

Statistische Modellrechnungen an den Molekülen CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 und PbH_4 nach der Einzentrenmethode

Karl Hensen, Manfred Achatz und Rolf Müller

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 4. August 1972

Statistical OCE-Calculations on the Molecules CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 and PbH_4

OCE-calculations are reported for ground state energies and bond distances of the hydrides CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 and PbH_4 . The statistical atom model (Gombás and Ladányi [1]) is connected with the noble gas model (Hartmann and Gliemann [2]). The results are in good agreement with known experimental values. Bond distance and ground state energy of PbH_4 are presented for the first time.

Mit einem Einzentren-Ansatz werden Bindungsabstände und Gesamtenergien der Moleküle CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 und PbH_4 berechnet. Die statistische Betrachtungsweise der Elektronen nach Gombás und Ladányi [1] wird mit der Edelgas-Modellvorstellung nach Hartmann und Gliemann [2] verknüpft. Die Ergebnisse liegen in guter Übereinstimmung mit den vorliegenden experimentellen Daten. Bindungsabstand und Gesamtenergie des Moleküls PbH_4 werden erstmals berechnet.

Einleitung

Methan und die analogen Hydride der 4. Hauptgruppe sind der Gegenstand vieler experimenteller und theoretischer Untersuchungen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, ein durchschaubares Modell zu entwickeln, das für *alle* oben angesprochenen Moleküle gute Aussagen über Bindungsabstand und Gesamtenergie liefert und dabei einen möglichst geringen Rechenaufwand erfordert.

Hartmann u. Gliemann [2] behandeln das CH_4 -Molekül als Pseudo-Neon Atom unter der zusätzlichen Vereinfachung, daß die Rumpfelektronen des Zentralatoms in die Rechnung nur insofern eingehen, als sie die Kernladung des Zentralatoms abschirmen. Hartmann u. Gliemann rechnen mit der um die Anzahl der Rumpfelektronen verminderten Kernladung.

Das gute Ergebnis für den Bindungsabstand, das sie mit diesem stark vereinfachten Ansatz für CH_4 erhalten, wird schon bei SiH_4 – wie zu erwarten – nicht mehr erreicht. Überträgt man diese Modellvorstellung auf die Berechnung des Gleichgewichtsabstandes im SiH_4 -Molekül, so ergibt sich für die Si—H-Bindung ein Wert von 5,113 at.E. [3] (exp. 2,787 at.E.); ein Zeichen dafür, daß die Verminderung der Kernladung um die Anzahl der Rumpfelektronen eine zu grobe Näherung darstellt.

Hartmann, Papula u. Strehl haben unter expliziter Berücksichtigung aller Rumpf- und Valenzelektronen das Edelgasmodell quantenmechanisch auf SiH_4 [4], GeH_4 [5] und später auch auf SnH_4 [6] ausgedehnt.

Selbst unter Verwendung einer minimalen Basis von Funktionen gelang es bisher nicht, das Molekül PbH_4 zu berechnen [7].

Die vorliegende Arbeit berichtet über Ergebnisse, die im Rahmen einer statistischen Behandlung von sowohl Rumpf- als auch Valenzelektronen erhalten werden. Dabei gelingt es u. a. erstmalig Aussagen über die Gesamtenergie des Moleküls PbH_4 im Grundzustand und die Länge der Pb—H-Bindung zu machen.

Modellvorstellung und Rechenmethode

Die Moleküle CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 und PbH_4 besitzen im Rahmen der Modellvorstellung Pseudo-Edelgas-Konfiguration. Die Valenzschale des jeweiligen Zentralatoms wird durch die Elektronen der H-Atome zur Edelgaskonfiguration aufgefüllt, die vier Protonen sind tetraedrisch um den Kern des Zentralatoms angeordnet. Für die rechnerische Behandlung wird ein statistisches Atommodell verwendet, in dem die Elektronen nach der Hauptquantenzahl gruppiert sind.

Dabei werden die zu den einzelnen Hauptquantenzahlen gehörenden Elektronen gesondert behandelt und die Orthogonalitätsbedingungen für die Elektronen mit Hilfe eines von Gombás [8] hergeleiteten mittleren Zusatzpotentials $G^{(n)}$ berücksichtigt.

