

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Berechnung der Bindungsverhältnisse im NH_3 -Molekül nach der statistischen Methode

Von

H. HARTMANN und G. RESKE

Nach einer dem Verfahren von LENZ und JENSEN für Atome und Atomionen ähnlichen Methode wird der Energiegrundzustand des NH_3 -Moleküls mit verschiedenen Energieansätzen aus der statistischen Theorie des Atoms untersucht. Dabei wird in Analogie zu Arbeiten von HARTMANN und HARTMANN u. GLEIMANN das Molekül als Pseudoneonatom behandelt. Dementsprechend werden sämtliche Elektronen des Systems dem Stickstoffatom zugerechnet und die Protonen als positive Punktladungen im Ansatz für die potentielle Energie berücksichtigt. Für die statistische Elektronendichteverteilung des Systems werden Näherungsfunktionen nach JENSEN angesetzt, in denen durch einen Faktor der Möglichkeit der Polarisation der Elektronenwolke senkrecht zur Ebene der Protonen Rechnung getragen wird. Die berechneten Werte für die Energie und den $N-H$ -Kernabstand sind mit den für statistische Untersuchungen ohne Berücksichtigung der Inhomogenitätskorrektur der kinetischen Energie der Elektronen charakteristischen Fehlern behaftet. Der berechnete Valenzwinkel ist in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Bei Elimination der durch die statistischen Energieausdrücke und die Jensenschen Näherungen für die Elektronendichte verursachten Fehler ergibt sich die Bindungsenergie des NH_3 in der richtigen Größenordnung mit dem richtigen Vorzeichen.

A method similar to that which LENZ and JENSEN used for atoms and monatomic ions is applied to the ground state of the NH_3 molecule. Several energy expressions derived from the statistical theory of atoms are used. As in the work of HARTMANN and of HARTMANN and GLEIMANN, the molecule is treated as a pseudoneon atom. According to this model all electrons of the system are attributed to the nitrogen atom, and the protons considered as positive point charges in the potential energy expression. The statistical electron distribution is calculated by JENSEN approximation functions which contain a new parameter allowing for a possible polarisation of the electron cloud perpendicular to the plane of the protons. The values calculated for the energy and the $N-H$ distance bear the errors characteristic for the statistical method, when the inhomogeneity correction of kinetic electronic energy is not taken into account. The valence angle calculated agrees well with experiment. If the errors brought in by the statistical energy expressions and Jensen approximations are eliminated, a bond energy of NH_3 follows with the correct sign and order of magnitude.

L'état fondamental de la molécule NH_3 est étudié à l'aide d'une méthode ressemblant à celle de LENZ et JENSEN pour les atomes et les ions atomiques. Pour l'énergie sont utilisées différentes expressions de la théorie statistique des atomes. Suivant des articles de HARTMANN et de HARTMANN et GLEIMANN la molécule est traitée comme pseudo-atome de néon. Par conséquent, tous les électrons du système sont attribués à l'azote et les protons traités comme charges ponctuelles positives. La distribution statistique des électrons est décrite par des fonctions de JENSEN dans lesquelles est introduit un nouveau paramètre tenant à une polarisation des électrons perpendiculaire au plan des protons. Les valeurs calculées pour l'énergie et la distance $N-H$ contiennent les erreurs des calculs statistiques qui négligent les inhomogénéités de l'énergie cinétique des électrons. Les angles de valence calculés sont en bon accord avec l'expérience. Si l'on élimine les erreurs introduites par les expressions statistiques de l'énergie et les approximations de Jensen l'énergie de la liaison $N-H$ est calculée à le signe et l'ordre de grandeur corrects.

