

# Quantenmechanische Behandlung von tief liegenden elektronischen Zuständen des Ammonium-Radikals mit der Methode der Einzentrentwicklung

WOLFGANG STREHL, HERMANN HARTMANN, KARL HENSEN  
und WALTER SARHOLZ

Institut für Theoretische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 20. Februar 1970

## *OCE-Calculations of the Ground State and Some Low Lying Excited States of NH<sub>4</sub>*

The ground state and some low lying excited states of NH<sub>4</sub> are calculated using the one-center expansion method (OCE) with a minimum basis set of hydrogen- resp. Slater-type functions. To check the validity of the method calculations are done for the alkali atoms lithium and sodium; comparison with experimental results shows that Slater-type functions are much more suitable. NH<sub>4</sub> comes out to be stable against autoionization. Concerning the dissociation into NH<sub>3</sub> + H the ground state of NH<sub>4</sub> is very close to the limit of stability. Some properties of solutions of metals in liquid ammonia are correlated with the presented results.

Mit der Methode der Einzentrentwicklung (OCE) werden der Grundzustand und einige tief liegende angeregte Zustände des NH<sub>4</sub>-Radikals unter Verwendung einer minimalen Basis von wasserstoffartigen bzw. Slaterschen Funktionen berechnet. Zur Kontrolle der Brauchbarkeit der Modellrechnungen bei der Interpretation experimenteller Ergebnisse werden zusätzlich die Alkaliatome Lithium und Natrium behandelt. Es ergibt sich eine deutliche Überlegenheit der Funktionen vom Slater-Typ. Das Ammoniumradikal erweist sich gegenüber Autoionisation als stabil, während der Grundzustand bezüglich des Zerfalls in NH<sub>3</sub> + H in der Nähe der Stabilitätsgrenze liegt. Einige Eigenschaften von metallammoniakalischen Lösungen werden mit den hier vorgelegten Ergebnissen in Zusammenhang gebracht.

Calcul de l'état fondamental et d'états excités inférieurs de NH<sub>4</sub> avec emploi d'une base minimale de fonctions hydrogénoïdes (ou de Slater) dans une méthode avec développement par rapport à un centre (OCE). Des calculs sont effectués sur les atomes de lithium et de sodium afin de tester la valeur de la méthode; la comparaison avec les résultats expérimentaux montre que les fonctions de Slater donnent de meilleurs résultats. NH<sub>4</sub> apparaît comme stable par rapport à l'autoionisation. L'état fondamental de NH<sub>4</sub> est très près de la limite de stabilité en ce qui concerne la dissociation selon NH<sub>3</sub> + H. Les résultats obtenus sont mis en rapport avec certaines propriétés des solutions métalliques dans l'ammoniac liquide.

## 1. Einleitung

Die große chemische und physikalische Ähnlichkeit zwischen Ammoniumsalzen und den Salzen der Alkalimetalle, besonders des Kaliums und Rubidiums, hat schon früh zu Versuchen geführt, das Ammoniumradikal zu isolieren oder nachzuweisen; diese blieben aber alle erfolglos<sup>1</sup>. Erst Melton u. Joy [10] gelingt der Nachweis mit einer speziellen massenspektrometrischen Technik. Für das Ionisationspotential des Radikals bestimmen sie einen Wert von  $5,9 \pm 0,5$  eV

<sup>1</sup> Eine ausführliche Diskussion älterer Darstellungs- und Nachweisversuche findet man in Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System-Nummer 23 (Ammonium) [6].

Tabelle 1. Vergleich von numerischen Rechnungen für  $\text{NH}_4$ . Alle Zahlenwerte in atomaren Einheiten

| Referenz         | Gesamtenergie<br>des Grundzustandes | NH-Atomabstand | Ionisierungs-<br>energie |
|------------------|-------------------------------------|----------------|--------------------------|
| Bishop [1]       | -56,415                             | 1,880          | 0,145                    |
| Melton, Joy [10] | -56,150                             | 1,996          | 0,146                    |

( $0,217 \pm 0,018$  at. E.). Außerdem ist die Existenz des Ammoniumamalgams bekannt, das bei höherer Temperatur leicht in Hg sowie  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2$  zerfällt. Aus seinen Eigenschaften schließt man auf einen metallischen Charakter von  $\text{NH}_4$ .

Die offenbar große Instabilität der Verbindung schließt nicht aus, daß ihr bei chemischen Reaktionen intermediär eine gewisse Bedeutung zukommt. Erstaunlicherweise scheint  $\text{NH}_4$  bisher aber noch nicht zur Deutung des Verhaltens metallammoniakalischer Lösungen herangezogen worden zu sein.

Eine der ersten theoretischen Untersuchungen des  $\text{NH}_4$ -Radikals stammt von Mulliken [12]. Im Rahmen der Orbitalnäherung schätzt er die Ionisierungsenergie zu 4,5 eV (0,165 at. E.) ab. Ähnliche Ergebnisse liefern die mit der Methode der Einzentrumentwicklung durchgeführten Konfigurationenwechselwirkungsrechnungen von Bishop [1] und Melton u. Joy [10]. Sie unterscheiden sich durch die Auswahl der zur natriumähnlichen Grundkonfiguration beigemischten Konfigurationen: Bishop verwendet solche, die aus der Anregung eines  $2s a_1$ - bzw.  $2p t_2$ -Elektrons entstehen, während Melton u. Joy den durch Anregung des Leuchtelektrons erhaltenen  $4f^2 A_1$ -Zustand berücksichtigen. Beide benutzen Slatersche Funktionen mit 2 Variationsparametern. Die Ergebnisse ihrer Rechnungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

In dieser Arbeit werden der Grundzustand von  $\text{NH}_4$  und einige angeregte Zustände des Leuchtelektrons dieser Verbindung behandelt. Dabei wird von einem tetraedrischen Molekül (Punktgruppe  $T_d$ ) ausgegangen. Da keine experimentellen Werte vorliegen, aus denen man auf die Kernanordnung von  $\text{NH}_4$  schließen könnte, haben wir versuchsweise auch andere Konformationen, z. B. die trigonale Pyramide (Punktgruppe  $C_{3v}$ ), zugelassen. Die berechneten Abweichungen vom Tetraedergerüst sind aber so klein, daß wir uns allein auf das tetraedrische Ammoniumradikal beschränken können.

Zum Test des Verfahrens und zu Vergleichszwecken werden zusätzlich das 3-Elektronensystem Lithium und das 11-Elektronensystem Natrium untersucht.

## 2. Beschreibung des Verfahrens

Aus einem Satz von Rechenfunktionen (Einzentrumfunktionen)  $\{f\}$  wird durch eine Orthonormierungstransformation  $\underline{T}$  ein Satz von orthonormierten und symmetrieadaptierten Linearkombinationen (Ortsfunktionen)  $\{\varphi\}$  erzeugt (Joy, Schaad, Handler [16]). Jedes  $\varphi$  kann mit maximal zwei Elektronen besetzt werden. Aus den  $\varphi$ -Funktionen werden Heisenberg-Slater-Determinanten  $\Delta$  aufgebaut, die nach  $\Phi = \sum_I c_I \Delta_I$  in einem linearen Variationsansatz zusammengefaßt werden. Mit der Modellfunktion  $\Phi$  wird der Erwartungswert der Energie

für das behandelte Problem gebildet. Variationsparameter sind die Exponenten  $p$  der Rechenfunktionen  $f_{nlm}(r, \vartheta, \varphi; p)$ , die frei wählbaren Entwicklungskoeffizienten  $t_{ij}$  und die  $c_f$ . Die Festlegung der  $p$  geschieht in einem Gradientenverfahren, die der  $c_f$  durch Lösen eines Säkularproblems; die  $t_{ij}$  werden in dieser Arbeit fest vorgegeben.

Der zur Berechnung aller gewünschten Zustände benötigte Satz von Bahnfunktionen wird schrittweise aufgebaut. Zuerst werden alle Exponenten der am Aufbau der Grundkonfiguration beteiligten Bahnfunktionen optimal gewählt; anschließend optimieren wir die bei der Beschreibung der ersten, zweiten, ... angeregten Konfiguration neu auftretenden Exponenten  $p$ , jeweils unter Konstanthaltung der schon vorher bestimmten. Zur Verbesserung der Termfolgen ist nach Aufbau aller Bahnfunktionen unter Umständen eine Konfigurationenwechselwirkungsrechnung erforderlich.

Eine ausführliche Beschreibung des quantenmechanischen Variationsverfahrens ist zu finden bei Strehl [14]; in der genannten Arbeit werden auch nähere Einzelheiten über „Ein Algol 60-Programm zur Durchführung von Modellrechnungen mit der Methode der Einzentrentwicklung oder der Methode der Zweizentrenentwicklung“ mitgeteilt, mit dessen Hilfe die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung erhalten wurden.