$G^{(n)}$ ersetzt von statistischen Grundlagen ausgehend das Paulische Besetzungsverbot der vollbesetzten Elektronenzustände in der Form eines Abstoßungspotentials.

Die Energie der Elektronen der n -ten Schale setzt sich aus kinetischer und potentieller Energie zusammen. Austausch- und Korrelationswechselwirkung der Elektronen werden nicht berücksichtigt.

Die kinetische Energie zerfällt in 3 Teile:

- $E_k^{(n)}$, den radialen Anteil, der mit der Weizsäcker-Korrektur identisch ist,
- $E_\varphi^{(n)}$, den azimutalen Anteil,
- $E_g^{(n)}$, die aus dem Zusatzpotential $G^{(n)}$ resultierende Energie, die den Elektronen der n -ten Schale die kinetische Mindestenergie zuführt, die benötigt wird, um die Elektronen im Volumenelement $d\tau$ unterbringen zu können.

Die potentielle Energie zerfällt in 4 Teile:

- $E_{pk}^{(n)}$ die coulombsche elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Elektronen mit dem Zentralkern,
- $E_{pe}^{(n)}$ die coulombsche elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Elektronen mit den Elektronen der übrigen Schalen,
- $E_{pw}^{(n)}$ die coulombsche elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Elektronen mit den 4 Wasserstoffkernen,
- $E_e^{(n)}$ die gegenseitige elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Elektronen innerhalb der betrachteten Schale unter Ausschluß der elektrostatischen Selbstwechselwirkung durch Benutzung der Korrektur von Fermi u. Amaldi [9].

Die einzelnen Energiebeiträge der Elektronen der n -ten Schale lauten damit (vgl. Gombás [1]):

$$\begin{aligned}
 E_k^{(n)} &= \frac{1}{8} e^2 a_0 \cdot \int \frac{(\nabla \varrho_n)^2}{\varrho_n} d\tau, \\
 E_\varphi^{(n)} &= \sum_l \int n_l \cdot \frac{1}{2} \cdot e^2 a_0 \cdot \frac{l \cdot (l+1)}{r^2} \cdot \frac{\varrho_n}{N_n} d\tau, \\
 E_g^{(n)} &= -e \cdot \int G^{(n)} \varrho_n d\tau \\
 G^{(n)} &= \frac{1}{N_n} \cdot \sum_l n_l \cdot \left(-\frac{16\pi^4 r^4}{8(2l+1)^2} \cdot e a_0 \cdot \varrho_l^2 - \frac{1}{4} e a_0 \cdot \frac{1}{r^2} \right), \\
 E_{pk}^{(n)} &= -e^2 \cdot \int \frac{Z}{r} \cdot \varrho_n d\tau, \\
 E_{pe}^{(n)} &= e^2 \cdot \int \varrho_n \cdot \left(\sum_{n'=1}^{n-1} \int \frac{\varrho_{n'}(r')}{|r-r'|} d\tau' \right) d\tau, \\
 E_{pw}^{(n)} &= -4e^2 \cdot \int \frac{\varrho_n(r)}{|r-R|} d\tau, \\
 E_e^{(n)} &= \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{1}{N_n} \right) \cdot e^2 \cdot \int \frac{\varrho_n(r) \cdot \varrho_n(r')}{|r-r'|} d\tau \cdot d\tau'.
 \end{aligned}$$

Für die Dichteverteilungen der Elektronen in den einzelnen Schalen wird der kugelsymmetrische Ansatz

$$\varrho_n = A_n \cdot r^{2(n-1)} \cdot e^{-2\lambda_n r}$$

gewählt, mit A_n als Normierungskonstante, die sich aus der Bedingung

$$\begin{aligned}
 N_n &= \int \varrho_n d\tau \\
 \text{zu} \\
 A_n &= N_n \cdot \frac{(2\lambda_n)^{2n+1}}{4\pi \cdot (2n)!}
 \end{aligned}$$

ergibt.

