

# Gemischt quantenmechanisch-statistische Modellrechnungen nach der Einzentrenmethode an Wasserstoffverbindungen tetraedrischer Symmetrie von Elementen der III., IV. und V. Hauptgruppe\*

Karl Hensen, Manfred Achatz\*\*, Rolf Müller und Ulrich Tröbs  
Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 21. März 1974

## *Mixed Quantum Mechanical-Statistical Model Calculations Applying the One Center Method on Hydrogen Compounds of Tetrahedral Symmetry with Third, Fourth, and Fifth Group Elements*

Using a one-center-method, treating the inner shells statistically, the valence-shell, however, by quantum mechanics, the equilibrium internuclear distances and total molecular energies have been computed for  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{SnH}_4$ ,  $\text{PbH}_4$ ,  $\text{BH}_4^-$ ,  $\text{AlH}_4^-$ ,  $\text{GaH}_4^-$ ,  $\text{InH}_4^-$ ,  $\text{TlH}_4^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PH}_4^+$ ,  $\text{AsH}_4^+$ ,  $\text{SbH}_4^+$ , and  $\text{BiH}_4^+$ . The results are in good agreement with experimental data as well as with theoretical values.

*Key words:* Model calculations, mixed quantum mechanical-statistical ~ – Hydrides of third, fourth, and fifth group elements

### Einleitung

Den experimentell arbeitenden Chemiker interessieren insbesondere theoretische Arbeiten, die sich mit dem Gang chemischer und physikalischer Eigenschaften innerhalb einer Reihe homologer Verbindungen auseinandersetzen.

Will man speziell die Änderung solcher Eigenschaften homologer Verbindungen innerhalb einer Gruppe des Periodensystems untersuchen, so ist es zunächst erforderlich, ein Modell zu entwickeln, das selbst eine theoretische Behandlung der elektronenreicheren Moleküle am Ende der Gruppe noch unter einem angemessenen Aufwand an Rechenzeit ermöglicht. Dies ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Alle Elemente einer Gruppe des Periodensystems besitzen die gleiche Anzahl von Valenzelektronen, welche erfahrungsgemäß das chemische Verhalten im wesentlichen bestimmen.

Es ist deshalb sinnvoll, der rechnerischen Behandlung der Valenzelektronen gegenüber den Rumpfelektronen im Rahmen einer Modellvorstellung eine größere Bedeutung beizumessen. Durch eine mehr pauschale Berücksichtigung der inneren

\* Herrn Prof. Dr. Hermann Hartmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

\*\* Diese Arbeit enthält die wesentlichen Teile der Dissertation von M. Achatz, Frankfurt am Main 1973.

Elektronen sollte es gelingen, den mathematischen Aufwand für die Berechnung erheblich zu reduzieren, ohne gleichzeitig einen beträchtlichen Genauigkeitsverlust hinnehmen zu müssen.

Dies läßt sich durch eine sowohl von Gombás [1, 2] als auch von Hellmann [3] für Atome vorgeschlagene Methode der „kombinierten Näherung“ erreichen.

In der vorliegenden Arbeit wird erstmals unter Erweiterung der grundlegenden Edelgas-Modellvorstellung von Hartmann [4] der Versuch unternommen, die Gesamtheit der Valenzelektronen weiterhin nach der quantenmechanischen Methode zu erfassen, zur Beschreibung der Rumpfelektronen dagegen einen statistischen Ansatz zu verwenden.

Diese gemischt-quantenmechanisch-statistische Beschreibungsweise wird in der vorliegenden Arbeit auf Moleküle bzw. Molekülionen des Typs  $XH_4^-$ ,  $YH_4$  und  $ZH_4^+$  angewendet; Y steht dabei für ein beliebiges Element aus der vierten Hauptgruppe des Periodensystems, während die Buchstaben X bzw. Z Element der dritten resp. fünften Hauptgruppe symbolisieren. Für jede dieser Wasserstoffverbindungen werden Gesamtenergie, Bindungsabstand sowie die radiale Dichteverteilung sowohl der Rumpf- als auch der Valenzelektronen berechnet.

### Modellvorstellung

Die hier untersuchten Molekülprobleme tetraedrischer Symmetrie sind aufgrund der Tatsache, daß der Kern des jeweiligen Zentralatoms im Schwerpunkt der ihn umgebenden Protonen liegt, für ein Rechenkonzept auf der Basis von Ein-Zentrum-Wellenfunktionen besonders geeignet.

Verwendet man das auf Hartmann zurückgehende Edelgasmodell [4], so lassen sich die betrachteten molekularen Probleme auf Mehrelektronenprobleme atomarer Natur zurückführen.