Der quantentheoretischen Behandlung der Hydride des C , N und O wurde bereits mehrfach ein Modell zugrunde gelegt, in dem die Elektronensysteme dieser Verbindungen ähnlich dem im Neonatom, das die gleiche Anzahl Elektronen enthält, aufgebaut sind. Hinsichtlich des Einbaus der Protonen in das Modell sind verschiedene Wege eingeschlagen worden. BUCKINGHAM, MASSEY und TIBBS [4] und BANYARD und MARCH [2] nahmen an, die Protonen der betrachteten Moleküle seien gleichmäßig auf einer Kugelschale mit dem Radius Zentralatom—Proton verschmiert, dessen Wert Experimenten entnommen wurde. Unter den gleichen Annahmen wurden von MARCH [15] CH_4 und einige andere Moleküle auf der Basis der Thomas-Fermischen statistischen Theorie des Atoms behandelt*. Neben diesen halbempirischen Berechnungen gingen HARTMANN [9] und später HARTMANN u. GLIEMANN [10] bei der Untersuchung von CH_4 und NH_4^+ einen Weg, auf dem die beteiligten Protonen wirklich als Punktladungen betrachtet werden. Als die unter diesen Voraussetzungen nach einem der Slaterschen Methode für Atome ähnlichen Verfahren angestellten Berechnungen zu zum Teil überraschend guten Ergebnissen führten, verwendeten HARTMANN u. GLIEMANN [11] das Pseudoneonmodell unter Einbeziehung der Protonen als Punktladungen zur quantentheoretischen Behandlung von CH_3^+ , NH_3 und OH_3^+ . Die auf dieser Grundlage erzielten guten Ergebnisse für die Energien, Valenzwinkel und Atomabstände regten dazu an, zu prüfen, wieweit sich das Pseudoneonmodell für NH_3 unter Berücksichtigung der Protonen als Punktladungen auch bei einer statistischen Behandlung des Elektronensystems als eine brauchbare Näherung erweist.

Es wurden für das Elektronensystem des Moleküls kugelsymmetrische Elektronendichteverteilungsfunktionen angesetzt, bei denen durch Multiplikation mit einem Polarisationsfaktor der Möglichkeit der Polarisation der Elektronen senkrecht zur Ebene der Protonen Rechnung getragen wird. Zum Vergleich wurden in den gleichen Näherungen die Energien und Parameter für das Stickstoffatom und eine angenommene planare Konfiguration der vier Kerne des NH_3 -Moleküls berechnet. Für das Stickstoffatom ist nach der statistischen Theorie eine genau kugelsymmetrische Verteilung anzusetzen, die wegen der hohen Symmetrie des Gebildes auch für das „planare NH_3 “ beibehalten wird. Als Energienullpunkt wird die Energie desjenigen Zustandes definiert, in dem sich sämtliche Kerne und sämtliche Elektronen des jeweiligen Systems getrennt im Unendlichen befinden.

Mit der Definition des Nullpunktes der Energie durch das System ($N^{7+} + 10 e^- + 3 H^+$) läßt sich die Gesamtenergie des NH_3 -Moleküls aus den Ausdrücken der statistischen Theorie für die kinetische Energie der Elektronen nach THOMAS [16] und FERMI [6]

$$E_k = (3^{5/3} \pi^{4/3} / 10) e^2 a_0 \int_0^\tau \varrho^{5/3}(\tau) d\tau \quad (1)$$

und für die Austauschenergie der Elektronen nach BLOCH [3]

$$-E_a = (3/4) (3/\pi)^{1/3} e^2 \int_0^\tau \varrho^{4/3}(\tau) d\tau \quad (2)$$

* Eine Übersicht der bis zum Jahre 1955 erschienenen statistischen Arbeiten zu diesem Problemkreis findet man bei P. GOMBÁS: Statistische Behandlung des Atoms, Handb. der Physik, herausgegeben von S. FLÜGGE, Bd. XXXVI, Atome II, S. 109 (1956).

und den aus der klassischen Elektrostatik folgenden Termen für die Energie der elektrostatischen Wechselwirkung der Elektronen untereinander

$$E_p^e = - (1/2) e \int V_e(r) \rho(r) d\tau, \quad (3)$$

für die Energie der elektrostatischen Wechselwirkung der Elektronen mit dem N -Kern

$$E_p^k = - e \int V_k(R) \rho(r) d\tau, \quad (4)$$

für die Energie der elektrostatischen Wechselwirkung der Elektronen mit den Protonen

$$W_e = 3 e V_e(R_H, \vartheta_H) \quad (5)$$

und für die Energie der elektrostatischen Wechselwirkung der Kerne untereinander

$$W_k = e^2 (3Z + \sqrt{3} \sin \vartheta_H) / R_H \quad (6)$$

zusammensetzen.