### 3. Die atomaren Systeme Lithium und Natrium

Wir haben nach dem beschriebenen Verfahren folgende Zustände berechnet:

Li:  $1s^2 n\gamma$ ;  $n\gamma^2\Gamma$

$$\gamma = s: 2s^2S; 3s^2S; 4s^2S;$$

$$\gamma = p: 2p^2P; 3p^2P; 4p^2P;$$

$$\gamma = d: 3d^2D; 4d^2D;$$

$$\gamma = f: 4f^2F;$$

Na:  $1s^2 2s^2 2p^6 n\gamma$ ;  $n\gamma^2\Gamma$

$$\gamma = s: 3s^2S; 4s^2S; 5s^2S;$$

$$\gamma = p: 3p^2P; 4p^2P; 5p^2P;$$

$$\gamma = d: 3d^2D; 4d^2D;$$

$$\gamma = f: 4f^2F.$$

Die Bezeichnungen  $n\gamma^2\Gamma$  für die Atomzustände der Alkalimetalle sind gewählt in Anlehnung an Moore [11] und in der Spektroskopie üblich;  $n\gamma$  ist die Bahnfunktion des Leuchtelektrons,  $^2\Gamma$  gibt das Symmetrieverhalten des Mehr-elektronenzustandes an.

Der orthonormierte Satz von Atombahnfunktionen wird aus einer minimalen Basis von Rechenfunktionen  $f_{nlm}(r, \vartheta, \varphi; p)$  hergestellt. Tab. 2 enthält die optimierten Linearkombinationen für Lithium, Tab. 3 die für Natrium. Für alle freien linearen Parameter  $t_{ij}$  (mit  $i < j$ ) haben wir den Wert Null fest vorgegeben, d. h. die Orthogonalisierungsprozedur läuft auf das Verfahren von Schmidt hinaus.

Tabelle 2. *Atombahnfunktionen des Lithium-Atoms, aufgebaut aus einer minimalen Basis von Rechenfunktionen  $f_{nlm}(r, \vartheta, \varphi; p)$ . Bei mehrdimensionalen Darstellungen ist die sich nach der ersten Zeile transformierende Funktion angegeben*

Rechnung mit wasserstoffartigen Funktionen;  $Z$  ist die effektive Kernladungszahl;  $p = Z/n$

| $f_{nlm}$ | $f_{100}$ | $f_{200}$ | $f_{300}$ | $f_{400}$ |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $Z$       | 2,6875    | 1,8701    | 1,5452    | 1,3724    |           |           |
| 1s        | 1,00000   |           |           |           |           |           |
| 2s        | -0,15302  | 1,01164   |           |           |           |           |
| 3s        | -0,07409  | -0,15493  | 1,01635   |           |           |           |
| 4s        | -0,03982  | -0,09482  | -0,13621  | 1,01761   |           |           |
| $f_{nlm}$ | $f_{210}$ | $f_{310}$ | $f_{410}$ | $f_{320}$ | $f_{420}$ | $f_{430}$ |
| $Z$       | 1,0457    | 1,0293    | 1,0218    | 1,0002    | 1,0001    | 1,0000    |
| 2p        | 1,00000   |           |           |           |           |           |
| 3p        | -0,01378  | 1,00009   |           |           |           |           |
| 4p        | -0,00847  | -0,01009  | 1,00008   |           |           |           |
| 3d        |           |           |           | 1,00000   |           |           |
| 4d        |           |           |           | -0,00006  | 1,00000   |           |
| 4f        |           |           |           |           |           | 1,00000   |

Rechnung mit Slaterschen Funktionen

| $f_{nlm}$ | $f_{100}$ | $f_{200}$ | $f_{300}$ | $f_{400}$ |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $p$       | 2,6875    | 0,6372    | 0,3588    | 0,2477    |           |           |
| 1s        | 1,00000   |           |           |           |           |           |
| 2s        | -0,16411  | 1,01337   |           |           |           |           |
| 3s        | 0,09477   | -0,65436  | 1,19041   |           |           |           |
| 4s        | -0,06794  | 0,48946   | -1,25787  | 1,46842   |           |           |
| $f_{nlm}$ | $f_{210}$ | $f_{310}$ | $f_{410}$ | $f_{320}$ | $f_{420}$ | $f_{430}$ |
| $p$       | 0,5228    | 0,3011    | 0,2166    | 0,3334    | 0,2275    | 0,2500    |
| 2p        | 1,00000   |           |           |           |           |           |
| 3p        | -0,66358  | 1,20014   |           |           |           |           |
| 4p        | 0,53152   | -1,40393  | 1,55831   |           |           |           |
| 3d        |           |           |           | 1,00000   |           |           |
| 4d        |           |           |           | -0,89836  | 1,34426   |           |
| 4f        |           |           |           |           |           | 1,00000   |

Da Atombahnfunktionen, die sich nach verschiedenen irreduziblen Darstellungen transformieren, zueinander orthogonal sind, kann der oben skizzierte schrittweise Aufbau dieses Funktionensatzes unterteilt werden in voneinander unabhängige Prozeduren für die  $ns$ -,  $np$ -, usw. Funktionen.

Die Ergebnisse der numerischen Rechnung sind zusammengestellt in Tab. 4 für Lithium und in Tab. 5 für Natrium. Neben den Werten der Gesamtenergie sind in den Tabellen die Energiedifferenzen zwischen den Zuständen des Atoms ( $\text{Li}$  bzw.  $\text{Na}$ ) und dem Grundzustand des einfach positiv geladenen Ions ( $\text{Li}^+$

Tabelle 3. *Atombahnfunktionen des Natrium-Atoms, aufgebaut aus einer minimalen Basis von Rechenfunktionen  $f_{nlm}(r, \vartheta, \varphi; p)$ . Bei mehrdimensionalen Darstellungen ist die sich nach der ersten Zeile transformierende Funktion angegeben*

Rechnung mit wasserstoffartigen Funktionen;  $Z$  ist die effektive Kernladungszahl;  $p = Z/n$

| $f_{nlm}$ | $f_{100}$ | $f_{200}$ | $f_{300}$ | $f_{400}$ | $f_{500}$ |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $Z$       | 10,6324   | 8,8540    | 1,4593    | 1,2668    | 1,1729    |           |           |
| $1s$      | 1,00000   |           |           |           |           |           |           |
| $2s$      | -0,08969  | 1,00401   |           |           |           |           |           |
| $3s$      | -0,06058  | 0,09783   | 1,00607   |           |           |           |           |
| $4s$      | -0,02486  | 0,05245   | -0,17301  | 1,01743   |           |           |           |
| $5s$      | -0,01310  | 0,03216   | -0,10701  | -0,11421  | 1,01551   |           |           |
| $f_{nlm}$ | $f_{210}$ | $f_{310}$ | $f_{410}$ | $f_{510}$ | $f_{320}$ | $f_{420}$ | $f_{430}$ |
| $Z$       | 6,7261    | 0,8295    | 0,8681    | 0,8843    | 1,0018    | 1,0014    | 1,0000    |
| $2p$      | 1,00000   |           |           |           |           |           |           |
| $3p$      | -0,05536  | 1,00153   |           |           |           |           |           |
| $4p$      | -0,04371  | 0,06841   | 1,00312   |           |           |           |           |
| $5p$      | -0,03357  | 0,04060   | 0,03944   | 1,00193   |           |           |           |
| $3d$      |           |           |           |           | 1,00000   |           |           |
| $4d$      |           |           |           |           | -0,00047  | 1,00000   |           |
| $4f$      |           |           |           |           |           |           | 1,00000   |

