

VB+CI-Berechnungen an den Hydriden NH und OH*

N. GRÜN

Institut für Theoretische Physik der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 21 a, 1869—1877 [1966]; eingegangen am 13. August 1966)

Die Grundzustände der Hydride NH und OH werden mit verschiedenen ausführlichen Sätzen von Versuchsfunktionen berechnet. Der Abfallparameter der 1s-Funktion vom Wasserstoffatom wird variiert. Ionenstrukturen N^-H^+ und O^-H^+ werden berücksichtigt und dabei für N^- und O^- auch Konfigurationen p^3p' bzw. p^4p' mit einem „weiter außen“ eingegebenen p-Elektron verwendet. Für die Grundzustände werden Dipolmomente berechnet. Angeregte Terme werden mit einem kleinen Satz von Funktionen behandelt. Zu den Grundzuständen und den angeregten Zuständen werden Potentialkurven gezeichnet und daraus mit Hilfe eines Polynoms vierten Grades spektroskopische Daten gewonnen.

Bei den bisherigen ausführlichen Berechnungen der Hydride NH und OH wurde fast ausschließlich die MO-Methode verwendet und zwar meist in der Form LCAO—MO—SCF (eventuell + CI) ^{1—5}. Die Gesamtenergien liegen alle über 99% des experimentellen Wertes, die Bindungsenergien bei weniger als 50%. Die Dipolmomente ergeben sich zu klein. Spektroskopische Daten wurden meistens nicht berechnet.

PEYERIMHOFF ⁶ erreichte in einer VB+CI-Berechnung des HF-Moleküls eine Bindungsenergie von 83% des experimentellen Wertes. Dabei wurde in der polaren Struktur F^-H^+ einem der 2p-Elektronen die Möglichkeit gegeben, sich „weiter außen“ aufzuhalten. Die Auswirkung des entsprechenden Schrittes bei den Hydriden NH und OH wird im folgenden untersucht. Die nach dem VB-Prinzip wichtige Überlappung der bindenden Elektronen wird durch Einführung eines Parameters in die 1s-Funktion beim Wasserstoff zu verbessern versucht.

1. Die Einelektronenfunktionen und die Parameter

Als Einelektronenfunktionen werden SLATER-Funktionen verwendet. (Siehe hierzu Abb. 1.)

Um den Kern N (bzw. O) sind definiert:

$$\begin{aligned}s &= \sqrt{k^3/\pi} e^{-kr} && \text{für ein 1s-Elektron,} \\ \bar{s} &= \sqrt{j^5/3\pi} r e^{-jr} && \text{für ein 2s-Elektron,} \\ x; y; z &= \sqrt{j^5/\pi} r e^{-jr} (\sin \vartheta \cos \varphi; \sin \vartheta \sin \varphi; \cos \vartheta) && \text{für 2p-Elektronen,} \\ \bar{x}; \bar{y}; \bar{z} &= \sqrt{\gamma^5/\pi} r e^{-jr} (\sin \vartheta \cos \varphi; \sin \vartheta \sin \varphi; \cos \vartheta) && \text{für 2p-Elektronen.}\end{aligned}$$

* Auszug aus D 26.

¹ M. KRAUSS, J. Chem. Phys. **28**, 1021 [1958].

² M. KRAUSS u. J. F. WEHNER, J. Chem. Phys. **29**, 1287 [1958].

³ J. HIGUCHI, J. Chem. Phys. **24**, 535 [1956].

⁴ A. J. FREEMAN, J. Chem. Phys. **28**, 230 [1958].

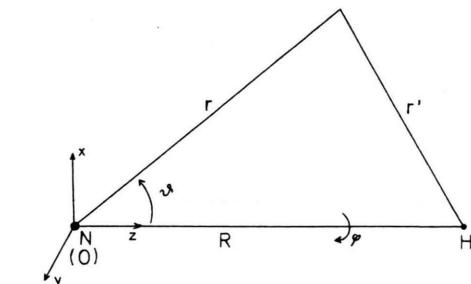


Abb. 1. Koordinatenwahl.