Dabei sind $\rho(r)$ die Elektronendichte, $V_e(r)$ das durch die Elektronenwolke erzeugte Potential, das über die Poissonsche Gleichung durch $\rho(r)$ bestimmt ist, $V_k(R) = Ze/R$ das Potential des Stickstoffkerns, $Z = 7$ die Ordnungszahl des Stickstoffs, e die Elementarladung, a_0 der Bohrsche Wasserstoffradius, R_H der Abstand der Protonen vom N -Kern und ϑ_H der Winkel zwischen der N - H -Kernverbindungsline und dem Lot vom N -Kern auf die Ebene der Protonen.

Mit der von DIRAC [5] in die statistische Theorie eingeführten Austauschenergie E_a ist die Gesamtenergie des NH_3 -Systems gegeben durch den Ausdruck

$$E^I = E_k + E_a + E_p^e + E_p^k + W_e + W_k. \quad (7)$$

Bei Vernachlässigung der Austauschenergie E_a geht E^I in die der ursprünglichen Thomas-Fermischen Theorie entsprechende Energiefunktion

$$E^{II} = E_k + E_p^e + E_p^k + W_e + W_k \quad (8)$$

über.

Mit der Korrektur nach FERMI und AMALDI [1] zur Ausschaltung der in E_p^e nach Gl. (3) enthaltenen elektrostatischen Selbstwechselwirkungsenergie der Elektronen, die in E^{II} nicht mehr durch die in E_a enthaltene Energie des Selbstausstausches der Elektronen kompensiert wird, erhält man die Energiefunktion

$$E^{III} = E_k + (1 - 1/N) E_p^e + E_p^k + W_e + W_k, \quad (9)$$

wobei N = Zahl der Elektronen des Systems.

Zur Berechnung der Energien E_{NH_3} , $E_{NH_3,0}$ und E_N der Grundzustände der uns interessierenden Systeme NH_3 , $NH_{3,\text{planar}}$ und N aus den Funktionen E^I , E^{II} und E^{III} erscheint es zweckmäßig, nach dem Verfahren von LENZ [14] und JENSEN [12] vorzugehen. Die von JENSEN [12] für kugelsymmetrische Einzentransysteme gewählten Variationsansätze für die Elektronendichtefunktion ρ haben in der n . Näherung die Form

$$\rho(R) = \frac{N e^{-x}}{A x^3} \left(\sum_{i=0}^n c_i x^i \right)^3 \quad (10)$$

mit $c_0 = 1$ und der Variablen $x = \sqrt{\mu R/a_0}$. A ist aus der Normierungsbedingung

$$\int_0^{\tau} \varrho(R) d\tau = N \quad (11)$$

zu bestimmen, μ , c_1 , c_2 usw. sind die Variationsparameter und N ist die Zahl der Elektronen im System.

Bei Verwendung von Jensenfunktionen der 0. und 1. Näherung lauten die entsprechenden Ansätze für die Elektronendichte des NH_3 mit einem Polarisationsparameter β und den auf den Ort des Stickstoffkerns und die Richtung des Lots vom Stickstoffkern auf die Ebene der Protonen bezogenen Polarkoordinaten R und ϑ in der 0. Näherung

$$\varrho(r) = \frac{N}{A} \frac{e^{-x}}{x^3} (1 + \beta x^2 \cos \vartheta) \quad (12)$$

und in der 1. Näherung

$$\varrho(r) = \frac{N}{A} \frac{e^{-x}}{x^3} (1 + cx)^3 (1 + \beta x^2 \cos \vartheta). \quad (13)$$

Um physikalisch sinnlose negative Elektronendichten auszuschließen, wird für den Polarisationsparameter

$$\beta = 1/x_0^2 \text{ mit } x_0 = \sqrt{\mu R_0/a_0} \text{ angesetzt.}$$

Dabei ist R_0 der Grenzradius der Elektronenwolke mit $\varrho(R) = 0$ für $R > R_0$. Die Forderung einer endlichen Ausdehnung der Elektronenwolke des Systems ist unabhängig davon, daß aus den Energieansätzen nach THOMAS-FERMI-DIRAC und THOMAS-FERMI-AMALDI für neutrale Atome ein endlicher Grenzradius der atomaren Elektronenwolken folgt (s. z. B. [7]). Kontrollrechnungen (E^{III}) mit dem allgemeineren Ansatz $\beta = k/x_0^2$, wobei $0 \leq k \leq 1$, zeigten, daß die Energie des Systems ceteris paribus jeweils für $k = 1$ den minimalen Wert annahm. Für die kugelsymmetrischen Elektronendichteverteilungen ($NH_{3,\text{planar}}$ und N) ist $k = 0$ zu setzen.

