (4e)^4 (9a_1)^2 (2b_1)^2 (2b_2)^2 (5e)^4 (10a_1)^2 (11a_1)^2 \\ (6e)^4: {}^1A_1;$$

für  $\text{SnH}_5$ :

$$\text{Symmetrie } D_{3h}: [\text{Konfiguration von } \text{SnH}_5^+] (8a'_1)^1: {}^2A'_1,$$

$$\text{Symmetrie } C_{4v}: [\text{Konfiguration von } \text{SnH}_5^+] (12a_1)^1: {}^2A_1.$$

Nach Ausweis der Tab. 5 ist sowohl für das  $\text{SnH}_5^+$ - als auch für das  $\text{SnH}_5$ -Molekül die trigonal bi-pyramidale Kernanordnung ( $D_{3h}$ ) *geringfügig* energetisch bevorzugt gegenüber dem tetragonal pyramidalen ( $C_{4v}$ ) Kerngerüst. Die Stabilisierungsenergie (beim Übergang vom tetragonal pyramidalen zum trigonal bi-pyramidalen Molekül) beträgt für  $\text{SnH}_5^+$   $0,084 \text{ eV}$  bzw.  $0,073 \text{ eV}$  für  $\text{SnH}_5$ . Die Verhältnisse entsprechen damit im wesentlichen den berechneten Eigenschaften der ent-

Fig. 2. Untersuchte Molekülsymmetrien für  $\text{SnH}_5^+$  und  $\text{SnH}_5$ Tabelle 5. Energie, Bindungsabstände, Valenzwinkel und optimierte STO-Exponenten für verschiedene geometrische Strukturen des  $\text{SnH}_5^+$ - und des  $\text{SnH}_5$ -Moleküls im Grundzustand

Molekül	Symmetrie- gruppe des Moleküls	Term	5s	6s	5p	$R_1$ (a.u.)	$R_2$ (a.u.)	$\Theta$ (grad)	Energie (a.u.)
$\text{SnH}_5^+$	$D_{3h}$	$^1A'_1$	1,930	—	1,700	3,480	3,498	—	-6013,1342
	$C_{4v}$	$^1A_1$	1,950	—	1,700	3,480	3,510	103,73	-6013,1311
$\text{SnH}_5$	$D_{3h}$	$^2A'_1$	1,950	0,803	1,694	3,473	3,500	—	-6013,2251
	$C_{4v}$	$^2A_1$	1,970	0,800	1,680	3,455	3,475	104,14	-6013,2224

sprechenden Silizium- und Germaniumverbindungen [1–3]. Aus experimenteller Sicht ist die Existenz beider Moleküle ( $\text{SnH}_5^+$  und  $\text{SnH}_5$ ) noch ungewiß. Insbesondere ist es bis heute noch nicht gelungen, das  $\text{SnH}_5^+$ -Ion im Massenspektrum des Stannans  $\text{SnH}_4$  nachzuweisen [10].

Die Bindungsabstände Sn–H im trigonal bi-pyramidalen  $\text{SnH}_5^+$ -Ion sind durch die Anwesenheit von 5 Protonen gegenüber 4 Protonen im  $\text{SnH}_4$  um etwa 3% vergrößert gegenüber dem Bindungsabstand im tetraedischen Stannan-Molekül.

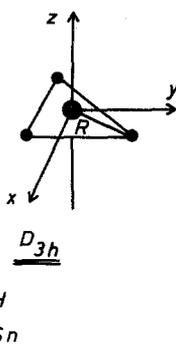
Für die Ionisierungsenergie des  $\text{SnH}_5$ -Moleküls erhält man (unter der Annahme der trigonal bi-pyramidalen Molekülstrukturen ( $D_{3h}$ ) für  $\text{SnH}_5^+$  und  $\text{SnH}_5$ ) einen Wert von 0,0909 a.u. = 2,473 eV. Zum Vergleich sei die Ionisierungsenergie des iso-elektronischen Alkalimetallatoms Cäsium angegeben: sie beträgt 3,893 eV [12].

### $\text{SnH}_3^-$ und $\text{SnH}_3$

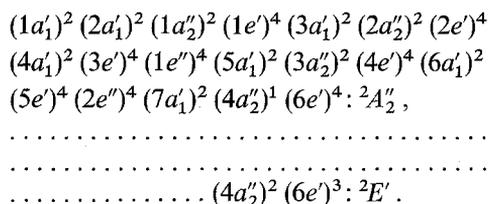
Für die Zinnhydride  $\text{SnH}_3^-$  und  $\text{SnH}_3$  wird den Berechnungen der Gesamtenergie und des Bindungsabstandes Sn–H die planare trigonale Molekülstruktur ( $D_{3h}$ ) zugrunde gelegt (Fig. 3).