Mit diesem Ansatz ergeben sich zur n -ten Schale folgende Beiträge zur Gesamtenergie:

$$\begin{aligned}
 E_k^{(n)} &= e^2 a_0 \cdot \frac{N_n}{2} \cdot \frac{1}{(2n-1)} \cdot \lambda_n^2; \\
 E_\varphi^{(n)} &= e^2 a_0 \cdot \left[\frac{1}{4n \cdot (2n-1)} \cdot \sum_l n_l \cdot l \cdot (l+1) \right] \cdot (2\lambda_n)^2; \\
 E_g^{(n)} &= e^2 a_0 \cdot \sum_{l=0}^{n-2} \sum_{n'=l+1}^{n-1} \sum_{n''=l+1}^{n-1} \frac{1}{2} \pi^2 n_l \cdot \frac{(2\lambda_{n'})^{2n'+1} \cdot (2\lambda_{n''})^{2n''+1} \cdot [2(n'+n''+n)]!}{(2n')! \cdot (2n'')! \cdot (2n)!} \\
 &\quad \cdot \frac{(2\lambda_n)^{2n+1}}{(2\lambda_{n'} + 2\lambda_{n''} + 2\lambda_n)^{2n'+2n''+2n+1}} + \frac{1}{4} e^2 a_0 \cdot \sum_{l=0}^{n-2} n_l \cdot \frac{(2\lambda_n)^2}{2n \cdot (2n-1)}; \\
 E_{pk}^{(n)} &= -e^2 \cdot \frac{N_n \cdot Z}{n} \cdot \lambda_n;
 \end{aligned}$$

$$E_{pe}^{(n)} = e^2 \cdot \frac{N_n}{2n} \cdot \left(\sum_{n'=1}^{n-1} N_{n'} \cdot 2\lambda_n - \sum_{n'=1}^{n-1} N_{n'} \frac{(2\lambda_n)^{2n+1}}{(2\lambda_n + 2\lambda_{n'})^{2n}} \right. \\ \left. - \sum_{n'=1}^{n-1} \sum_{v=1}^{2n'-1} N_{n'} \frac{(2n + 2n' - v - 1)! \cdot v}{(2n - 1)! \cdot 2n' \cdot (2n' - v)!} \cdot (2\lambda_{n'})^{2n'-v} \right. \\ \left. \cdot \frac{(2\lambda_n)^{2n+1}}{(2\lambda_n + 2\lambda_{n'})^{2n+2n'-v}} \right);$$

$$E_{pw}^{(n)} = -4e^2 \cdot \frac{N_n}{R} \cdot \left[1 - e^{-2\lambda_n R} \cdot \left(1 + \sum_{v=1}^{2n-1} \frac{2^{2n-v} \cdot v}{2n \cdot (2n-v) \cdot (2n-v-1)!} \cdot (\lambda_n R)^{2n-v} \right) \right]$$

$$E_e^{(n)} = \frac{1}{2} e^2 \cdot \frac{(N_n - 1) \cdot N_n}{2n} \cdot \left[\frac{2^{2n} - 1}{2^{2n}} - \sum_{v=1}^{2n-1} \frac{(4n-v-1)! \cdot v}{(2n)! \cdot (2n-v)! \cdot 2^{4n-v}} \right] \cdot 2\lambda_n.$$

Die Gesamtenergiefunktion des betrachteten Systems erhält man daraus in der Weise, daß man das Pseudo-Edelgasatom schalenweise aufbaut und dabei noch den aus der Coulombschen Wechselwirkung der 4 Protonen mit dem Kern des Zentralatoms sowie der Wechselwirkung der 4 Protonen untereinander resultierenden Energiebeitrag E_{pp} berücksichtigt.

Für diesen Beitrag ergibt sich bei tetraedrischer Anordnung der 4 Protonen um den Kern aus geometrischen Überlegungen der Wert:

$$E_{pp} = \frac{4}{R} \cdot \left(Z + \frac{3 \cdot \sqrt{6}}{8} \right).$$

Bezeichnet man mit n_μ die maximale in der angenommenen Edelgaskonfiguration auftretende Hauptquantenzahl, so enthält die Gesamtenergiefunktion als geometrischen Parameter den Gleichgewichtsbindungsabstand R und für jede besetzte Schale einen Variationsparameter λ_i .

$$E_{\text{ges}}(R, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{n_\mu}) = E_{pp} + \sum_{i=1}^{n_\mu} E_k^{(i)} + E_\phi^{(i)} + \dots + E_e^{(i)}.$$

Die Gesamtenergiefunktion des Moleküls wird dann mit Hilfe der Prozedur Direct Search [10] bezüglich der Parameter (Bindungsabstand R und Funktions-exponenten λ_i) minimisiert.