Mit den Elektronendichtefunktionen (12) und (13), der Normierungsbedingung (11) und der Zahl der Elektronen $N = 10$ erhält man aus den Teilenergien (1) bis (6) die Energiefunktionen E^I , E^{II} und E^{III} für das NH_3 -Problem in Abhängigkeit von den Variationsparametern μ , $r_0 = R_0/a_0$, $r_H = R_H/a_0$ und ϑ_H in der 0. und μ , c , r_0 , r_H und ϑ_H in der 1. Jensehenschen Näherung. Sie gehen für $\vartheta_H = 90^\circ$ und $k = 0$ ($\beta = 0$) in die entsprechenden Funktionen für das „planare NH_3 “ über. Daraus gewinnt man mit der Elektronenzahl $N = 7$ und $r_H = \infty$ ($W_e = W_k = 0$) die Energiefunktionen für das N -Atom. Mit Ausnahme von E^{II} für die Systeme $NH_{3,\text{planar}}$ und N sind in allen Energieausdrücken die Integrationen über R von 0 bis R_0 zu erstrecken. Für die Berechnung des jeweiligen Minimums der Energiefunktionen E^I , E^{II} und E^{III} ist wegen des Umfangs der Ausdrücke die übliche Methode zur Bestimmung von Extremwerten durch partielle Differentiation nach den Variationsparametern, Nullsetzen der Ableitungen und Aufsuchen der gemeinsamen Lösungen des resultierenden Gleichungssystems ungeeignet. In solchen Fällen ist es am zweckmäßigsten, durch direkte Berechnung des Funktionsverlaufs in Abhängigkeit von sämtlichen Variablen denjenigen Satz von Parameterwerten zu bestimmen, für den die Funktion ihren Minimalwert annimmt. Die Bewältigung der bei diesem Verfahren zu leistenden Rechenarbeit ist nur mit Hilfe moderner elektronischer Rechanlagen möglich. Für die Lösung der

vorliegenden Probleme stand der Magnettrommelrechner IBM 650 zur Verfügung, für den die Energiefunktionen E^I in der 0. und 1. Näherung für die Probleme NH_3 , NH_3 , planar und N , E^{II} in der 0. und 1. Näherung für NH_3 , planar und E^{III} in der 0. Näherung für die Probleme NH_3 , NH_3 , planar und N und in der 1. Näherung für NH_3 , planar und N im Bellsystem programmiert wurden. Da bereits aus den Ergebnissen für das „planare NH_3 “ (s. Tab. 1, 2, 4) hervorging, daß die Energiefunktion E^I in beiden Näherungen die jeweils besten Ergebnisse für die Bindungsenergie und den Kernabstand lieferte, wurde auf die Berechnung des NH_3 -Grundzustandes mit dem Energieansatz nach THOMAS-FERMI (E^{II}) in beiden Näherungen und mit dem Energieansatz nach THOMAS-FERMI-AMALDI (E^{III}) in der 1. Näherung verzichtet.

Bei der Minimierung der Funktionen wurden zunächst durch Berechnung der Funktionswerte in Abhängigkeit von vorgegebenen Sätzen von Parameterwerten die Wertebereiche der Parameter eingegrenzt, in denen das Minimum der Funktion zu suchen war; anschließend wurde durch automatisches Abtasten dieser Bereiche bis zur gewünschten Genauigkeit der Parameter das Minimum der Funktion errechnet. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in den Tab. 1 bis 4 aufgeführt.