Rechnung mit Slaterschen Funktionen

| $f_{nlm}$ | $f_{100}$ | $f_{200}$ | $f_{300}$ | $f_{400}$ | $f_{500}$ |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $p$       | 10,6258   | 3,2815    | 0,8335    | 0,4265    | 0,2871    |           |           |
| $1s$      | 1,00000   |           |           |           |           |           |           |
| $2s$      | -0,25849  | 1,03286   |           |           |           |           |           |
| $3s$      | 0,03138   | -0,13297  | 1,00825   |           |           |           |           |
| $4s$      | -0,01390  | 0,05916   | -0,48539  | 1,10986   |           |           |           |
| $5s$      | 0,00930   | -0,03961  | 0,33281   | -1,01417  | 1,35906   |           |           |
| $f_{nlm}$ | $f_{210}$ | $f_{310}$ | $f_{410}$ | $f_{510}$ | $f_{320}$ | $f_{420}$ | $f_{430}$ |
| $p$       | 3,4028    | 0,6042    | 0,3365    | 0,2394    | 0,3340    | 0,2277    | 0,2500    |
| $2p$      | 1,00000   |           |           |           |           |           |           |
| $3p$      | -0,05177  | 1,00133   |           |           |           |           |           |
| $4p$      | 0,02809   | -0,57588  | 1,15358   |           |           |           |           |
| $5p$      | -0,02093  | 0,43893   | -1,24598  | 1,48325   |           |           |           |
| $3d$      |           |           |           |           | 1,00000   |           |           |
| $4d$      |           |           |           |           | -0,89693  | 1,34331   |           |
| $4f$      |           |           |           |           |           |           | 1,00000   |

bzw.  $\text{Na}^+$ ) zu finden; diese sind die negativen Ionisierungsenergien für den Grundzustand und die angeregten Zustände. Ein Vergleich der Rechenergebnisse untereinander und mit den experimentellen Resultaten wird erleichtert durch die Fig. 1 und 2 für Lithium bzw. Natrium. Bei den mit Slaterschen Funktionen berechneten Ionisierungsenergien des Li-Atoms fällt die gute Übereinstimmung

Tabelle 4. Tief liegende elektronische Zustände des Lithium-Atoms, berechnet mit einer minimalen Basis von wasserstoffartigen (HTF) bzw. Slaterschen Funktionen (STF) ohne Konfigurationenwechselwirkung. EXP = experimentelle Ergebnisse (Moore [11]). Alle Energiewerte in atomaren Einheiten

| Atom-<br>zustand        | Gesamtenergie |          | Energie (Li) – Energie (Li <sup>+</sup> ) |          |          |
|-------------------------|---------------|----------|---|----------|----------|
|                         | HTF           | STF      | HTF                                       | STF      | EXP      |
| Li <sup>+</sup> 1S      | -7,22265      | -7,22265 | 0   | 0        | 0        |
| Li    4f <sup>2</sup> F | -7,25390      | -7,25390 | -0,03125                                  | -0,03125 | -0,03124 |
| 4d <sup>2</sup> D       | -7,25390      | -7,25386 | -0,03125                                  | -0,03121 | -0,03127 |
| 3d <sup>2</sup> D       | -7,27821      | -7,27821 | -0,05556                                  | -0,05556 | -0,05560 |
| 4p <sup>2</sup> P       | -7,25430      | -7,25412 | -0,03164                                  | -0,03146 | -0,03197 |
| 3p <sup>2</sup> P       | -7,27913      | -7,27909 | -0,05647                                  | -0,05644 | -0,05723 |
| 2p <sup>2</sup> P       | -7,35039      | -7,35039 | -0,12773                                  | -0,12773 | -0,13023 |
| 4s <sup>2</sup> S       | -7,25872      | -7,26053 | -0,03607                                  | -0,03787 | -0,03861 |
| 3s <sup>2</sup> S       | -7,29042      | -7,29570 | -0,06776                                  | -0,07304 | -0,07418 |
| 2s <sup>2</sup> S       | -7,39353      | -7,41791 | -0,17088                                  | -0,19526 | -0,19814 |

Tabelle 5. Tief liegende elektronische Zustände des Natrium-Atoms, berechnet mit einer minimalen Basis von wasserstoffartigen (HTF) bzw. Slaterschen Funktionen (STF) ohne Konfigurationenwechselwirkung. EXP = experimentelle Ergebnisse (Moore [11]). Alle Energiewerte in atomaren Einheiten

| Atom-<br>zustand        | Gesamtenergie |            | Energie (Na) – Energie (Na <sup>+</sup> ) |          |          |
|-------------------------|---------------|------------|---|----------|----------|
|                         | HTF           | STF        | HTF                                       | STF      | EXP      |
| Na <sup>+</sup> 1S      | -160,47493    | -160,94802 | 0   | 0        | 0        |
| Na    4f <sup>2</sup> F | -160,50618    | -160,97927 | -0,03125                                  | -0,03125 | -0,03118 |
| 4d <sup>2</sup> D       | -160,50620    | -160,97926 | -0,03127                                  | -0,03123 | -0,03137 |
| 3d <sup>2</sup> D       | -160,53052    | -161,00362 | -0,05559                                  | -0,05559 | -0,05586 |
| 5p <sup>2</sup> P       | -160,49337    | -160,97704 | -0,01843                                  | -0,02902 | -0,02920 |
| 4p <sup>2</sup> P       | -160,50335    | -160,99867 | -0,02841                                  | -0,05065 | -0,05086 |
| 3p <sup>2</sup> P       | -160,52409    | -161,05781 | -0,04916                                  | -0,10978 | -0,11148 |
| 5s <sup>2</sup> S       | -160,49627    | -160,98458 | -0,02133                                  | -0,03655 | -0,03751 |
| 4s <sup>2</sup> S       | -160,50915    | -161,01705 | -0,03421                                  | -0,06903 | -0,07150 |
| 3s <sup>2</sup> S       | -160,53243    | -161,12354 | -0,05749                                  | -0,17552 | -0,18878 |

mit den experimentellen Werten auf. Für den 2s <sup>2</sup>S-Grundzustand beträgt diese Energiedifferenz 98,6% des Experimentes, für die übrigen Zustände zwischen 98,0 und 100,2%; Clementi [4] erhält mit einer SCF-Rechnung für den Grundzustand 99,0% des Experimentes. Die Unterschiede zwischen Rechnung und Experiment dürften in der Hauptsache den Effekten der Elektronenkorrelation zuzuschreiben sein. Eigenartigerweise ist die berechnete Ionisierungsenergie des 4f <sup>2</sup>F-Zustandes geringfügig größer als die experimentelle; eine Erklärung für diesen sonst nur noch beim 4f <sup>2</sup>F-Zustand des Natriums auftretenden Effekt konnte bis jetzt nicht gefunden werden. Bei Verwendung von wasserstoffartigen Funktionen erhält man ähnlich gute Ergebnisse. Eine Ausnahme sind die ns <sup>2</sup>S-Zustände, besonders der Grundzustand, für den man nur noch 86,2% der experimentellen Ionisierungsenergie erhält.

Die beim Li-Atom nur erst schwach angedeuteten Unterschiede, die sich bei der Verwendung einer minimalen Basis von wasserstoffartigen bzw. Slaterschen

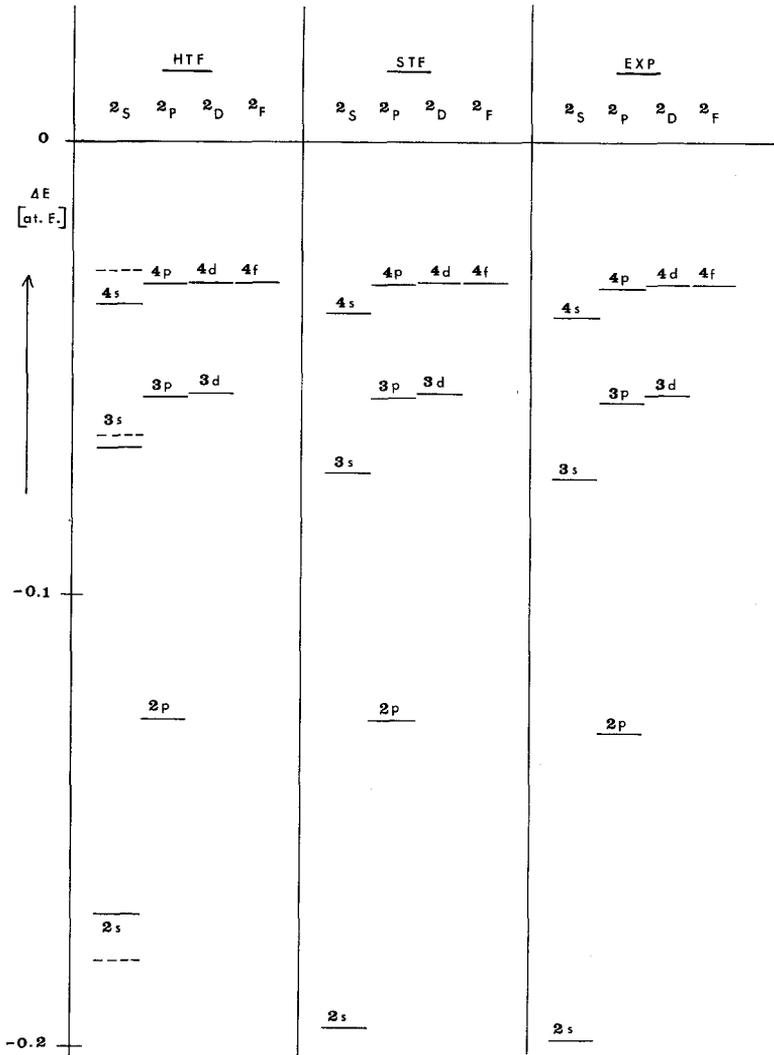


Fig. 1. Tief liegende elektronische Zustände des Lithium-Atoms, berechnet mit einer minimalen Basis von wasserstoffartigen (HTF) bzw. Slaterschen Funktionen (STF) ohne Konfigurationenwechselwirkung (—) bzw. mit Konfigurationenwechselwirkung (-----). Es ist aufgetragen  $\Delta E = E(\text{Li}) - E(\text{Li}^+)$ . EXP = experimentell