Für die Pseudo-Xenon-Verbindung  $\text{SnH}_3^-$  ergibt sich damit die folgende Elektronenkonfiguration:

$$\begin{aligned}
 &(1a'_1)^2 (2a'_1)^2 (1a''_2)^2 (1e')^4 (3a'_1)^2 (2a''_2)^2 (2e')^4 \\
 &(4a'_1)^2 (3e')^4 (1e'')^4 (5a'_1)^2 (3a''_2)^2 (4e')^4 (6a'_1)^2 \\
 &(5e')^4 (2e'')^4 (7a'_1)^2 (4a''_2)^2 (6e')^4: ^1A'_1.
 \end{aligned}$$

Fig. 3. Planare trigonale Molekülsymmetrie für  $\text{SnH}_3^-$  und  $\text{SnH}_3^+$ 

Die Konfigurationen des  $\text{SnH}_3$ -Moleküls (*iso*-elektronisch zu  $\text{SnH}_4^+$  und  $\text{Xe}^+$ ) sind:



Der Molekülgrundzustand für das Anion  $\text{SnH}_3^-$  ist ein  ${}^1A'_1$ -Term, während für  $\text{SnH}_3$  der  ${}^2A''_2$ -Term zum Energieminimum führt. Die Modellrechnungen zeigen, daß das Anion  $\text{SnH}_3^-$  um 2,465 eV *instabiler* sein sollte als das Molekül  $\text{SnH}_3$  (Tab. 6). Ein ähnlicher Effekt zeigt sich bei den entsprechenden Silizium- und Germaniumhydriden [1–3]. Für  $\text{SiH}_3^-$  konnte die Instabilität gegenüber  $\text{SiH}_3$  durch eine nachträgliche Berücksichtigung der Elektronenkorrelation beseitigt werden [1, 2]. Es liegt die Vermutung nahe, daß auch im Falle der Zinnhydride  $\text{SnH}_3^-$  und  $\text{SnH}_3$  eine „Inversion“ der energetischen Lage beider Moleküle eintritt, wenn die Elektronenkorrelationsenergie nachträglich berücksichtigt wird.

Von experimenteller Seite her ist über die Zinnwasserstoffverbindungen  $\text{SnH}_3^-$  und  $\text{SnH}_3$  noch nichts bekannt. Es sei aber in diesem Zusammenhang auf die großen experimentellen Schwierigkeiten bei der Herstellung von Zinnhydriden hingewiesen [11].

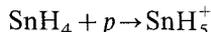
Die Bindungsabstände in den Hydriden  $\text{SnH}_3^-$  und  $\text{SnH}_3$  sind fast gleich groß und nur geringfügig größer als im tetraedischen Stannan-Molekül  $\text{SnH}_4$ .

Tabelle 6. Energie, Bindungsabstand und optimierte STO-Exponenten für die planaren trigonalen ( $D_{3h}$ -Symmetrie) Moleküle  $\text{SnH}_3^-$  und  $\text{SnH}_3$ 

Molekül	Symmetriegruppe des Moleküls	Term	5s	5p	R (a.u.)	Energie (a.u.)
$\text{SnH}_3^-$	$D_{3h}$	${}^1A'_1$	1,910	1,600	3,404	– 6012,4878
$\text{SnH}_3$	$D_{3h}$	${}^2A''_2$	1,982	1,670	3,413	– 6012,5784
		${}^2E'$	1,980	1,661	3,480	– 6012,4911

### Protonenaffinität von $\text{SnH}_4$

Unsere OCE-Rechnung unter Zugrundelegung einer *minimalen* Rechenbasis an STO-Funktionen zeigt, daß die Protonierungsreaktion



zu einer Protonenaffinität von  $0,2099 \text{ a.u.} = 5,711 \text{ eV}$  für das Stannan-Molekül  $\text{SnH}_4$  führt. Damit ergeben sich fast die gleichen Werte für die Protonenaffinität des Silan  $\text{SiH}_4$  und des Stannan  $\text{SnH}_4$  (Protonenaffinität des Silan  $\text{SiH}_4$ :  $5,760 \text{ eV}$ ). Experimentelle Vergleichswerte liegen leider noch nicht vor; der (experimentelle) Existenznachweis für  $\text{SnH}_5^+$  ist bis heute noch nicht gelungen [10].