Tabelle 1. N -Atom

		E_N	μ	c	r_0
	exp.	— 54,58	—	—	—
0. Näh.	I	— 77,238	4,53	—	2,12
	II	— 70,922*	6,617*	—	∞^*
	III	— 75,090	4,48	—	2,18
1. Näh.	I	— 77,9821	24,8	0,3185	7,5
	II	— 71,965*	20,87*	0,265*	∞^*
	III	— 75,748	23,5	0,309	4,5

* Nach JENSEN [12]

Darin beziehen sich die römischen Zahlen in Spalte 1 auf die oberen Indizes der Energiefunktionen. Es bedeutet also I Energiefunktion nach THOMAS-FERMI-DIRAC, II Energiefunktion nach THOMAS-FERMI und III Energiefunktion nach THOMAS-FERMI-AMALDI. Die übrigen Symbole sind weiter oben erklärt. Die Maßeinheiten sind für die Energien e^2/a_0 und für die Abstände a_0 . In Tab. 3 sind zum Vergleich neben den experimentellen Werten** noch die Ergebnisse von HARTMANN u. GLIEMANN [11] aufgeführt. HARTMANN u. GLIEMANN haben bei der Behandlung des NH_3 -Moleküls dem Vorhandensein der 1s-Elektronen nur insofern Rechnung getragen, als sie die Ladung des Stickstoffkerns um zwei Einheiten abschirmen. Die resultierende Energie E_{NH_3} ist deshalb mit dem um den Betrag der Summe der beiden letzten Ionisierungsenergien des N -Atoms verminderten Betrag des experimentellen Wertes nach Tab. 3 zu vergleichen, der dort in Klammern angegeben ist.

** Die experimentellen Werte sind aus Landolt-Börnstein, Tabellen und G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure II, D. van Nostrand Comp. New York 1951 entnommen bzw. aus dort wiedergegebenen Daten umgerechnet.

Tabelle 2. NH_3 -Molekül, planare Kernkonfiguration

		$E_{NH_3, 0}$	μ	c	r_0	r_H
0. Näh.	I	— 78,215	4,281	—	4,26	2,29
	II	— 71,785	4,95	—	∞	3,2
	III	— 75,181	4,279	—	4,57	2,39
1. Näh.	I	— 78,4475	13,8	0,212	17*	2,35
	II	— 71,840	9,3	0,121	∞	2,85
	III	— 75,340	12,5	0,184	8,3	2,41

* Der Grenzradius r_0 hat bei diesem Ansatz nur einen sehr geringen Einfluß auf die Energie des Systems. Eine Variation seines Optimalwertes um eine Einheit macht sich im Energiewert erst in der sechsten Stelle nach dem Komma bemerkbar. Auch das Ergebnis für r_H wird in der angegebenen Genauigkeit durch eine solche Änderung von r_0 nicht mehr beeinflußt.

Tabelle 3. NH_3 -Grundzustand

		E_{NH_3}	μ	c	r_0	ϑ_H	α^{**}	r_H
experimentell		— 56,52 (— 11,74)	—	—	—	68°	107°	1,908
nach HARTMANN und GLEIMANN		(— 10,32)	—	—	—	59°	96°	1,900
0. Näh.	I	— 78,312	4,228	—	4,12	53°	87°	2,22
	III	— 75,261	4,237	—	4,45	54°	89°	2,33
1. Näh.	I	— 78,4871	12,8	0,199	6,4	62°	100°	2,26

** Valenzwinkel $H-N-H$

Tabelle 4. Energievergleich

		$E_{NH_3, 0} - E_N$	$E_{NH_3} - E_N$	$E_{NH_3} - E_{NH_3, 0}$
	exp.	— 1,93	— 1,94	— 0,00945
0. Näh.	I	— 0,977	— 1,074	— 0,097
	III	— 0,091	— 0,171	— 0,080
	II	— 0,863	—	—
1. Näh.	I	— 0,465	— 0,505	— 0,040
	III	+ 0,408	—	—
	II	+ 0,125	—	—

Bei der Beurteilung der Ergebnisse sind die folgenden systematischen Fehlerinflüsse zu berücksichtigen, die in verwickelter Weise zusammenwirken:

1. Die Vernachlässigung der Inhomogenitätskorrektur der kinetischen Energie der Elektronen und die Mängel der Korrekturen nach DIRAC und FERMI und AMALDI,

2. der infolge der Annahme einer edelgasartigen Elektronendichteverteilung im N -Atom auftretende Fehler,

3. die Vereinfachung der realen Verhältnisse im NH_3 -Molekül durch das Pseudoneonmodell und

4. die Abweichungen der Jensenschen Näherungen von den exakten Lösungen der den Energiefunktionen E^I , E^{II} und E^{III} entsprechenden Differentialgleichungen.