Die Moleküle des Typs  $YH_4$  bzw. die Molekülionen  $XH_4^-$  und  $ZH_4^+$  werden hierbei als Pseudo-Edelgas-Atome betrachtet. Die Elektronen, die von den vier Wasserstoffatomen in das Molekül eingebracht werden, sollen dem jeweiligen Zentralatom zugeteilt werden und dessen Valenzschale zum Oktett auffüllen.

Die vier Protonen sind als „Liganden“ tetraedrisch um den Kern des Zentralatoms angeordnet.

Eine *explizite* Berücksichtigung aller Elektronen derartiger Mehrelektronensysteme nach der quantenmechanischen Methode erfordert aufwendige Rechnungen.

Von *entscheidender* Bedeutung bezüglich einer angestrebten Verringerung des nötigen mathematischen Aufwands ist deshalb der folgende Gedanke: Den Berechnungen soll eine gemischt-quantenmechanisch-statistische Beschreibungsweise für Atome nach Gombás [5] zu Grunde gelegt werden.

Dazu wird die Gesamtheit der Elektronen des jeweils vorliegenden Problems in zwei Gruppen aufgeteilt: die Gruppe der Rumpf- und die Gruppe der Valenzelektronen. Während die Gesamtheit der Rumpfelektronen, und damit die Verteilung derselben um den Kern des Zentralatoms, durch ein in der Handhabung einfaches statistisches Modell [6] berücksichtigt wird, erfaßt man die Valenzelektronen weiterhin durch den Formalismus der Quantenmechanik.

Die Elektronenhülle des Pseudo-Edelgasatoms wird schalenweise aufgebaut, entsprechend der „Zugehörigkeit“ der Elektronen zu verschiedenen Hauptquantenzahlen, bei der Berechnung der Wechselwirkungsenergie einzelner Schalen untereinander wird die Pseudopotentialmethode verwandt.

Zur Durchführung der Rechnungen finden Einzentrum-Funktionsansätze des Slaterschen Typs Verwendung; diese Funktionen führen häufig zu mit dem Experiment besser übereinstimmenden Resultaten als Ansätze mit wasserstoffähnlichen Radialanteilen [7].

Da die Valenzschale der betrachteten Pseudo-Edelgase abgeschlossen ist und die Zustandsfunktion keine Parameter enthält, welche deren Polarisation ermöglichen, ergeben sich für die Moleküle bzw. Molekülonen Elektronendichteverteilungen von *sphärischer* Symmetrie.

Um den Rechenaufwand zur Bestimmung von Gesamtenergie, Bindungsabstand sowie radialer Dichteverteilung der Elektronen genannter Hydride bewußt niedrig zu halten, soll im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen jeweils nur ein einziger Variationsparameter für jede Schale des Moleküls verwendet werden – der Abstand Zentralkern-Proton ( $R$ ) geht als zusätzlicher geometrischer Parameter über den Hamiltonoperator in die Rechnung ein.

### Rechenmethode

Ausgangspunkt der Betrachtung ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung für die Valenzelektronen des Edelgas-Modells, welche im Gegensatz zur Arbeit von Hartmann u. Gliemann [8] (8-Elektronen-Modell) die abgeschlossenen Schalen des Rumpfes dadurch berücksichtigt, daß sie statt einer um die Anzahl der Rumpfelektronen verringerten Kernladungszahl die vollständige Kernladung  $Z$  des Zentralatoms, sowie zur Berücksichtigung der besetzten Zustände des Edelgasrumpfes das modifizierte Potential  $\Phi_{n_\mu}^1$  enthält.

Werden in oben genannter Arbeit [8] die Rumpfelektronen gänzlich in den punktförmig gedachten Kern einbezogen und führen dabei zu einer zu groben „Abschirmung“ der Kernladung, so trägt man in vorliegender Arbeit der räumlichen Verteilung der Rumpfelektronen durch einen statistischen Ansatz Rechnung, wodurch mit Sicherheit eine bessere Beschreibung der Moleküle zu erwarten ist.

Das modifizierte Potential  $\Phi_{n_\mu}$  setzt sich zusammen:

1. aus dem aus der räumlichen Ladungsverteilung sämtlicher Schalen des Rumpfes resultierenden elektrostatischen Potential

$$V_{n_\mu} = \sum_{n'=1}^{n_\mu-1} V^{(n')}, \quad (1)$$

2. aus dem mittleren Zusatzpotential  $G^{(n_\mu)}$ , welches schon in einer vorangegangenen Arbeit [6] näher erläutert wurde.

$$\Phi_{n_\mu} = V_{n_\mu} + G^{(n_\mu)}. \quad (2)$$

<sup>1</sup> Mit  $n_\mu$  wird die Hauptquantenzahl der höchsten besetzten Schale des dem betrachteten Molekül entsprechenden Edelgasatoms bezeichnet.