Funktionen ergeben, zeigen sich beim Natrium-Atom in stark vergrößerter Form. Während Slatersche Funktionen noch recht brauchbare Energiedifferenzen liefern, z. B. noch 93% der experimentellen Ionisierungsenergie des Grundzustandes (SCF-Rechnung von Clementi [4]: 96%), sind die mit wasserstoffartigen Funktionen berechneten Ionisierungsenergien der  $ns$   $2S$ - und der  $np$   $2P$ -Zustände praktisch unbrauchbar.

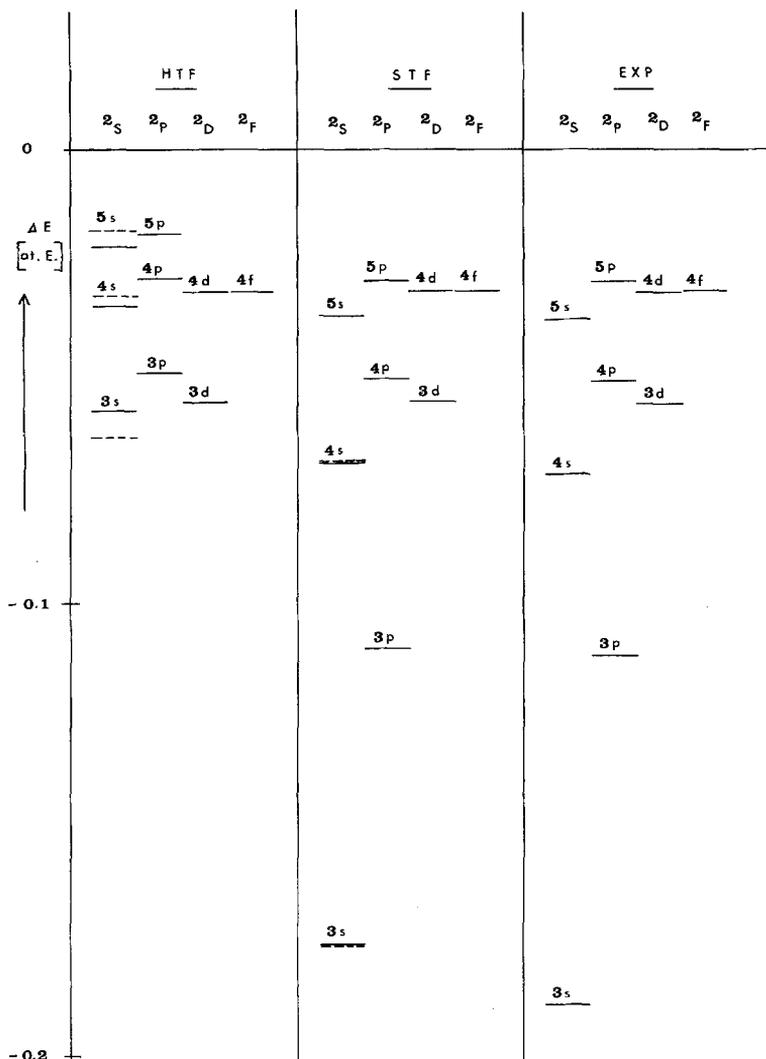


Fig. 2. Tief liegende elektronische Zustände des Natrium-Atoms, berechnet mit einer minimalen Basis von wasserstoffartigen (HTF) bzw. Slaterschen Funktionen (STF) ohne Konfigurationenwechselwirkung (—) bzw. mit Konfigurationenwechselwirkung (---). Es ist aufgetragen  $\Delta E = E(\text{Na}) - E(\text{Na}^+)$ . EXP = experimentell

Mit den Atombahnfunktionen aus den Tab. 2 und 3 werden schließlich noch einige Konfigurationenwechselwirkungsrechnungen durchgeführt. Die hierdurch zu erzielenden Verbesserungen sind im allgemeinen geringfügig; wegen der Invarianz der Spur einer Matrix gegenüber einer Ähnlichkeitstransformation müssen sogar die beim tiefsten Zustand einer irreduziblen Darstellung erzielten Verbesserungen durch Verschlechterungen bei den angeregten Zuständen erkauft werden. Einige Ionisierungsenergien, die sich von den ohne Konfigurationen-

wechselwirkung erhaltenen deutlich unterscheiden, sind (mit negativem Vorzeichen) in den Fig. 1 und 2 als unterbrochene Linie eingetragen. Die größten Veränderungen zeigen die mit wasserstoffartigen Funktionen berechneten  $ns^2S$ -Zustände von Lithium und Natrium. Die Ionisierungsenergien der  $ns^2S$ - und der  $np^2P$ -Zustände des Natriums sind jedoch nach wie vor sehr weit vom experimentellen Wert entfernt.

#### 4. Das Ammoniumradikal

Es werden folgende Zustände (mit Ausnahme von  $5s^2A_1$ ) des  $NH_4$ -Radikals berechnet:

$$(1s a_1)^2 (2s a_1)^2 (2p t_2)^6 (n\gamma'\gamma)^1; n\gamma'^2\Gamma$$

$$\gamma = a_1: 3s^2A_1; 4s^2A_1; 5s^2A_1; 4f^2A_2;$$

$$\gamma = t_2: 3p^2T_2; 3d^2T_2; 4p^2T_2; 4d^2T_2; 4f^2T_2;$$

$$\gamma = e: 3d^2E; 4d^2E;$$

$$\gamma = t_1: 4f^2T_1.$$

Für die Molekülbahnfunktionen werden Bezeichnungen  $n\gamma'\gamma$  verwendet. Hierbei geben  $\gamma'$  bzw.  $\gamma$  das Transformationsverhalten der Funktion bezüglich der Kugeldrehgruppe bzw. der Symmetriegruppe des Moleküls an;  $n\gamma'$  ist die Atombahnfunktion des vereinigten Atoms, aus der durch Symmetrierniedrigung die Molekülbahnfunktion  $n\gamma'\gamma$  hervorgeht. In der Bezeichnung der Zustände  $n\gamma'^2\Gamma$  ist  $n\gamma'$  eine Abkürzung für die vom Leuchtelektron besetzte Funktion  $n\gamma'\gamma$ , während  $^2\Gamma$  das Verhalten des Molekülzustandes gegenüber den Symmetrieeoperationen der Punktgruppe  $T_d$  angibt; auf eine zusätzliche Angabe von  $\gamma$  kann man verzichten.

Der Aufbau der Molekülbahnfunktionen für das  $NH_4$ -Radikal aus wasserstoffartigen bzw. Slaterschen Funktionen bei Verwendung einer minimalen Basis geht aus den Tab. 6 und 7 hervor. Die Berechnung kann hier getrennt nach irreduziblen Darstellungen erfolgen, da aus jeder Konfiguration nur ein einziger (mehrfach entarteter) Zustand hervorgeht. Der  $NH_4^+$ -Rumpf (d. h. NH-Atomabstand und Funktionen  $1s a_1$ ,  $2s a_1$  und  $2p t_2$ ) wird für alle Zustände von gleichem Symmetrieverhalten bei der Berechnung des tiefsten Zustandes optimiert und für die höheren Zustände beibehalten. Die hierbei erhaltenen NH-Atomabstände sind aufgeführt in Tab. 9. Zum Vergleich mit dem  $NH_4^+$ -Rumpf werden in Tab. 8 die Molekülbahnfunktionen und in Tab. 9 der NH-Abstand für das freie  $NH_4^+$ -Ion mitgeteilt.