Um den Kern H ist definiert:

$$h = \sqrt{\lambda^3/\pi} e^{-\lambda r'} \quad \text{für das 1s-Elektron.}$$

Es ist für die Rechnung bequemer, statt des obigen Satzes einen vollständig orthogonalen Satz zu verwenden:

$s, s', x, y, z, x', y', z', h'$. Dabei ist $s' = [\bar{s}, s]$; $x' = [\bar{x}, x]$; ...; $h' = [h, s, s', z]$ bzw. $h' = [h, s, s', z, z']$. $[a, b, c, \dots]$ bedeutet eine Linearkombination der Form:

$$(a - N_{ab} b - N_{ac} c - \dots) (1 - N_{ab}^2 - N_{ac}^2 - \dots)^{-1/2}; \\ N_{ab} = (a, b).$$

Für die Parameter k und j werden die für die neutralen Atome optimalen Werte eingesetzt ⁷. γ wird für NH variiert. Für OH wird der für das Ion O^- optimale γ -Wert übernommen ⁸. Der Parameter λ wird variiert. Die Kernabstände werden zunächst festgehalten und gleich den experimentellen Werten gesetzt ⁹. Im einzelnen ist

	k	j	γ	R	λ
für NH:	6,6653	1,9203	0,6; 1,02	1,9616	1; 1,2; 1,4;
für OH:	7,6585	2,2348	0,626	1,8342	1; 1,2; 1,4.

⁵ M. E. BOYD, J. Chem. Phys. **29**, 108 [1958].

⁶ S. PEYERIMHOFF, Z. Naturforsch. **18 a**, 1197 [1963].

⁷ B. KOCKEL, Z. Naturforsch. **16 a**, 1021 [1961].

⁸ N. GRÜN, Z. Naturforsch. **19 a**, 358 [1964].

⁹ G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, D. van Nostrand Company, Inc., Princeton, N. J. 1961.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

2. Die verwendeten Elektronenkonfigurationen und Funktionen

Es werden für jedes Molekül 7 Elektronenkonfigurationen benutzt. Bei der Berechnung von NH wird verwendet

1. $s^2 s' p^3 h(N\bar{p}H)$,
2. $s^2 s' p^4 (N^- H^+)$,
3. $s^2 s' p^2 h^2 (N^+ H^-)$,
4. $s^2 s' p^4 h (N_{\bar{2}s} H)$,
5. $s^2 p^4 h^2 (N^+ H^-)$,
6. $s^2 s' p^3 h^2 (N^+ H^-)$,
7. $s^2 s' p^3 p' (N^- H^+)$.

Bei der Berechnung von OH werden verwendet

1. $s^2 s' p^4 h(O\bar{p}H)$,
2. $s^2 s' p^5 (O^- H^+)$,
3. $s^2 s' p^3 h^2 (O^+ H^-)$,
4. $s^2 s' p^5 h (O_{\bar{2}s} H)$,
5. $s^2 p^5 h^2 (O^+ H^-)$,
6. $s^2 s' p^4 h^2 (O^+ H^-)$,
7. $s^2 s' p^4 p' (O^- H^+)$.

Die Symbole in den Klammern sind die üblichen Strukturformeln. In jeder hingeschriebenen Konfiguration sind einige bei Unterscheidung von π - und σ -Elektronen mögliche Elektronenkonfigurationen des Moleküls zusammengefaßt. So ergeben sich z. B. aus der Konfiguration 1. bei OH:

$$(1s\sigma)^2 (2s\sigma)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi)^2 (1s\sigma_H); \\ (1s\sigma)^2 (2s\sigma)^2 (2p\sigma) (2p\pi)^3 (1s\sigma_H)$$

und $(1s\sigma)^2 (2s\sigma)^2 (2p\pi)^4 (1s\sigma_H)$.

Die benutzten Funktionen zu allen berechneten Termen sind in der folgenden Aufstellung angegeben. Dabei wird die bekannte Kurzschreibweise für SLATER-Determinanten benutzt. (Der Punkt trennt die Einelektronenfunktionen zum Spin α und β .) Treten s und s' mit beiden Spins auf, so werden sie nicht hingeschrieben. Zur genaueren Kennzeichnung ist jeweils in Fettdruck die Nummer der Konfiguration angegeben, aus der die einzelnen Funktionen entstehen.