Durch die Einführung dieses modifizierten Potentials schließt man die Besetzung von Rumpfelektronenzuständen durch Valenzelektronen aus, d. h., die Eigenfunktionen der Valenzelektronen haben jetzt keinerlei Orthogonalitätsbedingung bezüglich tiefer liegender Rumpfelektronenzustände zu genügen. Damit läßt sich die Schrödinger-Gleichung wie folgt schreiben

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^8 \Delta_i \Psi + \left[ E + \sum_{i=1}^8 \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^8 e\Phi_{n_\mu}(r_i) - \sum_{i,j>i}^8 \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^8 \sum_{k=1}^4 \frac{e^2}{r_{ik}} - \sum_{k=1}^4 \frac{Ze^2}{R_k} - \sum_{k,l>k}^4 \frac{e^2}{Q_{kl}} \right] \Psi = 0. \quad (3)$$

Bei der vorgenommenen Indizierung beziehen sich  $i$  und  $j$  nur auf die Valenzelektronen,  $k$  und  $l$  auf die Kerne.  $R_k$  und  $Q_{kl}$  geben demzufolge den Abstand des Protons  $k$  vom Zentralkern, bzw. den Abstand des Protons  $k$  vom Proton  $l$  an;  $e$  kommt die Bedeutung einer positiven Elementarladung zu.

Der Erwartungswert der Energie errechnet sich unter Verwendung eines Satzes orthonormierter Funktionen nach der Beziehung

$$E = \int \dots \int \Psi^* \underline{H} \Psi d\tau_1 \dots d\tau_8. \quad (4)$$

Für die  $\Psi$ -Funktion, welche die Gesamtheit der 8 Valenzelektronen innerhalb der  $n_\mu$ -ten Schale eines Zentralproblems beschreiben soll, läßt sich eine Slaterdeterminante ansetzen:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{8!}} \cdot |\varphi_1(1) \alpha(1) \cdot \varphi_1(2) \beta(2) \dots \varphi_4(8) \beta(8)|, \quad (5)$$

die man aus einem Satz von je zwei, den  $n_\mu s$ -,  $n_\mu p_0$ -,  $n_\mu p_+$ - und  $n_\mu p_-$ -Funktionen entsprechenden, orthonormierten Einelektronenortsfunktionen aufbaut.

Für die Einelektronenortsfunktionen werden die folgenden Ansätze gewählt:

$$\begin{aligned} \varphi(n_\mu s) &= K_1 \cdot r^{n_\mu-1} \cdot e^{-\lambda_{n_\mu} r}, \\ \varphi(n_\mu p_0) &= K_2 \cdot r^{n_\mu-1} \cdot e^{-\lambda_{n_\mu} r} \cdot \cos \vartheta, \\ \varphi(n_\mu p_+) &= K_3 \cdot r^{n_\mu-1} \cdot e^{-\lambda_{n_\mu} r} \cdot \sin \vartheta \cdot \exp(i\phi), \\ \varphi(n_\mu p_-) &= K_4 \cdot r^{n_\mu-1} \cdot e^{-\lambda_{n_\mu} r} \cdot \sin \vartheta \cdot \exp(-i\phi). \end{aligned} \quad (6)$$

Die Gesamtenergiefunktion setzt sich additiv aus den auf statistischem Wege für die Schalen des Molekülrumpfes und aus dem aus der quantenmechanischen Beschreibungsweise der Valenzelektronen ermittelten Energiebeitrag zusammen.

Der Energiebeitrag des nach der statistischen Methode erfaßten Rumpfes läßt sich durch Aufsummieren der Energieanteile der Schalen 1 bis einschließlich  $n_\mu - 1$  angeben zu

$$\begin{aligned} E_{\text{stat}}(R, \lambda_1, \dots, \lambda_{n_\mu-1}) &= \sum_{i=1}^{n_\mu-1} [E_k^{(i)}(\lambda_i) + E_\varphi^{(i)}(\lambda_i) + E_g^{(i)}(\lambda_1, \dots, \lambda_i) + E_{pk}^{(i)}(\lambda_i) \\ &\quad + E_{pE}^{(i)}(\lambda_1, \dots, \lambda_i) + E_{pW}^{(i)}(R, \lambda_i) + E_{ee}^{(i)}(\lambda_i)]. \end{aligned} \quad (7)$$

Die Energiebeiträge haben die gleiche Bedeutung wie in der vorangegangenen Arbeit [6]:

1. *Beiträge zur kinetischen Energie.*

$E_k^{(i)}$ : radialer Anteil der kinetischen Energie. (Dieser Anteil ist mit der Weizsäckerkorrektur identisch.)