Die für das Ammoniumradikal mit minimaler Basis von wasserstoffartigen bzw. Slaterschen Funktionen erhaltenen Energiewerte sind in Tab. 10 zusammengestellt; es sind die Werte der Gesamtenergie und die Energiedifferenzen  $E(NH_4) - E(NH_4^+)$  eingetragen. Die mit wasserstoffartigen Funktionen berechneten Gesamtenergiewerte liegen alle deutlich höher als die mit Slaterschen Funktionen erhaltenen; dieses Resultat stimmt mit unseren Erfahrungen beim Na-Atom überein. Die Energiedifferenzen sind in Fig. 3 graphisch dargestellt. Mit Slaterischen Funktionen erhält man ein Termsystem, das die erwartete große Ähnlichkeit

Tabelle 6. Molekülabnahmefunktionen des tetraedrischen  $\text{NH}_4$ -Radikals, aufgebaut aus einer minimalen Basis von wasserstoffartigen Funktionen  $f_{\text{nim}}(r, \vartheta, \varphi; p)$  und geordnet nach dem Transformationsverhalten der höheren Funktionen. Es ist zu beachten, daß die Funktionen des  $\text{NH}_4^+$ -Rumpfes in den 3 Tabellen schwach voneinander abweichen. Bei mehrdimensionalen Darstellungen ist die sich nach der ersten Zeile transformierende Funktion angegeben.  $Z$  ist die effektive Kernladungszahl;  $p = Z/n$

|                  |           |           |           |           |           |           |            |            |
|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| $f_{\text{nim}}$ | $f_{100}$ | $f_{200}$ | $f_{210}$ | $f_{300}$ | $f_{400}$ | $f_{432}$ | $f_{43-2}$ |            |
| $Z$              | 6,6351    | 5,0630    | 3,1631    | 3,8498    | 1,2722    | 1,0032    | 1,0032     |            |
| $1s a_1$         | 1,00000   |           |           |           |           |           |            |            |
| $2s a_1$         | -0,12355  | 1,00760   |           |           |           |           |            |            |
| $2p t_2$         |           |           | 1,00000   |           |           |           |            |            |
| $3s a_1$         | -0,07217  | -0,20743  |           | 1,02562   |           |           |            |            |
| $4s a_1$         | -0,05770  | -0,02005  |           | 0,13909   | 1,01027   |           |            |            |
| $4f a_1$         |           |           |           |           |           | 0,70710   | -0,70710   |            |
| $f_{\text{nim}}$ | $f_{100}$ | $f_{200}$ | $f_{210}$ | $f_{310}$ | $f_{410}$ | $f_{430}$ | $f_{422}$  | $f_{42-2}$ |
| $Z$              | 6,6428    | 5,0563    | 3,1947    | 2,1266    | 1,7214    | 0,9996    | 1,0827     | 1,0594     |
| $1s a_1$         | 1,00000   |           |           |           |           |           |            |            |
| $2s a_1$         | -0,12443  | 1,00771   |           |           |           |           |            |            |
| $2p t_2$         |           |           | 1,00000   |           |           |           |            |            |
| $3p t_2$         |           |           | -0,26157  | 1,03364   |           |           |            |            |
| $4p t_2$         |           |           | -0,12513  | -0,20466  | 1,03465   | 1,00000   |            |            |
| $4f t_2$         |           |           |           |           |           |           |            |            |
| $3d t_2$         |           |           |           |           |           |           | 0,70710    | -0,70710   |
| $4d t_2$         |           |           |           |           |           |           | -0,01713   | 0,01713    |
| $f_{\text{nim}}$ | $f_{100}$ | $f_{200}$ | $f_{210}$ | $f_{320}$ | $f_{420}$ | $f_{432}$ | $f_{43-2}$ |            |
| $Z$              | 6,6423    | 5,0632    | 3,2087    | 1,0231    | 1,0172    | 1,0007    | 1,0007     |            |
| $1s a_1$         | 1,00000   |           |           |           |           |           |            |            |
| $2s a_1$         | -0,12392  | 1,00764   |           |           |           |           |            |            |
| $2p t_2$         |           |           | 1,00000   |           |           |           |            |            |
| $3d e$           |           |           |           | 1,00000   |           |           |            |            |
| $4d e$           |           |           |           | -0,00650  | 1,00002   |           |            |            |
| $4f t_1$         |           |           |           |           |           | 0,70710   | 0,70710    |            |

Tabelle 7. Molekülorbitalfunktionen des tetraedrischen  $\text{NH}_4^+$ -Radikals, aufgebaut aus einer minimalen Basis von Slater'schen Funktionen  $f_{nlm}(r, \vartheta, \varphi, p)$  und geordnet nach dem Transformationsverhalten der höheren Funktionen. Es ist zu beachten, daß die Funktionen des  $\text{NH}_4^+$ -Rumpfes in den 3 Tabellen schwach voneinander abweichen. Bei mehrdimensionalen Darstellungen ist die sich nach der ersten Zeile transformierende Funktion angegeben

|           |           |           |           |           |           |           |            |            |           |            |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|-----------|------------|
| $f_{nlm}$ | $f_{100}$ | $f_{200}$ | $f_{210}$ | $f_{300}$ | $f_{400}$ | $f_{432}$ | $f_{43-2}$ |            |           |            |
| $p$       | 6,6680    | 1,8070    | 1,5986    | 0,6664    | 0,3715    | 0,2509    | 0,2509     |            |           |            |
| $1s$      | 1,00000   |           |           |           |           |           |            |            |           |            |
| $2s$      | -0,20730  | 1,02126   |           |           |           |           |            |            |           |            |
| $2p$      |           |           | 1,00000   |           |           |           |            |            |           |            |
| $3s$      | 0,05528   | -0,29269  |           | 1,04026   |           |           |            |            |           |            |
| $4s$      | -0,02803  | 0,14999   |           | -0,62161  | 1,16519   |           |            |            |           |            |
| $4f$      |           |           |           |           |           | 0,70710   | -0,70710   |            |           |            |
| $f_{nlm}$ | $f_{100}$ | $f_{200}$ | $f_{210}$ | $f_{310}$ | $f_{410}$ | $f_{430}$ | $f_{322}$  | $f_{32-2}$ | $f_{422}$ | $f_{42-2}$ |
| $p$       | 6,6678    | 1,8027    | 1,6075    | 0,4716    | 0,2953    | 0,2499    | 0,3641     | 0,3641     | 0,2380    | 0,2380     |
| $1s$      | 1,00000   |           |           |           |           |           |            |            |           |            |
| $2s$      | -0,20647  | 1,02109   |           |           |           |           |            |            |           |            |
| $2p$      |           |           | 1,00000   |           |           |           |            |            |           |            |
| $3p$      |           |           | -0,17323  |           | 1,01489   |           |            |            |           |            |
| $4p$      |           |           | 0,11308   |           | -0,76554  | 1,25271   |            |            |           |            |
| $4f$      |           |           |           |           |           | 1,00000   |            |            |           |            |
| $3d$      |           |           |           |           |           |           | 0,70710    | -0,70710   | 0,91249   | -0,91249   |
| $4d$      |           |           |           |           |           |           | -0,57676   | 0,57676    |           |            |
| $f_{nlm}$ | $f_{100}$ | $f_{200}$ | $f_{210}$ | $f_{320}$ | $f_{420}$ | $f_{432}$ | $f_{43-2}$ |            |           |            |
| $p$       | 6,6680    | 1,8059    | 1,6103    | 0,3412    | 0,2305    | 0,2501    | 0,2501     |            |           |            |
| $1s$      | 1,00000   |           |           |           |           |           |            |            |           |            |
| $2s$      | -0,20709  | 1,02121   |           |           |           |           |            |            |           |            |
| $2p$      |           |           | 1,00000   |           |           |           |            |            |           |            |
| $3d$      |           |           |           | 1,00000   |           |           |            |            |           |            |
| $4d$      |           |           |           | -0,87817  | 1,33086   |           |            |            |           |            |
| $4f$      |           |           |           |           |           | 0,70710   | 0,70710    |            |           |            |

Tabelle 8. Molekülbahnfunktionen des tetraedrischen  $\text{NH}_4^+$ -Ions, berechnet mit einer minimalen Basis von wasserstoffartigen (HTF) bzw. Slaterschen Funktionen (STF).  $Z$  ist die effektive Kernladungszahl;  $p = Z/n$

| HTF       |           |           |           | STF       |           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $f_{nlm}$ | $f_{100}$ | $f_{200}$ | $f_{210}$ | $f_{nlm}$ | $f_{100}$ | $f_{200}$ | $f_{210}$ |
| $Z$       | 6,6423    | 5,0555    | 3,2084    | $p$       | 6,6680    | 1,8038    | 1,6054    |
| $1s a_1$  | 1,00000   |           |           | $1s a_1$  | 1,00000   |           |           |
| $2s a_1$  | -0,12446  | 1,00771   |           | $2s a_1$  | -0,20669  | 1,02113   |           |
| $2p t_2$  |           |           | 1,00000   | $2p t_2$  |           |           | 1,00000   |