Ergebnisse und Diskussion

Die Endwerte der Minimierungen gehen aus Tab. 1 hervor.

Tabelle 1. Endwerte der Minimierungen in atomaren Einheiten

Molekül	E	R_0	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
CH ₄	– 38,426	2,123	5,719	1,255				
SiH ₄	– 285,806	2,907	14,059	4,720	1,281			
GeH ₄	– 2059,381	2,932	33,290	13,495	5,570	1,629		
SnH ₄	– 6030,742	3,306	52,776	22,759	11,489	5,161	1,762	
PbH ₄	– 19682,792	3,451	87,593	39,423	22,052	11,479	5,632	1,990

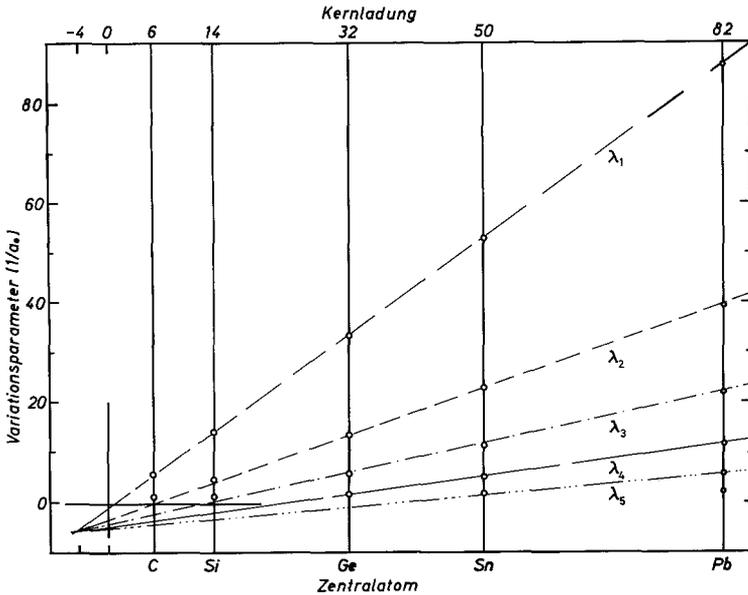


Fig. 1. Abhängigkeit der Variationsparameter λ_i von den Kernladungszahlen der Zentralatome

Es sei darauf hingewiesen, daß sowohl sämtliche Funktionsexponenten als auch der Bindungsabstand gleichzeitig minimisiert werden.

In Tab. 2 werden die Ergebnisse mit den bisher bekannten experimentellen und theoretischen Werten aus quantenmechanischen Rechnungen verglichen.

Den Rechnungen von Hartmann, Papula u. Strehl [2, 4–6] ist gemeinsam, daß sie alle nach der Pseudo-Edelgasnäherung durchgeführt werden und bisher die einzige in sich einheitliche Behandlung der Moleküle SiH_4 , GeH_4 und SnH_4 darstellen.

Für SnH_4 liefern sie die einzigen theoretischen Vergleichsmöglichkeiten überhaupt und zum Molekül GeH_4 sind zusätzlich nur noch von Stevenson und Lipscomb LCAO-MO-SCF-Rechnungen mit einem minimalen STO-Basissatz

Tabelle 2. Vergleich der Ergebnisse mit den bisher bekannten experimentellen und theoretischen Daten

	experimentell		theoretisch		R (at.E.)	E (at.E.)
	R (at.E.)	E (at.E.)	R (at.E.)	E (at.E.)		
CH_4	2,067 [11]	- 40,51 [11]	2,187 [2]	- 6,642 [2] ^a	2,123	- 38,426
SiH_4	2,787 [12]	- 292,141 [12]	2,899 [4]	- 289,527 [4]	2,907	- 285,806
GeH_4	2,91 [13]		3,004 [5]	- 2069,885 [5]	2,932	- 5059,381
SnH_4	3,215 [14]		3,385 [6]	- 6012,924 [6]	3,306	- 6030,743
PbH_4					3,451	- 19682,792

^a Die Energie wird in diesem Fall nach dem 8-Elektronenmodell berechnet.