Die Funktionen zu NH:

Term ${}^3\Sigma^-$

- | | | |
|-------------------------|--|----------|
| $\psi_1 = (1/\sqrt{2})$ | $(xyz \cdot h' + xyh' \cdot z)$ | 1 |
| $\psi_2 = (1/2)$ | $(xyh' \cdot z - xyz \cdot h' $
$- xh'z \cdot y - h'yz \cdot x)$ | 1 |
| $\psi_3 =$ | $ xyz \cdot z $ | 2 |
| $\psi_4 =$ | $ xyh' \cdot h' $ | 3 |
| $\psi_5 = (1/\sqrt{2})$ | $(ss'xyz \cdot sh'z + sh'xyz \cdot ss'z)$ | 4 |
| $\psi_6 = (1/2)$ | $(ss'xyz \cdot sh'z - sh'xyz \cdot ss'z $
$+ ss'xh'z \cdot sys + ss'h'yz \cdot szx)$ | 4 |
| $\psi_7 =$ | $ sh'xyz \cdot sh'z $ | 5 |
| $\psi_8 = (1/\sqrt{2})$ | $(ss'xyh' \cdot sh'z + sh'xyz \cdot ss'h')$ | 6 |

$\psi_9 = (1/2)$	$(sh'xyz \cdot ss'h' - ss'xyh' \cdot sh'z $ $+ ss'h'yz \cdot sh'x + ss'xh'z \cdot sh'y)$	6
$\psi_{10} = (1/\sqrt{2})$	$(xy'z \cdot z + x'yz \cdot z)$	7
$\psi_{11} = (1/\sqrt{2})$	$(xyz' \cdot z + xyz \cdot z')$	7
$\psi_{12} = (1/\sqrt{2})$	$(xyx' \cdot x + xyy' \cdot y)$	7
$\psi_{13} = (1/2)$	$(xyz' \cdot z - xyz \cdot z' $ $+ xzz' \cdot y - yzz' \cdot x)$	7
Term 1A		
$\psi_1 = (1/2)$	$(xz' \cdot yh' + yz \cdot xh' $ $+ xh' \cdot yz + yh' \cdot xz)$	1
$\psi_2 = (1/\sqrt{2})$	$(xz \cdot yz + yz \cdot xz)$	2
$\psi_3 = (1/\sqrt{2})$	$(xh' \cdot yh' + yh' \cdot xh')$	3
$\psi_4 = (1/2)$	$(ss'xz \cdot sh'yz + ss'yz \cdot sh'xz $ $+ sh'xz \cdot ss'yz + sh'yz \cdot ss'xz)$	4
$\psi_5 = (1/2)$	$(xz \cdot yz + yz \cdot xz + xz' \cdot yz $ $+ yz' \cdot xz)$	7
Term ${}^1\Sigma^+$		
$\psi_1 = (1/2)$	$(xz \cdot xh' + yz \cdot yh' + xh' \cdot yz $ $+ yh' \cdot yz)$	1
$\psi_2 = (1/\sqrt{2})$	$(xz \cdot xz + yz \cdot yz)$	2
$\psi_3 =$	$ xy \cdot xy $	2
$\psi_4 = (1/\sqrt{3})$	$(xh' \cdot xh' + yh' \cdot yh' + zh' \cdot zh')$	3
$\psi_5 = (1/2)$	$(ss'xz \cdot sh'xz + ss'yz \cdot sh'yz $ $+ sh'yz \cdot ss'yz + sh'xz \cdot ss'xz)$	4
$\psi_6 = (1/2)$	$(xz \cdot xz + yz \cdot yz + xz' \cdot xz $ $+ yz' \cdot yz)$	7
Term ${}^3\Pi$		
$\psi_1 =$	$ xyh' \cdot y $	1
$\psi_2 =$	$ xh'z \cdot z $	1
$\psi_3 =$	$ xyz \cdot y $	2
$\psi_4 =$	$ xh'z \cdot h' $	3
$\psi_5 = (1/\sqrt{2})$	$(ss'xyz \cdot sh'y + sh'xyz \cdot ss'y)$	4
$\psi_6 = (1/\sqrt{2})$	$(xzz' \cdot z + xyz' \cdot y)$	7
Term ${}^1\Pi$		
$\psi_1 = (1/\sqrt{2})$	$(xy \cdot yh' + yh' \cdot xy)$	1
$\psi_2 = (1/\sqrt{2})$	$(xz \cdot zh' + zh' \cdot xz)$	1
$\psi_3 = (1/\sqrt{2})$	$(xy \cdot yz + yz \cdot xy)$	2
$\psi_4 = (1/\sqrt{2})$	$(xh' \cdot zh' + zh' \cdot xh')$	3
$\psi_5 = (1/2)$	$(ss'xy \cdot sh'yz + ss'yz \cdot sh'xy $ $+ sh'xy \cdot ss'yz + sh'yz \cdot ss'xy)$	4
$\psi_6 = (1/2)$	$(xz \cdot zz' + xy \cdot yz' + zz' \cdot xz $ $+ yz' \cdot xy)$	7
Die Funktionen zu OH:		
Term ${}^2\Pi$		
$\psi_1 = (1/\sqrt{2})$	$(xyz \cdot yh' + xyh' \cdot yz)$	1
$\psi_2 = (1/\sqrt{6})$	$(xyh' \cdot yz - xyz \cdot yh' $ $+ 2 yzh' \cdot xy)$	1