Tabelle 9. NH-Atomabstand für tetraedrisches  $\text{NH}_4$ -Radikal bzw.  $\text{NH}_4^+$ -Ion in atomaren Einheiten. Die angegebenen Werte sind für den jeweils tiefsten zu einer bestimmten irreduziblen Darstellung gehörenden Zustand berechnet. Die Rechnung wird mit wasserstoffartigen (HTF) bzw. Slaterschen Funktionen (STF) durchgeführt (minimale Basis)

|                 | Molekül-<br>zustände | NH-Atomabstand |        |
|-----------------|----------------------|----------------|--------|
|                 |                      | HTF            | STF    |
| $\text{NH}_4^+$ | $^1A_1$              | 1,8068         | 1,8808 |
| $\text{NH}_4$   | $^2T_1, ^2E$         | 1,8110         | 1,8789 |
|                 | $^2T_2$              | 1,8092         | 1,8738 |
|                 | $^2A_1$              | 1,8189         | 1,8763 |

Tabelle 10. Tief liegende elektronische Zustände des tetraedrischen  $\text{NH}_4$ -Radikals, berechnet mit einer minimalen Basis von wasserstoffartigen (HTF) bzw. Slaterschen Funktionen (STF) ohne Konfigurationswechselwirkung. Alle Energiewerte in atomaren Einheiten

| Molekül-<br>zustand | Gesamtenergie |           | Energie( $\text{NH}_4$ )-Energie( $\text{NH}_4^+$ ) |          |          |
|---------------------|---------------|-----------|---|----------|----------|
|                     | HTF           | STF       | HTF   | STF      |          |
| $\text{NH}_4^+$     | $^1A_1$       | -55,48937 | -55,80859   | 0        | 0        |
| $\text{NH}_4$       | $4f ^2T_1$    | -55,52056 | -55,83977   | -0,03118 | -0,03117 |
|                     | $4d ^2E$      | -55,52079 | -55,84000   | -0,03141 | -0,03141 |
|                     | $3d ^2E$      | -55,54528 | -55,86448   | -0,05590 | -0,05588 |
|                     | $4f ^2T_2$    | -55,52046 | -55,83975   | -0,03109 | -0,03116 |
|                     | $4d ^2T_2$    | -55,52138 | -55,84089   | -0,03201 | -0,03230 |
|                     | $4p ^2T_2$    | -55,52787 | -55,85262   | -0,03849 | -0,04403 |
|                     | $3d ^2T_2$    | -55,54643 | -55,86590   | -0,05706 | -0,05731 |
|                     | $3p ^2T_2$    | -55,56113 | -55,89983   | -0,07175 | -0,09123 |
|                     | $4f ^2A_1$    | -55,51920 | -55,83955   | -0,02983 | -0,03096 |
|                     | $5s ^2A_1$    |           |   |          |          |
|                     | $4s ^2A_1$    | -55,51686 | -55,86760   | -0,02748 | -0,05901 |
| $3s ^2A_1$          | -55,52592     | -55,94836 | -0,03654  | -0,13977 |          |

mit dem (experimentellen bzw. mit STF berechneten) Termsystem der Alkaliatome hat, während das mit wasserstoffartigen Funktionen berechnete stark davon abweicht. Ähnlich wie beim Na-Atom liegen die  $ns ^2A_1$ - und die  $np ^2T_2$ -Zustände mit wasserstoffartigen Funktionen teilweise wesentlich höher als mit



Man sieht also, daß man mit wasserstoffartigen Funktionen selbst bei Anwendung von Konfigurationenwechselwirkung (wie beim Na-Atom) keine sinnvollen Aussagen über die Ionisierungsenergien des  $\text{NH}_4$ -Radikals machen kann, während die Slaterschen Funktionen für eine Beschreibung der angeregten Zustände sicher gut geeignet sind.

Die Rechenergebnisse für den Grundzustand von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4^-$  (minimale Basis, Slatersche Funktionen) bzw.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4$  und  $\text{NH}_4^+$  (erweiterte Basis, Slatersche Funktionen), die in der folgenden Diskussion zusätzlich zu den hier mitgeteilten Resultaten verwendet werden, sind der Arbeit von Strehl [14] entnommen.

### 5. Diskussion der Ergebnisse

Die für das  $\text{NH}_4$ -Radikal einerseits und die Alkaliatome Li und Na andererseits durchgeführten Rechnungen zeigen, daß für eine Erörterung der Eigenschaften unseres  $\text{NH}_4$ -Modells und für deren Vergleich mit den physikalischen Realitäten nur die mit Slaterschen Funktionen erhaltenen Resultate in Frage kommen.

Zunächst soll der  $3s^2A_1$ -Grundzustand des  $\text{NH}_4$ -Radikals diskutiert werden. Bei Verwendung einer minimalen Basis erhalten wir eine Gesamtenergie von  $-55,948$  at. E., mit einer erweiterten Basis  $-56,045$  at. E. Die mit aufwendigeren Einzentrumentwicklungen berechneten Resultate von Bishop ( $-56,415$  at. E.) und Melton u. Joy ( $-56,150$  at. E.) sind zwar hinsichtlich der Gesamtenergie besser als unsere, doch wird z. B. die Ionisierungsenergie bei uns vergleichbar gut erhalten.

Für den NH-Atomabstand errechnen wir mit minimaler Basis  $1,879$  at. E. und mit erweiterter Basis  $1,963$  at. E.; unsere Werte liegen damit in der Nähe der von Bishop ( $1,880$ ) und Melton u. Joy ( $1,996$ ) angegebenen. Es ist erwähnenswert, daß das Kerngerüst des Radikals und des  $\text{NH}_4^+$ -Ions sich nur geringfügig voneinander unterscheiden; der berechnete NH-Abstand in  $\text{NH}_4^+$  beträgt  $1,880$  at. E. (minimale Basis) bzw.  $1,960$  at. E. (erweiterte Basis).

Einen Einblick in den Aufbau der Elektronenhülle unseres Modellmoleküls gewinnen wir durch Untersuchung der radialen Ladungsdichtefunktionen  $(r \times R_{ny^{\gamma}}(r))^2$  (Fig. 4). Es zeigt sich, daß die Funktionen des  $\text{NH}_4^+$ -Rumpfes im Radikal fast identisch sind mit denen des freien  $\text{NH}_4^+$ -Ions; das gilt für die Rechnung mit minimaler Basis ebenso wie für die mit erweiterter Basis. Aus Fig. 4 ist weiter zu ersehen, daß sich das Leuchtelektron des Radikals vorzugsweise weit außerhalb des  $\text{NH}_4^+$ -Rumpfes aufhält. Die Elektronenhülle unseres  $\text{NH}_4$ -Modells hat somit starke Ähnlichkeit mit derjenigen der Alkalimetalle.

Der Radius der maximalen radialen Ladungsdichte in der äußersten besetzten Elektronenschale wird als ein vernünftiges Maß für den Atomradius bei Alkalimetallen angesehen (vgl. Slater [13]). Der Wert dieser Größe für die  $3s a_1$ -Funktion des  $\text{NH}_4$ -Radikals beträgt  $4,50$  at. E. und ist damit erheblich größer als die ebenfalls mit minimaler Basis berechneten Werte bei Lithium und Natrium ( $3,14$  bzw.  $3,60$  at. E.). Ein Vergleich des  $\text{NH}_4$ -Resultats mit den aus Festkörperuntersuchungen erhaltenen semiempirischen Werten (Tab. 11) legt eine enge Verwandtschaft zwischen  $\text{NH}_4$  und Rb nahe, die für die Ionen wegen der Gleichheit