### Ionisierungsenergie von $\text{SnH}_4$

Für die Ionisierungsenergie des Stannan-Moleküls  $\text{SnH}_4$  erhält man den Wert  $0,1595 \text{ a.u.} = 4,340 \text{ eV}$ , wenn man für  $\text{SnH}_4$  die  $T_d$ -Gleichgewichtsstruktur und für  $\text{SnH}_4^+$  die quadratisch ebene Kernanordnung ( $D_{4h}$ ) zugrunde legt. Massenspektrometrische Untersuchungen führen zu einem wesentlich höheren Ionisationspotential von ca.  $9,2 \text{ eV}$  [10]. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und dem OCE-Modell mit *minimaler* STO-Basis ist nur größenordnungsmäßig richtig. Bekanntlich treten aber bei der Bestimmung von Energiegrößen durch Differenzbildung etwa gleich großer Zahlen Schwierigkeiten auf [1].

Zu einem wesentlich besseren Wert für die Ionisierungsenergie des  $\text{SnH}_4$  gelangt man, wenn die Voraussetzung getroffen wird, daß der Ionisierungsprozeß



ohne Änderung der Tetraedersymmetrie verläuft. Der mit dieser Annahme erhaltene Wert für die Ionisierungsenergie des  $\text{SnH}_4$ -Moleküls beträgt  $0,2539 \text{ a.u.} = 6,909 \text{ eV}$ . Verschärft man die Zusatzannahme dahingehend, daß während des Ionisierungsvorganges das Kerngerüst *starr* bleibt (Franck-Condon-Prinzip), so erhält man für die Ionisierungsenergie des  $\text{SnH}_4$  den Wert  $0,2608 \text{ a.u.} = 7,096 \text{ eV}$ .

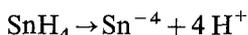
Eine nachträgliche Korrektur durch Berücksichtigung der Elektronenkorrelationseffekte wirkt im Sinne einer weiteren, erheblichen Verbesserung, da das  $\text{SnH}_4$ -Molekül insgesamt genau ein „Intra-Shell-Elektronenpaar“ mehr besitzt als das Ion  $\text{SnH}_4^+$ .

### Bindungsenergie von $\text{SnH}_4$

Das Einzentrummodell unter Verwendung einer *minimalen* Rechenbasis an STO-Funktionen ist (wie nicht anders zu erwarten; vergleiche hierzu auch Ref. [1, 2]) nicht in der Lage, die Stabilität des Stannan-Moleküls bezüglich des Dissoziationsprozesses



zu erklären: die Gesamtenergie des  $\text{SnH}_4$  ist um 0,7240 a.u. = 19,700 eV größer als die Energie des Systems  $\text{Sn} + 4 \text{H}$ . Bezüglich des Dissoziationsprozesses



ist  $\text{SnH}_4$  jedoch stabil, wie der endliche Bindungsabstand von 3,385 a.u. im tetraedischen  $\text{SnH}_4$  erkennen läßt.

Die Rechnungen wurden mit der Rechenanlage UNIVAC 1108 des Zentralen Recheninstitutes der Universität Frankfurt am Main durchgeführt. Herrn K. Rummel von der Firma Sperry Rand Corporation danken wir für tatkräftige Unterstützung bei der Ausführung der numerischen Rechnungen.

### 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. — — — Theoret. chim. Acta (Berl.) **19**, 155 (1970).
4. Moore, C. E.: Atomic energy levels. Washington: Circular of the National Bureau of Standards 1949.
5. Clementi, E., Raimondi, D. L., Reinhardt, W. P.: J. chem. Physics **47**, 1300 (1967).
6. McKay, K. M.: Hydrogen compounds of the metallic elements, p. 116–125. London: E. and F. N. Spon 1966.
7. — Hydrogen compounds of the metallic elements, p. 7. London: E. and F. N. Spon 1966.
8. Handler, G. S., Joy, H. W.: Int. J. quant. Chemistry, Vol. III S. 529 (1970).
9. Arents, J., Allen, L. C.: J. chem. Physics **53**, 73 (1970).
10. Saalfeld, F. E., Svec, H. J.: Inorg. Chem. **2**, 46 (1963).
11. McKay, K. M.: Hydrogen compounds of the metallic elements. London: E. and F. N. Spon 1966.
12. Vedenyev, 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.

Dr. Lothar Papula und Wolfgang Strehl  
Institut und Zentrum für Theoretische Chemie  
der Universität Frankfurt am Main  
BRD-6000 Frankfurt am Main,  
Robert-Mayer-Str. 11  
Deutschland