Zu 1.: Der Ansatz (1) für die kinetische Energie der Elektronen erzwingt eine Dichteverteilung der Elektronen, die für r gegen Null mit $r^{-3/2}$ gegen unendlich geht. Wegen der zu hohen Elektronendichte in der Nähe des Zentralkerns ergeben sich zu große Beträge für die Gesamtenergien und die Atomabstände. Beide Fehler sind typisch für die statistische Betrachtung ohne Inhomogenitätskorrektur der kinetischen Energie der Elektronen.

Bei Verwendung der Korrekturen nach FERMI-AMALDI und DIRAC wird die Diskrepanz zwischen den experimentellen und den theoretischen Energiebeträgen noch vergrößert, andererseits verbessern sich damit die Ergebnisse für den N - H -Kernabstand r_H . Die bei Verwendung der Korrektur nach FERMI und AMALDI in der 0. Näherung verglichen mit dem Ansatz nach THOMAS-FERMI-DIRAC erzielten etwas besseren Ergebnisse für den Valenzwinkel und die Differenz zwischen den Energien des Grundzustandes und der planaren Konfiguration dürften in der Überlegenheit der Fermi-Amaldi-Korrektur über den Ansatz für die Austauschenergie in Bereichen geringer Elektronendichte begründet sein. Im umgekehrten Sinne verhält sich die Bindungsenergie, die sich bei Anwendung der Fermi-Amaldi-Korrektur sogar noch im Vergleich zum Ergebnis des Thomas-Fermischen Energieansatzes verschlechtert. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, da sich die Korrektur nach FERMI und AMALDI in Bereichen hoher Elektronendichte, die für die energetischen Verhältnisse entscheidend sind, nicht aufrechterhalten läßt.

Man vergleiche hierzu z. B. das Ergebnis von JENSEN [12] für den Gitterabstand im RbBr-Kristall und die Thomas-Fermischen Ergebnisse für die totalen Ionisierungsenergien der Atome. Durch die nach GOMBÁS [8] korrigierte, von WEIZSÄCKER [17] in die statistische Theorie eingeführte Inhomogenitätskorrektur der kinetischen Energie der Elektronen werden diese Fehler ausgeschaltet. Damit erhielt GOMBÁS [8] unter Berücksichtigung der Austauschenergie der Elektronen einen Dichteverlauf, der für r gegen Null einem konstanten Wert zustrebt, und nach dem Ritzschen Verfahren die totalen Ionisierungsenergien der Atome mit Abweichungen von höchstens 3%.

Zu 2.: Während die für das NH_3 -Molekül angesetzten Elektronendichtefunktionen hinsichtlich ihrer Symmetrie in der Näherung des Modells dem physikalischen Sachverhalt entsprechen, gibt die edelgasartige Elektronendichteverteilung der statistischen Atome die wirklichen Verhältnisse im N -Atom wegen der nicht vollständig besetzten Elektronenzustände der Hauptquantenzahl 2 nicht richtig wieder. Durch den edelgasartigen Ansatz für die Elektronendichte des N -Atoms wird deshalb neben dem Fehler 1, der auch bei Edelgasen und edelgasähnlichen Gebilden auftritt, eine weitere Vergrößerung des Betrages von E_N verursacht, die quantitativ die Energiedifferenz $E_{NH_3} - E_N$ beeinflusst.

Zu 3. und 4.: Das zur Darstellung des NH_3 -Moleküls herangezogene Modell vernachlässigt den Anstieg der Elektronendichte bei Annäherung an die Protonen. In der 0. Näherung wird wegen der bezüglich atomarer Systeme zu hohen Elektronendichte in kernfernen Bereichen (s. Fig. 1) dieser Modellfehler und wegen der geringeren Elektronendichte in den inneren Bereichen des Systems der statistische Fehler 1 teilweise kompensiert, so daß die Ergebnisse für die Energiedifferenz $E_{NH_3} - E_N$ und mit den nach FERMI-AMALDI und DIRAC berechneten Ansätzen für den N - H -Kernabstand besser sind als die entsprechenden Resultate in der 1. Näherung.