$E_\phi^{(i)}$ : azimuthaler Anteil der kinetischen Energie.

$E_g^{(i)}$ : aus dem mittleren Zusatzpotential  $G^{(i)}$  resultierende Energie; sie führt den Elektronen der  $i$ -ten Schale die kinetische Mindestenergie zu, um diese in noch unbesetzten Zellen des Phasenraumes unterbringen zu können.

2. *Beiträge zur potentiellen Energie.*

$E_{pK}^{(i)}$ : Coulomb-Energie der Elektronen im Feld des Zentralkerns.

$E_{pE}^{(i)}$ : Coulomb-Energie der Elektronen im Feld näher am Kern liegender Elektronenschalen.

$E_{pW}^{(i)}$ : Coulomb-Energie der Elektronen im Feld der vier Protonen.

$E_{ee}^{(i)}$ : elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Elektronen innerhalb der betrachteten Schale – unter Ausschluß der elektrostatischen Selbstwechselwirkung durch Benutzung des Korrekturfaktors  $(1 - 1/N_n)$  von Fermi u. Amaldi [16].

Für die Dichteverteilung der Elektronen in den einzelnen Schalen des Rumpfes wird der kugelsymmetrische Ansatz

$$\rho_i = A_i \cdot r^{2(i-1)} \cdot \exp(-2\lambda_i r) \quad (8)$$

beibehalten.

Die Gesamtenergiefunktion jedes der in der vorliegenden Arbeit behandelten Moleküle bzw. Molekülonen enthält einen die Bindungslänge Zentralkern-Proton charakterisierenden geometrischen Parameter  $R$ , sowie für jede Schale des ihm modellmäßig entsprechenden Edelgasatoms einen einzigen Variationsparameter  $\lambda_i$ . Nicht interpretierbare Parameter und „Stellschraubenparameter“ werden in den Rechnungen nicht verwendet.

Die Energiefunktion ist somit nur eine Funktion physikalisch anschaulicher Variabler. Sie wird mit Hilfe der Prozedur Direct Search [9] bezüglich der Parameter (Bindungsabstand  $R$  und Funktionsexponenten  $\lambda_i$ ) minimisiert.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Die Moleküle des Typs $YH_4$ mit $Y = C, Si, Ge, Sn, Pb$

Die Endwerte der Minimierung gehen aus Tab. 1 hervor.

In Tab. 2 werden die Ergebnisse mit den bisher bekannten experimentellen Daten sowie Resultaten der vorangegangenen Arbeit [6] verglichen; letztere

Tabelle 1. Endwerte der Minimierung in atomaren Einheiten

	$-E$	$R$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$	$\lambda_5$	$\lambda_6$
$CH_4$	39,322	1,994	5,688	1,336				
$SiH_4$	286,493	2,768	14,054	4,698	1,346			
$GeH_4$	2060,096	2,778	33,294	13,494	5,566	1,718		
$SnH_4$	6031,396	3,168	52,768	22,760	11,488	5,152	1,848	
$PbH_4$	19646,325	3,518	87,586	39,410	22,026	11,416	4,966	1,954

Tabelle 2. Vergleich der Ergebnisse mit experimentellen Daten sowie Resultaten der vorangegangenen Arbeit [6]

Experiment	Rechnung		vorl. Arbeit			
	<i>R</i> (at.E.)	$-E$ (at.E.)	<i>R</i> (at.E.)	$-E$ (at.E.)		
CH <sub>4</sub>	2,067 [10]	40,51 [10]	2,123	38,426	1,994	39,322
SiH <sub>4</sub>	2,787 [11]	292,141 [11]	2,907	285,806	2,768	286,493
GeH <sub>4</sub>	2,882 [12]	—	2,932	2059,381	2,778	2060,096
SnH <sub>4</sub>	3,215 [13]	—	3,306	6030,742	3,168	6031,396
PbH <sub>4</sub>	—	—	3,668 <sup>a</sup>	19 645,722 <sup>a</sup>	3,518	19 646,325

<sup>a</sup> In den Rechnungen zum Plumban wurde ein kleiner Rechenfehler beseitigt.

Wie aus der Gegenüberstellung hervorgeht, stimmen die Ergebnisse, die man unter Verwendung der in dieser Arbeit vorgeschlagenen gemischt-quantenmechanisch-statistischen Rechenmethode erhält, sehr gut mit den bis heute bekannten Resultaten experimenteller Untersuchungen überein. Alle rechnerisch ermittelten Bindungslängen liegen um wenige Prozent unter den gemessenen Werten.

wurden durch den rein statistischen Ansatz zur Beschreibung sämtlicher Elektronen gewonnen.