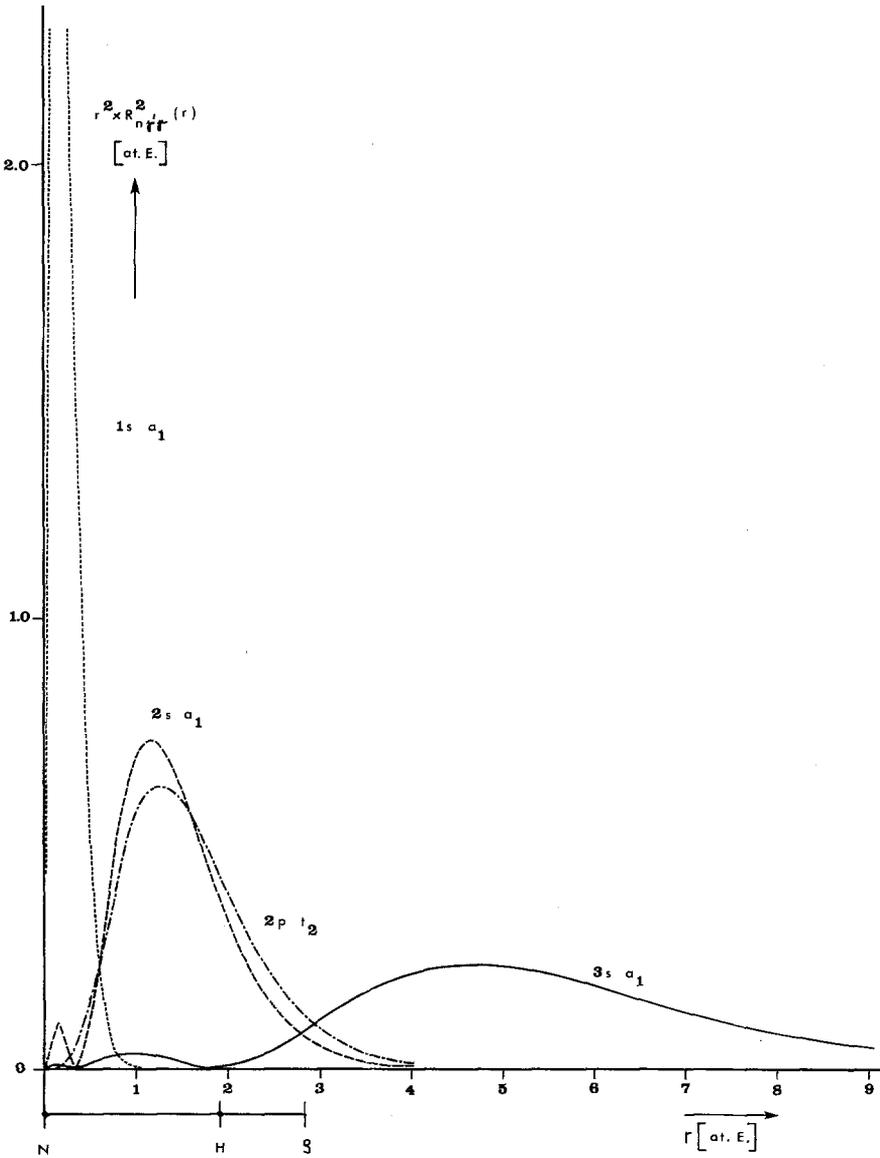


Fig. 4. Radiale Ladungsdichtefunktionen  $r^2 \times R_{n\gamma}^2(r)$  für den Grundzustand des tetraedrischen  $\text{NH}_4$ -Radikals ( $3s^2 A_1$ ).  $\rho$  gibt den Ionenradius von  $\text{NH}_4^+$  an

der Gitterabstände in Ammonium- und Rubidiums Salzen schon seit längerer Zeit gesichert ist (z. B. Bleik [2]).

Wir wollen versuchen, aus dem letzten Ergebnis eine Schlußfolgerung für die metallammoniakalischen Lösungen zu ziehen. Es ist hierbei eine gewisse Vorsicht angebracht, da Atom- und Ionenradien nicht präzise und unabhängig von der Umgebung definiert werden können. Wir setzen (als Arbeitshypothese) voraus,

Tabelle 11. Atom- und Ionenradien ( $q_a$  bzw.  $q_i$ ) der Alkalimetalle aus Festkörperuntersuchungen nach Slater [13]. Als Ionenradien sind Mittelwerte aus verschiedenen Bestimmungen angegeben.  $q_d = (q_a^3 - q_i^3)^{1/3}$ . Alle Zahlenwerte in atomaren Einheiten

|       | Li         | Na         | K          | Rb         | Cs         |
|-------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $q_a$ | 2,74       | 3,40       | 4,16       | 4,44       | 4,91       |
| $q_i$ | 1,30       | 1,83       | 2,51       | 2,81       | 3,16       |
|       | $\pm 0,17$ | $\pm 0,03$ | $\pm 0,00$ | $\pm 0,01$ | $\pm 0,04$ |
| $q_d$ | 2,64       | 3,21       | 3,83       | 4,03       | 4,43       |

Tabelle 12. Ionisierungsenergien des elektronischen Grundzustandes der Alkalimetalle und des Ammoniumradikals (in at. E.). Die experimentellen Werte für die Alkalimetalle sind dem Tabellenwerk von Moore [11] entnommen, der experimentelle Wert für  $\text{NH}_4$  stammt aus der Arbeit von Melton u. Joy [10]

|                  | Li    | Na    | K     | Rb    | Cs    | $\text{NH}_4$ |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|
| Experimentell    | 0,198 | 0,189 | 0,159 | 0,153 | 0,143 | (0,217)       |
| minimale Basis   | 0,195 | 0,176 |       |       |       | 0,140         |
| erweiterte Basis |       |       |       |       |       | 0,147         |

daß außer dem elektrolytischen Dissoziationsgleichgewicht



auch das Gleichgewicht



Me = Alkalimetall

eine merkliche Rolle spielt. Die bei der Lösung von Alkalimetallen in  $\text{NH}_3$  beobachtete Volumenänderung wird in der Literatur einem (solvatisierten) Elektron zugeschrieben, dessen „Radius“ zwischen 5,67 und 6,31 at. E. liegen soll (Jolly [9], Hutchison, O'Reilly [8], Gunn, Green [7]). Zum Vergleich haben wir aus den in Tab. 11 genannten Radien  $q_a$  und  $q_i$  die Volumendifferenz zwischen Atom und Ion berechnet und den Radius einer gleich großen Kugel ( $q_d$ ) angegeben. Setzt man die Radien für  $\text{NH}_4$  und  $\text{NH}_4^+$  gleich denen von Rb und  $\text{Rb}^+$ , dann sollte der Lösungsvorgang für die Alkalimetalle Li, Na und K mit einer Volumenvergrößerung verbunden sein, bei Cs mit einer Volumenverminderung. In Anbetracht der von uns gemachten Annahmen und der Schwierigkeiten bei der Definition von Atom- und Ionenradien ist die qualitative Übereinstimmung unserer Resultate für Li, Na und K mit dem Experiment schon recht befriedigend.

Die Ähnlichkeit des  $\text{NH}_4$ -Radikals mit den Alkalimetallen zeigt sich besonders deutlich bei der Ionisierungsenergie des  $3s^2 4p_1$ -Grundzustandes. In Tab. 12 haben wir den von uns mit minimaler Basis berechneten Werten für Lithium und Natrium die mit minimaler bzw. erweiterter Basis erhaltenen für  $\text{NH}_4$  gegenübergestellt. Unsere Resultate für die Ionisierungsenergie des  $\text{NH}_4$ -Radikals sind in Übereinstimmung mit den Werten von Bishop (0,145 at. E.) und Melton u. Joy (0,146 at. E.). Im Falle der Alkaliatome Lithium und Natrium ist die Abweichung der berechneten von der experimentellen Ionisierungsenergie recht gering und

Tabelle 13. Werte der Gesamtenergie für trigonal-pyramidales  $\text{NH}_3$  und tetraedrisches  $\text{NH}_4^-$ ,  $\text{NH}_4$  und  $\text{NH}_4^+$ , berechnet mit einer minimalen bzw. erweiterten Basis von Slaterschen Funktionen. Zusätzlich sind die Energiedifferenzen zwischen den molekularen Energiewerten eingetragen. Alle Zahlenwerte in atomaren Einheiten

|   |  |
|---|--|
| $  \begin{array}{c}  \text{NH}_4^- \\  -55,939 \\    \\  -0,009 \\  \text{NH}_4 \\  -55,948 \\    \\  0,140 \\  \text{NH}_3 \quad \text{NH}_4^+ \\  -55,427 \quad 0,382 \quad -55,809  \end{array}  $ <p style="text-align: center;">minimale Basis</p> | $  \begin{array}{c}  \text{NH}_4 \\  -56,045 \\    \\  0,466 \\  \text{NH}_3 \quad \text{NH}_4^+ \\  -55,579 \quad 0,319 \quad -55,898  \end{array}  $ <p style="text-align: center;">erweiterte Basis</p> |
|---|--|

hauptsächlich der Differenz aus der Korrelationsenergie von Ion und Atom zuzuschreiben; diese Differenz beträgt etwa 0,002 at. E. bei Li und 0,007 at. E. bei Na (Clementi [3]). Es ist sicher zulässig, bei  $\text{NH}_4$  eine ähnliche Korrektur wie z. B. bei Natrium anzunehmen, da sich das Leuchtelektron (des Modells) im Mittel weit außerhalb eines gegenüber dem freien Ion nur sehr wenig gestörten  $\text{NH}_4^-$ -Rumpfes befindet. Die experimentelle Ionisierungsenergie von  $\text{NH}_4$  wird etwa der von Kalium oder Rubidium entsprechen; der von Melton u. Joy [10] experimentell bestimmte Zahlenwert ( $0,217 \pm 0,018$  at. E.) scheint uns zu groß zu sein.