Das ist jedoch nicht so zu verstehen, daß die Elektronendichteverteilung in der Jensenschen 0. Näherung eine bessere Approximation der wirklichen Verhältnisse im NH_3 -Molekül darstellte als die durch die 1. Näherung beschriebene. Denn die Elektronendichte ist nicht nur in der Umgebung der Protonen, sondern im gesamten äußeren Bereich, verglichen mit der wirklichen Dichte, zu hoch, weshalb mit Polarisation in der 0. Näherung bei der zu starken gegenseitigen Abschirmung der Protonen schlechtere Resultate für den Valenzwinkel und die Energiedifferenz $E_{NH_3} - E_{NH_3,0}$ erzielt werden als in der 1. Näherung. Aus dem gleichen Grund dürfte das im Vergleich mit dem Resultat von HARTMANN u. GLIEMANN [11] (s. Tab. 3) bessere Ergebnisse für den Valenzwinkel α in der 1. Näherung darauf zurückzuführen sein, daß die Elektronendichte der Jensenschen 1. Näherung in der Kugelzone der Protonen geringer ist als die wirkliche Dichte.

Die Güte der Darstellung des NH_3 -Moleküls im Pseudoneonmodell kann man bezüglich der Energie dadurch abschätzen, daß man durch einen Faktor die Fehlereinflüsse 1, 2 und 4 eliminiert und die resultierenden Energiewerte mit den empirischen Daten vergleicht. Zu einem solchen Faktor gelangt man durch die Annahme, daß die Ergebnisse der statistischen Theorie für das NH_3 -Molekül mit dem gleichen Fehler behaftet seien wie die für das Ne -Atom. Man hat also den jeweiligen Energiebetrag E_{NH_3} mit dem Quotienten aus der empirischen totalen Ionisierungsenergie des Neons

$E_{Ne, \text{exp}}$ und dem in der gleichen Näherung mit dem gleichen Energieansatz wie das jeweilige E_{NH_3} berechneten theoretischen Wert E_{Ne} zu multiplizieren. Das soll in der 1. Näherung für $E_{NH_3}^I$ und $E_{NH_3}^{II}$ durchgeführt werden. Dabei können wegen des geringen energetischen Einflusses der Polarisation die Werte für die planare Konfiguration (s. Tab. 2) verwendet werden. In der Jensenschen 1. Näherung erhält man für die totale Ionisierungsenergie des Neons aus $E = -0,768 Z^{7/3} e^2/a_0$ nach [12] mit $Z = 10$ $E_{Ne}^{II} = -165,5 e^2/a_0$. Den Energiegewinn bei Berücksichtigung der Austauschwechselwirkung der Elektronen kann man nach JENSEN [13] (vgl. [7], S. 90) durch die Näherungsformel

$$\Delta E = -0,23 Z^{5/3} e^2/a_0 \text{ abschätzen}^*.$$

* Für das N -Atom erhält man aus dieser Näherungsformel mit $Z = 7$ $\Delta E = -5,89 e^2/a_0$. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem Ergebnis der exakten Minimierung der entsprechenden Energiefunktionen nach Tab. 1 überein, wonach sich in 1. Näherung

$$\Delta E_N = E_N^I - E_{II}^N = -6,02 e^2/a_0 \text{ ergibt.}$$

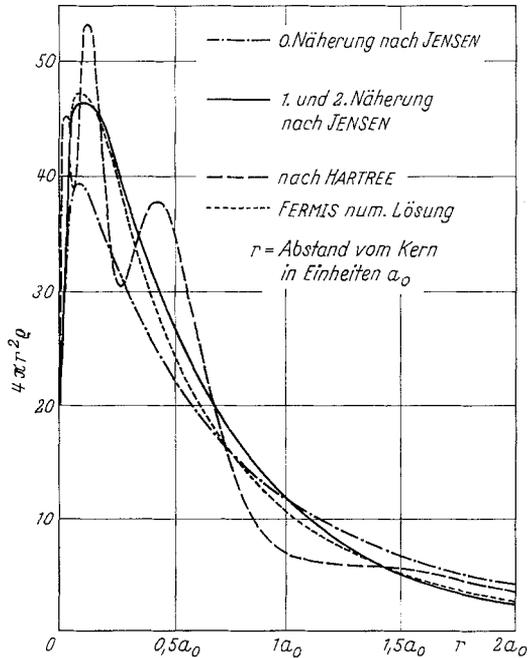


Fig. 1. Vergleich der radialen Elektronendichten am Beispiel des Rb^+ nach H. JENSEN [12]

Damit ergibt sich $E_{Ne}^I = -(165,5 + 10,7) e^2/a_0 = -176,2 e^2/a_0$.