Setzt man die ermittelten Größen  $\lambda_i$  in die Dichtefunktionen  $\varrho_i$  der einzelnen Elektronenschalen ein, so läßt sich die gesamte radiale Elektronendichteverteilung jedes Moleküls berechnen nach

$$D(r) = 4\pi r^2 \cdot \left[ \sum_{i=1}^{n_{\mu}-1} \varrho_i + (\varphi_1 \varphi_1^* + \dots + \varphi_8 \varphi_8^*) \right]. \quad (9)$$

Diese werden in den Figs. 1–5 wiedergegeben.

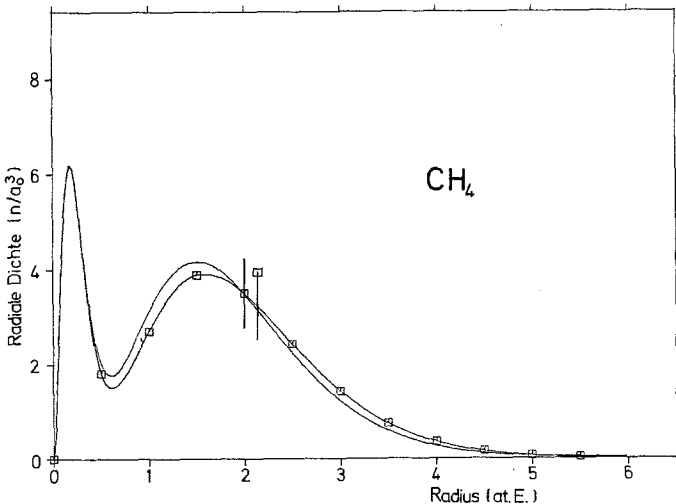


Fig. 1. Die gesamte radiale Elektronendichte des CH<sub>4</sub>-Moleküls. Der senkrechte Strich markiert den Abstand *R* der vier H-Atome vom C-Atom. Die durch Quadrate gekennzeichnete Kurve gibt das Ergebnis der rein statistischen Berechnung wieder

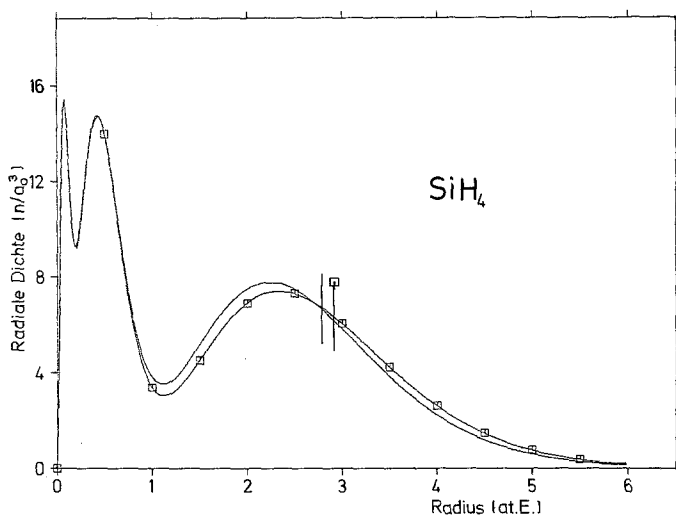


Fig. 2. Die gesamte radiale Elektronendichte des  $\text{SiH}_4$ -Moleküls. Der senkrechte Strich markiert den Abstand  $R$  der vier H-Atome vom Si-Atom. Die durch Quadrate gekennzeichnete Kurve gibt das Ergebnis der rein statistischen Berechnung wieder

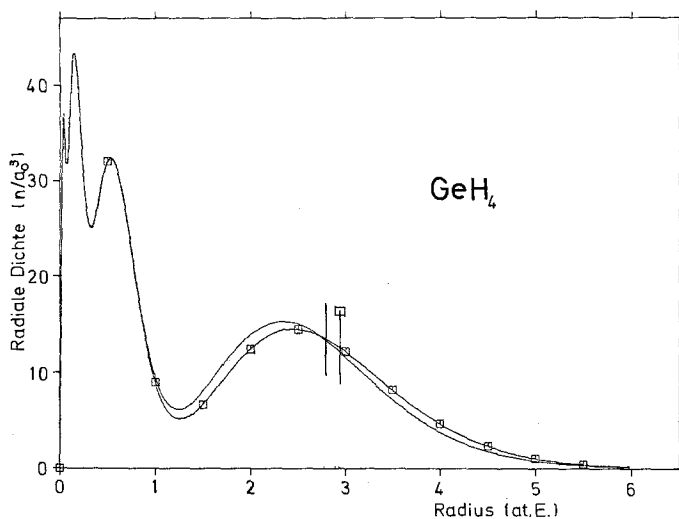


Fig. 3. Die gesamte radiale Elektronendichte des  $\text{GeH}_4$ -Moleküls. Der senkrechte Strich markiert den Abstand  $R$  der vier H-Atome vom Ge-Atom. Die durch Quadrate gekennzeichnete Kurve gibt das Ergebnis der rein statistischen Berechnung wieder

Der Gleichgewichtsbindungsabstand  $R$  im Molekül ist jeweils durch einen senkrechten Strich markiert.