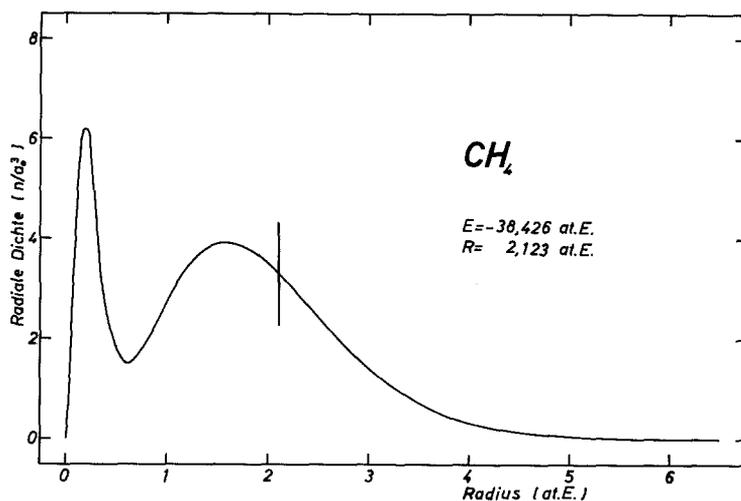


Fig. 2. Die gesamte radiale Elektronendichte des CH_4 -Moleküls. Der senkrechte Strich markiert den Abstand R der vier H-Atome vom C-Atom

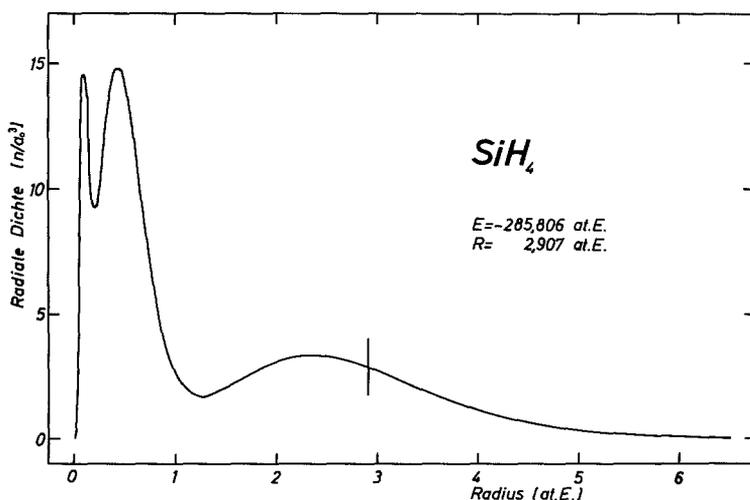


Fig. 3. Die gesamte radiale Elektronendichte des SiH_4 -Moleküls. Der senkrechte Strich markiert den Abstand R der vier H-Atome vom Si-Atom

bekannt [15]. Zu den kleineren Molekülen SiH_4 und CH_4 finden sich ausführliche Literaturzitate bei Papula [4] und Grein [16].

Der Tab. 2 ist zu entnehmen, daß sich mit der einfachen statistischen Behandlungsweise der Moleküle bereits für CH_4 sehr brauchbare Werte für Bindungsabstand und Gesamtenergie ergeben.

Bei den Molekülen GeH_4 und SnH_4 werden die bisher bekannten Bindungsabstände besser approximiert als durch die quantenmechanischen Rechnungen von Hartmann, Papula und Strehl.

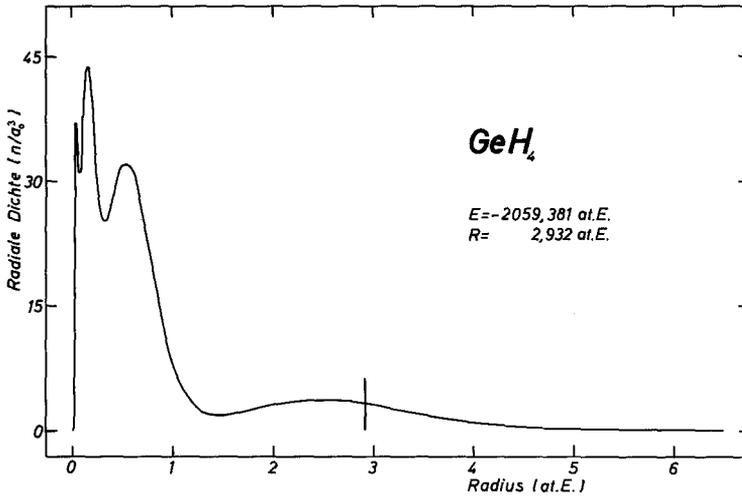


Fig. 4. Die gesamte radiale Elektronendichte des GeH_4 -Moleküls. Der senkrechte Strich markiert den Abstand R der vier H-Atome vom Ge-Atom