Mit dem empirischen Wert $E_{Ne, \text{exp}} = -129,5 e^2/a_0$ erhält man dann die korrigierten NH_3 -Gesamtenergien

$$E_{NH_3, \text{korr.}}^I = -(78,448 \cdot 129,5/176,2) e^2/a_0 = -57,66 e^2/a_0$$

und $E_{NH_3, \text{korr.}}^{II} = -(71,840 \cdot 129,5/165,5) e^2/a_0 = -56,21 e^2/a_0$.

Mit dem empirischen Wert für das Stickstoffatom ergeben sich daraus die Energiedifferenzen

$$E_{NH_3, \text{korr.}}^I - E_{N, \text{exp}} = -3,08 e^2/a_0$$

und $E_{NH_3, \text{korr.}}^{II} - E_{N, \text{exp}} = -1,63 e^2/a_0$ und bei Subtraktion der experimentellen Ionisierungsenergien der H -Atome ($3 \cdot 0,5 e^2/a_0$) für die Bindungsenergie des NH_3

$$E^I = -1,58 e^2/a_0 \text{ und } E^{II} = -0,13 e^2/a_0.$$

Der empirische Wert ist (s. Tab. 3)

$$E = -(1,94 - 1,5) e^2/a_0 = -0,44 e^2/a_0.$$

Durch das Resultat dieser groben Näherungsbetrachtung wird bestätigt, was bereits aus dem Vergleich der Ergebnisse in den Tab. 1, 2 und 4 folgt, daß nämlich bei Berücksichtigung der Austauschenergie der Elektronen die nach THOMAS-FERMI berechnete Energie des NH_3 in der richtigen Richtung verändert wird. Außerdem zeigen das richtige Vorzeichen und die richtige Größenordnung der Bindungsenergie und das vergleichsweise gute Ergebnis für den Valenzwinkel nach Tab. 3, 1. Näherung, daß die Beschreibung des NH_3 -Moleküls durch das Pseudoneonmodell nach HARTMANN u. GLIEMANN [11] in Analogie zu der von HARTMANN [9] erstmalig für CH_4 und NH_4^+ angesetzten Form auch im Rahmen der statistischen Theorie gerechtfertigt ist.

Für die Möglichkeit, die numerischen Rechnungen mit dem Magnettrommelrechner IBM 650 im Inst. f. prakt. Math. der TH Darmstadt auszuführen, danken wir Herrn Prof. Dr. A. WALTHER und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Literatur

- [1] AMALDI, E., e. E. FERMI: *Atti Accad. naz. Lincei* **6**, 119 (1934).
- [2] BANYARD, K. E., and N. H. MARCH: *Acta cryst.* **9**, 385 (1956).
- [3] BLOCH, F.: *Z. Physik* **57**, 545 (1929).
- [4] BUCKINGHAM, R. A., H. S. W. MASSEY and S. R. TIBBS: *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 178**, 119 (1941).
- [5] DIRAC, P. A. M.: *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [6] FERMI, E.: *Atti Accad. naz. Lincei* **6**, 602 (1927). — *Z. Physik* **48**, 73 (1928).
- [7] GOMBÁS, P.: *Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen*. Wien: Springer 1949.
- [8] — *Ann. Physik* (6) **18**, 1 (1956).
- [9] HARTMANN, H.: *Z. Naturforsch.* **2a**, 489 (1947).
- [10] —, u. G. GLIEMANN: *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* **15**, 108 (1958).
- [11] — — *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* **19**, 29 (1959).
- [12] JENSEN, H.: *Z. Physik* **77**, 722 (1932).
- [13] — *Z. Physik* **89**, 713 (1934).
- [14] LENZ, W.: *Z. Physik* **77**, 713 (1932).
- [15] MARCH, N. H.: *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **48**, 665 (1952).
- [16] THOMAS, L. H.: *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [17] VON WEIZSÄCKER, C. F.: *Z. Physik* **96**, 431 (1935).

(Eingegangen am 8. November 1962)