Die durch Quadrate gekennzeichneten Kurven geben die Ergebnisse der rein statistischen Berechnungen wieder. In diesem Fall ergibt sich  $D(r)$  zu

$$D(r) = 4\pi r^2 \cdot \sum_{i=1}^{n_{\mu}} \varrho_i. \quad (10)$$

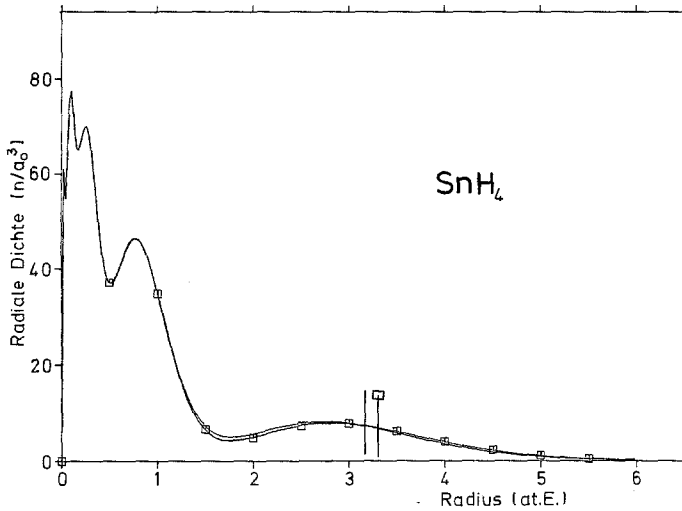


Fig. 4. Die gesamte radiale Elektronendichte des  $\text{SnH}_4$ -Moleküls. Der senkrechte Strich markiert den Abstand  $R$  der vier H-Atome vom Sn-Atom. Die durch Quadrate gekennzeichnete Kurve gibt das Ergebnis der rein statistischen Berechnung wieder

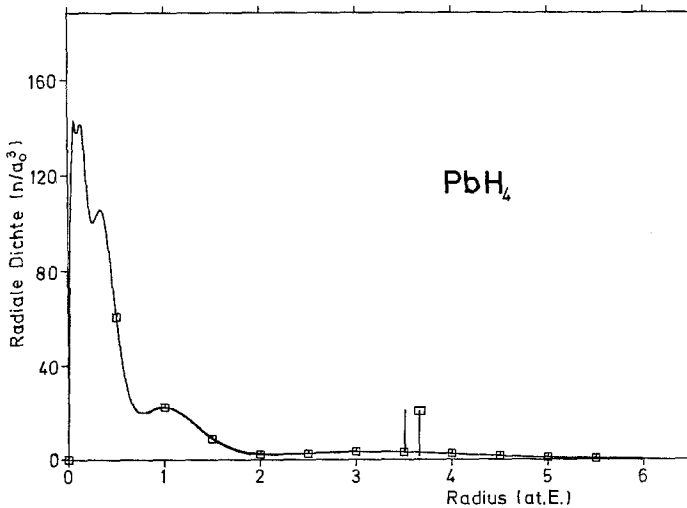


Fig. 5. Die gesamte radiale Elektronendichte des  $\text{PbH}_4$ -Moleküls. Der senkrechte Strich markiert den Abstand  $R$  der vier H-Atome vom Pb-Atom. Die durch Quadrate gekennzeichnete Kurve gibt das Ergebnis der rein statistischen Berechnung wieder

Wie schon aus Tab. 2 deutlich hervorgeht, fallen die nach rein statistischer Rechnung erhaltenen Daten für die Bindungslängen generell zu groß aus, während die Rechnung unter Verbindung der statistischen mit der quantenmechanischen Betrachtungsweise generell zu kleine Kernabstände liefert.

Dieses Verhalten ist durch die Vernachlässigung der Elektronenaustausch-terme bei der statistischen Betrachtungsweise zu verstehen. Während die Cou-



lombenergie für die Elektronen innerhalb einer herausgegriffenen Schale abstoßende Wirkung besitzt, trägt die Berücksichtigung des Elektronenaustausches zur Kontraktion der Elektronendichte innerhalb der Schale bei. Interessant ist, daß sowohl die rein statistische als auch die gemischt-quantenmechanisch-statistische Rechnung praktisch zum gleichen Ergebnis bezüglich der Verteilung der Rumpfelektronen um den Zentralkern führen.