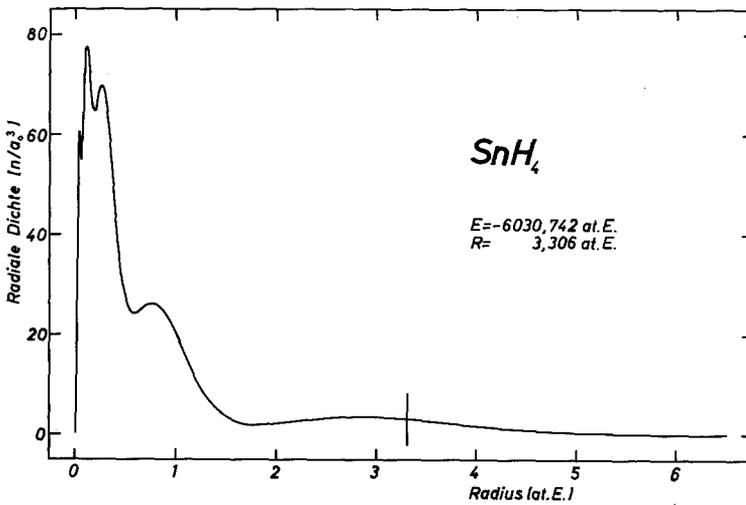


Fig. 5. Die gesamte radiale Elektronendichte des SnH_4 -Moleküls. Der senkrechte Strich markiert den Abstand R der vier H-Atome vom Sn-Atom

In Fig. 1 sind die Endwerte der Parameter λ_i der Minimierung als Funktion der Kernladung aufgetragen.

Nach erfolgter Minimierung der Energie der Moleküle CH_4 und SiH_4 extrapolieren wir linear¹ aus einer ersten graphischen Darstellung die Startwerte für das Molekül GeH_4 , und nach dessen Berechnung die Startwerte für SnH_4 , danach für PbH_4 . Die Rechenzeit auf der Maschine TR 440 liegt bei gleich-

¹ Man vgl. hierzu die Abhängigkeit des Exponentialausdruckes von der Kernladungszahl bei den nach den Slaterschen Regeln zu erhaltenden Funktionen [17].

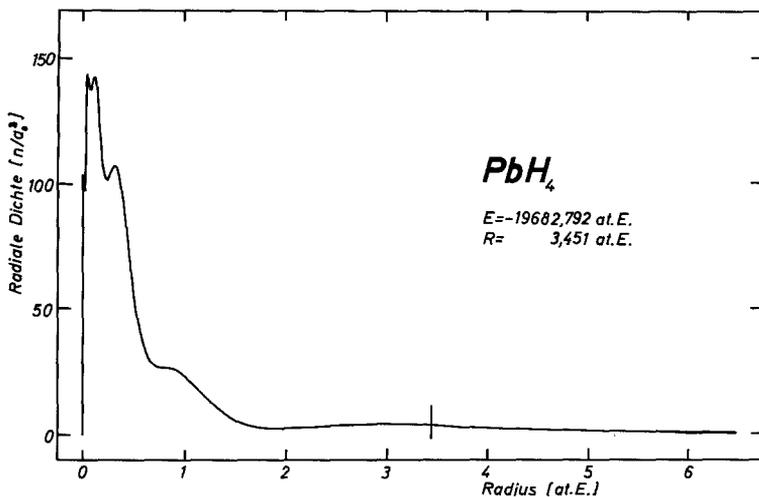


Fig. 6. Die gesamte radiale Elektronendichte des PbH_4 -Moleküls. Der senkrechte Strich markiert den Abstand R der vier H-Atome vom Pb-Atom