Bezüglich des Zerfalls in  $\text{NH}_3$  und H ergibt die Rechnung mit minimaler Basis (Tab. 13) ein stabiles  $\text{NH}_4$ , während man mit erweiterter Basis ein instabiles Radikal erhält (Energiedifferenzen 0,521 bzw. 0,466 at. E.; die Stabilitätsgrenze liegt bei 0,5 at. E.). Der Unterschied ist in der Hauptsache auf die im ersten Fall viel zu große Protonenaffinität von  $\text{NH}_3$  zurückzuführen; verwendet man für diese den wahrscheinlichsten experimentellen Wert (0,330 at. E.) und für die Ionisierungsenergie von  $\text{NH}_4$  0,147 at. E., dann erhält man als Trennungsenergie  $D(\text{H}_3\text{N}\dots\text{H})$  0,477 at. E.; bringt man an der Ionisierungsenergie noch eine (geschätzte) Korrelationskorrektur von 0,007 at. E. an (vgl. Na), dann erhöht sich die Trennungsenergie auf 0,484 at. E. und läge damit knapp unter der Stabilitätsgrenze.

In Tab. 13 haben wir noch das mit minimaler Basis berechnete  $\text{NH}_4^-$ -Ion eingetragen. Seine Gesamtenergie liegt nur wenig oberhalb der von  $\text{NH}_4$ . Nimmt man an, daß als Differenz der Korrelationsenergie von  $\text{NH}_4$  und  $\text{NH}_4^-$  diejenige von Na und  $\text{Na}^-$  (0,032 at. E.; extrapoliert aus den Tabellen von Clementi [3]) verwendbar ist, dann sollte sich für  $\text{NH}_4$  eine Elektronenaffinität von 0,021 at. E. ergeben. Die nach der gleichen Methode aus den Gesamtenergiewerten von Clementi [4] berechnete Elektronenaffinität von Natrium beträgt 0,028 at. E., die durch isoelektronische Extrapolation gewonnene liegt bei 0,017 at. E. (Vedenyev *et al.* [15]). Die Frage der Stabilität von  $\text{NH}_4^-$  soll hier nicht näher erörtert werden. Es ist jedoch erwähnenswert, daß die molare paramagnetische Suszeptibilität von metallammoniakalischen Lösungen bei niedriger Metall-

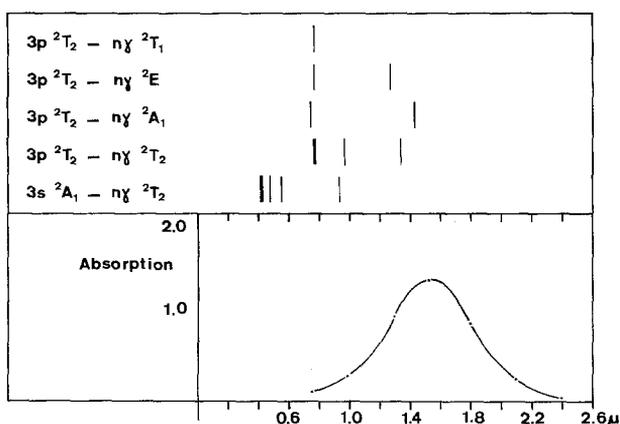
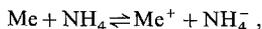


Fig. 5. Absorptionsspektrum einer Lösung von Natrium in flüssigem  $\text{NH}_3$  bei  $-65^\circ\text{C}$  (Gold, Jolly [5]) und berechnete Wellenlängen für einige elektronische Übergänge des freien  $\text{NH}_4$ -Radikals

konzentration einem ungepaarten Elektron entspricht, während bei höherer Konzentration ( $>0,1$  molar) eine fast vollständige Paarbildung der Elektronen stattfindet; vielleicht kann man diesen Effekt durch Bildung von  $\text{NH}_4^-$ -Ionen erklären, etwa nach einem Gleichgewicht



das durch Erhöhung der Metallkonzentration nach rechts verschoben wird.

Die elektronisch angeregten Zustände von  $\text{NH}_4$  sind weder experimentell bekannt noch bisher theoretisch untersucht worden. Aus den Ergebnissen unserer numerischen Rechnungen geht hervor, daß die durch Anregung des Leuchtelektrons entstehenden einfach angeregten Zustände bezüglich der Autoionisation stabil sein sollten. Die Lage entsprechender Zustände bei Ammonium und Natrium, bezogen auf das entsprechende einfach positiv geladene Ion, ist sehr ähnlich; neben geringfügig voneinander abweichenden Ionisierungsenergien ist der wichtigste qualitative Unterschied die Aufspaltung der höher entarteten Zustände des vereinigten Atoms in mehrere dicht beieinander liegende Molekülzustände infolge der Symmetrierniedrigung (z. B. spaltet  $3d^2D$  des Na-Atoms auf in  $3d^2T_2 + 3d^2E$  des  $\text{NH}_4$ -Radikals).

Eine der auffälligsten Eigenschaften der metallammoniakalischen Lösungen ist das optische Verhalten im nahen ultraroten Spektralbereich. Fig. 5 zeigt das Absorptionsspektrum einer Lösung von Na in flüssigem Ammoniak. In Form eines Strichdiagramms haben wir dazu einige berechnete Übergänge eingezeichnet, die auf dem Grundzustand  $3s^2A_1$  bzw. dem ersten angeregten Zustand  $3p^2T_2$  enden. Wie die Abbildung zeigt, sollte man auch bei der Deutung des Spektrums das Ammoniumradikal nicht ausschließen.

Wir sind uns über den Modellcharakter der hier angestellten Überlegungen im klaren; die Deutungsversuche des Verhaltens metallammoniakalischer Lösungen über das  $\text{NH}_4$ -Radikal sollen daher nur als möglicher Ausgangspunkt für weitergehende Untersuchungen verstanden werden.

Für die Möglichkeit, die numerischen Rechnungen mit der elektronischen Rechenanlage CD 6600 im Regionalen Rechenzentrum der Universität Stuttgart ausführen zu dürfen, sind wir Herrn Prof. Dr. J. H. Argyris und der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. H. Dorada von der Firma Control Data GmbH danken wir für tatkräftige Hilfe bei der Ausführung der numerischen Rechnungen. Einer von uns (W. Sarholz) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

### Literaturverzeichnis

1. Bishop, D. M.: *J. chem. Physics* **40**, 432 (1964).
2. Bleik, W. E.: *J. chem. Physics* **2**, 161 (1934).
3. Clementi, E.: *J. chem. Physics* **39**, 175 (1963).
4. — Tables of atomic wave functions, a supplement to the paper: Ab initio computations in atoms and molecules, *IBM Journal* **9**, 2 (1965).
5. Gold, M., Jolly, W. L.: *Inorg. Chem.* **1**, 818 (1962).
6. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, System-Nummer 23 (Ammonium). Berlin: Verlag Chemie 1936.
7. Gunn, S. R., Green, L. R.: *J. chem. Physics* **36**, 363 (1962).
8. Hutchison Jr., C. A., O'Reilly, D. E.: *J. chem. Physics* **34**, 163 (1961).
9. Jolly, W. L.: *Progr. Inorg. Chem.* **1**, 235 (1959).
10. Melton, C. E., Joy, H. W.: *J. chem. Physics* **46**, 4275 (1967).
11. Moore, C. E.: *Atomic energy levels*, Vol. 1, Circ. 467, Washington: National Bureau of Standards 1949.
12. Mulliken, R. S.: *J. chem. Physics* **1**, 499 (1933).
13. Slater, J. C.: *Quantum theory of molecules and solids*, Vol. 2. New York: Mc Graw-Hill 1965.
14. Strehl, W.: *Dissertation*, Frankfurt a. M. (1970).
15. Vedenev, V. I., Gurvich, L. V., Kondrat'yev, V. N., Medvedev, V. A., Frankevich, Ye. L.: *Bond energies, ionization potentials and electron affinities*. London: Edward Arnold Publishers Ltd. 1966.
16. Joy, H. W., Schaad, L. J., Handler, G. S.: *J. chem. Physics* **41**, 2026 (1964).

Wolfgang Strehl  
Institut für theoretische Chemie der Universität  
D-6000 Frankfurt am Main, Robert-Mayer-Str. 11