Durch die Berücksichtigung des Austauschterms in der Energiebetrachtung der Valenzelektronen (vorliegende Arbeit) wird die radiale Dichte der äußersten Schale beeinflusst; die Außenelektronen „rücken“ näher an den Zentralkern und führen zu den festgestellten Abweichungen der Gleichgewichtsbindungsabstände von den nach der rein statistischen Methode ermittelten. Man vergleiche hierzu die Figs. 1–5.

Die experimentell bestimmte Gesamtenergie der einzelnen neutralen Moleküle wird als Folge der präziseren Energiebetrachtung für die Valenzelektronen anhand des gemischt-quantenmechanisch-statistischen Modells besser approximiert.

## 2. Die Molekülionen des Typs $XH_4^-$ und $ZH_4^+$ mit $X = B, Al, Ga, In, Tl$ und $Z = N, P, As, Sb, Bi$

Mit Hilfe derselben Methode ließen sich ebenso leicht entsprechende Daten für die Bindungsverhältnisse in den oben genannten Molekülionen gewinnen. Gesamtenergie und Kernabstand für das Molekülion  $BH_4^-$  ( $NH_4^+$ ) erhält man zum Beispiel durch eine erneute Minimierung der Energiefunktion des  $CH_4$ -Moleküls bezüglich sämtlicher Parameter, nachdem man die Kernladungszahl  $Z$  des Zentralatoms Kohlenstoff durch die um eine Einheit kleinere (größere) Kernladungszahl des Bor- (Stickstoff-) Atoms ersetzt hat. Für die übrigen Molekülionen verfährt man unter Verwendung der bereits bekannten Energiefunktionen für die neutralen Moleküle  $SiH_4$ ,  $GeH_4$ ,  $SnH_4$  und  $PbH_4$  analog.

Wir nehmen für sämtliche hier untersuchten Ionen an, daß sie  $T_d$ -Symmetrie besitzen.

Die Endwerte der Minimierung gehen aus den Tab. 3 und 4 hervor.

Für diese molekularen Gebilde sind sowohl experimentell ermittelte Vergleichswerte als auch Rechnungen anderer Autoren in noch weit geringerem Umfang bekannt als für die im Abschnitt 1 diskutierten neutralen Moleküle.

Tabelle 3. Endwerte der Rechnungen zu den Molekülionen des Typs  $XH_4^-$  mit  $X = B, Al, Ga, In, Tl$  (in at.E.). Für  $BH_4^-$  und  $AlH_4^-$  sind experimentelle Daten bekannt und in der Tabelle aufgeführt

	$-E$	$R$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$	$\lambda_5$	$\lambda_6$
$BH_4^-$	26,060	2,240	4,688	1,030				
exp:	27,205 [14]	2,37 [15]						
		2,36 [16]						
$AlH_4^-$	239,634	2,994	13,000	4,232	1,102			
exp.:	–	3,14 [15]						
$GaH_4^-$	1907,398	2,994	32,210	12,986	5,246	1,440		
$InH_4^-$	5744,841	3,332	51,688	22,240	11,153	4,912	1,592	
$TlH_4^-$	19075,536	3,699	86,495	38,882	21,682	11,168	4,737	1,700

Tabelle 4. Endwerte der Rechnungen zu den Molekülonen des Typs  $ZH_4^+$  mit  $Z = N, P, As, Sb, Bi$  (in at.E.). Für  $NH_4^+$  und  $PH_4^+$  sind experimentelle Daten bekannt und in der Tabelle aufgeführt

	$-E$ (at.E.)	$R$ (at.E.)	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_4$	$\lambda_5$	$\lambda_6$
$NH_4^+$	55,703	1,860	6,688	1,664				
exp.:	56,842 [14]	1,96 [17]						
$PH_4^+$	337,989	2,655	15,113	5,170	1,594			
exp.:	—	2,68 [18]						
$AsH_4^+$	2219,402	2,698	34,368	14,001	5,883	1,982		
$SbH_4^+$	6325,737	3,088	53,864	23,280	11,826	5,398	2,088	
$BiH_4^+$	20226,769	3,432	88,672	39,928	22,368	11,672	5,192	2,192

Wie schon bei der Besprechung der Resultate für  $CH_4, SiH_4, \dots$  festgestellt wurde, liegen auch für die hier untersuchten Molekülonen die berechneten Bindungslängen generell unter den experimentellen Vergleichsdaten; zu betonen ist aber, daß letztere sicher noch vom Gegenion und der Phase, in der gemessen wurde, beeinflußt sind.