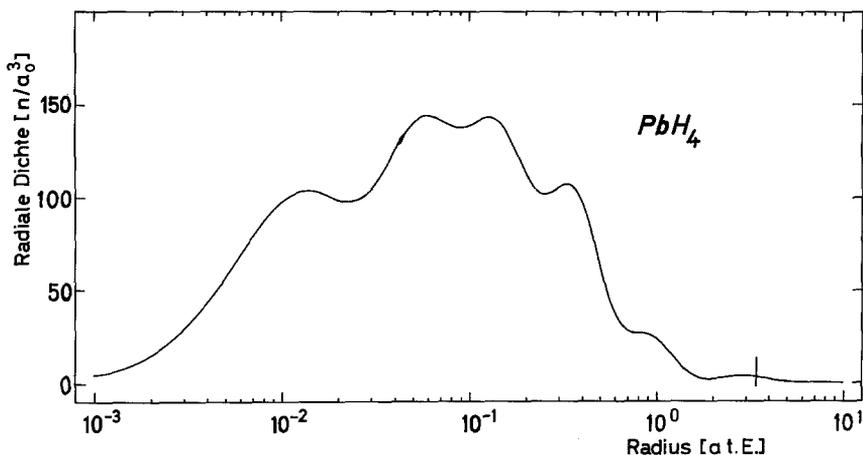


Fig. 7. Die gesamte radiale Elektronendichte des PbH_4 -Moleküls in halblogarithmischer Darstellung. Der senkrechte Strich markiert den Abstand R der vier H-Atome vom Pb-Atom

zeitiger Minimierung aller Parameter eines Moleküls, sogar bei PbH_4 , noch unter einer Minute.

Es zeigt sich nach der Berechnung der Moleküle CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 und PbH_4 , daß jeweils sich entsprechende Parameter λ_i nahezu auf einer Geraden liegen (Fig. 1).

Diese graphische Darstellung werten wir zusammen mit den erfolgreichen Rechnungen der Moleküle CH_4 bis SnH_4 als Indiz für die Richtigkeit von Bindungsabstand und Gesamtenergie bei PbH_4 . Zusätzlich wird der Virialsatz für

Atome nachgeprüft; für das Verhältnis $-\frac{2E_{\text{kin}}}{E_{\text{pot}}}$ ergibt sich bei PbH_4 der Wert 1,0000.

Die radialen Dichteverläufe sind in Fig. 2–6 dargestellt. Für PbH_4 wird zur besseren Übersichtlichkeit der Radius in einer zusätzlichen Abbildung (Fig. 7) halblogarithmisch aufgetragen.

Wir danken der DFG für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

1. Gombás, P., Ladányi, K.: *Acta physica Acad. Sci. hung.* **5**, 313 (1955).
2. Hartmann, H., Gliemann, G.: *Z. physik. Chem. (N. F.)* **15**, 108 (1958).
3. Eigene Rechnung.
4. Hartmann, H., Papula, L., Strehl, W.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **17**, 131 (1970).
5. Hartmann, H., Papula, L., Strehl, W.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **19**, 155 (1970).
6. Hartmann, H., Papula, L., Strehl, W.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **21**, 69 (1971).
7. Papula, L.: Private Mitteilung.
8. Gombás, P.: *Acta physica Acad. Sci. hung.* **1**, 285 (1951).
9. Fermi, E., Amaldi, E.: *Mem. Acc. Italia* **6**, 117 (1934); man vergleiche weiter: Gombás, P.: *Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendung*, S. 65. Wien: Springer 1949.
10. Kaupe, A. F., Jr.: *Comm. ACM* **6**, 313 (1963); as revised by: Bell, M., Pike, M. C.: *Comm. ACM* **9**, 684 (1966).
11. Bishop, D. M.: *Mol. Physics* **6**, 305 (1963).
12. Moccia, R.: *J. chem. Physics* **40**, 2175 (1964).
13. Tindal, Straley, Nielsen: *Proc. nat. Acad. Sci. USA* **27**, 208 (1941).
14. McKay, K. M.: *Hydrogen compounds of metallic elements*, p. 7. London: E. and F. N. Spon 1966.
15. Stevenson, P. E., Lipscomb, W. N.: *J. chem. Physics* **52**, 5343 (1970).
16. Grein, F.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **1**, 52 (1962).
17. Eyring, Walter, Kimball: *Quantum chemistry*, p. 162. New York: Wiley 1965.

Prof. Dr. Karl Hensen
 Institut für Physikalische Chemie
 der Universität Frankfurt a. Main
 D-6000 Frankfurt am Main
 Robert-Mayer-Straße 11
 Bundesrepublik Deutschland