Tabelle 5 läßt erkennen, daß die in der vorliegenden Arbeit berechneten Bindungslängen und Gesamtenergien mit Ergebnissen anderer Autoren gut übereinstimmen.

Zum Vergleich wurden nur Einzentrum-Rechnungen herangezogen; selbst diese erfordern durch die Verwendung der quantenmechanischen Beschreibungsweise für sowohl Rumpf- als auch Valenzelektronen einen weit umfangreicheren mathematischen Aufwand als vorliegende Berechnungen nach der gemischt-quantenmechanisch-statistischen Methode.

Tabelle 5. Vergleich der Ergebnisse mit denen anderer theoretischer Arbeiten

	$R$ (at.E.)	$-E$ (at.E.)
$NH_4^+$		
Experiment	1,96	56,842
vorliegende Arbeit	1,860	55,703
Grein [19]	1,835	55,684
Bishop [14]	1,90	56,270
Moccia [11]	1,96	56,218
$PH_4^+$		
Experiment	2,68	—
vorliegende Arbeit	2,655	337,989
Banyard u. Hake [19]	2,724	340,481
Moccia [11]	2,750	341,549
$BH_4^-$		
Experiment	2,365	27,205
vorliegende Arbeit	2,240	26,112
Grein [19]	2,208	26,112
Bishop [14]	2,20	26,530

[18]: OCE-Rechnung (wasserstoffähnliche Funktionen).

[14]: OCE-CI-Rechnung (minimale STO-Basis).

[11]: SCF-OCE-MO-Rechnung (erweiterte STO-Basis).

[20]: OCE-MO-Rechnung (Fock-Petrashen-Funktionen).

So liegen theoretische Untersuchungen über die hier behandelten homologen Molekülonen, soweit sie Zentralatome höherer Perioden enthalten, unseres Wissens bis heute nicht vor.

Bezieht man außerdem mit in die Überlegung ein, daß auch schon beim neutralen Molekül  $\text{CH}_4$  die festgestellte Abweichung vom experimentell ermittelten Bindungsabstand größer ist als der zu beobachtende Fehler von Kernabständen in Molekülen homologer Struktur mit Zentralatomen höherer Perioden, so darf man davon ausgehen, daß die Bindungsverhältnisse der schwereren Molekülonen durch vorliegende Modellrechnungen ebenfalls gut beschrieben werden können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bewilligung von Personal- und Sachmitteln.

Die Rechnungen wurden auf den Rechenanlagen TR 440 der Gesellschaft für Mathematik und Datenverarbeitung, Darmstadt und Univac 1108 des HRZ Frankfurt durchgeführt.

### Literatur

1. Gombás, P.: *Z. Physik* **94**, 473 (1935)
2. Gombás, P.: *Pseudopotentiale*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1967
3. Hellmann, H.: *J. Chem. Phys.* **3**, 495 (1935)
4. Hartmann, H.: *Z. Naturforsch.* **2a**, 489 (1947)
5. Gombás, P.: *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* **1**, 285 (1951)
6. Hensen, K., Achatz, M., Müller, R.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **28**, 297 (1973)
7. Strehl, W., Hartmann, H., Hensen, K., Sarholz, W.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **18**, 290 (1970)
8. Hartmann, H., Gliemann, G.: *Z. Physik. Chem. N.F.* **15**, 108 (1958)
9. Kaupé, Jr., A. F.: *Commun. ACM* **6**, 313 (1963); as revised by Bell, M., Pike, M. C.: *Commun. ACM* **9**, 684 (1966)
10. Bishop, D. M.: *Mol. Phys.* **6**, 305 (1963)
11. Moccia, R.: *J. Chem. Phys.* **40**, 2176 (1964)
12. Kattenberg, H. W., Gabes, W., Oskam, A.: *J. Mol. Spectry.* **44**, 425—442 (1972)
13. McKay, K. M.: *Hydrogen compounds of metallic elements*, p. 7. London: Spon 1966
14. Bishop, D. M.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1**, 410 (1963)
15. Woodward, L. A., Roberts, H. L.: *Trans. Faraday Soc.* **52**, 1458 (1965)
16. Ford, P. T., Richards, R. E.: *Discussions Faraday Soc.* **19**, 230 (1955)
17. Stevenson, D. P., Ibers, J. A.: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **9**, 359 (1958)
18. Pratt, L., Richards, R. E.: *Trans. Faraday Soc.* **50**, 670 (1954)
19. Grein, F.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1**, 52 (1962)
20. Banyard, K. E., Hake, R. B.: *J. Chem. Physics* **43**, 2684 (1965)

Prof. Dr. Karl Hensen  
Institut für physikalische Chemie der Universität  
D-6000 Frankfurt (Main)-Niederursel  
Krautgartenweg  
Bundesrepublik Deutschland