$\psi_3 =$	$ xyz \cdot yz $	2	$\psi_2 = (1/\sqrt{3}) (xzh' \cdot xz + y়zh' \cdot yz + xyh' \cdot xy)$	1
$\psi_4 =$	$ xzh' \cdot zh' $	3	$\psi_3 = xyz \cdot xy $	2
$\psi_5 =$	$ xyh' \cdot yh' $	4	$\psi_4 = (1/\sqrt{2}) (xzh' \cdot xh' + y়zh' \cdot yh')$	3
$\psi_6 = (1/\sqrt{2}) (ss'xyz \cdot sh'yz + sh'xyz \cdot ss'yz)$		5	$\psi_5 = (1/\sqrt{2}) (ss'xyz \cdot sh'xy + sh'xyz \cdot ss'xy)$	4
$\psi_7 = (1/\sqrt{6}) (ss'xyz \cdot sh'yz - sh'xyz \cdot ss'yz + 2 ss'h'yz \cdot sxyz)$		6	$\psi_6 = (1/\sqrt{6}) (xzz' \cdot xz + yzz' \cdot yz - 2 xyz' \cdot xy)$	7
$\psi_8 =$	$ sh'xyz \cdot sh'yz $			
$\psi_9 = (1/\sqrt{2}) (- ss'xyh' \cdot sh'yz - sh'xyz \cdot ss'yh')$		6		
$\psi_{10} = (1/\sqrt{6}) (- ss'xyh' \cdot sh'yz + sh'xyz \cdot ss'yh' - 2 ss'h'yz \cdot sh'xy)$		6		
$\psi_{11} = (1/\sqrt{12}) (2 xyz \cdot yz + 2 xyz \cdot zy - yzz' \cdot xy + xyz \cdot yz - yzy' \cdot xz + xzy' \cdot yz)$		7		
$\psi_{12} = (1/\sqrt{12}) (2 xyz \cdot yz - 2 xyz \cdot zy - yzz' \cdot xy + xyz' \cdot yz + yzy' \cdot xz - xzy' \cdot yz)$		7		
$\psi_{13} = (1/\sqrt{60}) (4 yzz' \cdot xy + 4 xyz' \cdot yz - xzx' \cdot xz - 3 yzx' \cdot yz + 4 yxz' \cdot xy + yzy' \cdot xz + xzy' \cdot yz)$		7		
$\psi_{14} = (1/\sqrt{12}) (- yzz' \cdot xy - xyz' \cdot yz - 2 xzx' \cdot xz + 2 yxz' \cdot xy - yzy' \cdot xz - xzy' \cdot yz)$		7		
$\psi_{15} = (1/\sqrt{60}) (3 yzz' \cdot xy + 3 xyz' \cdot yz - 2 xzx' \cdot xz - 2 yxz' \cdot xy - 3 yzy' \cdot xz + 4 yzx' \cdot yz - 3 xzy' \cdot yz)$		7		
$\psi_{16} = (1/\sqrt{3}) (yzx' \cdot yz + xzx' \cdot xz + yxz' \cdot xy)$		1		
Term $^2\Sigma^+$				
$\psi_1 = (1/\sqrt{6}) (xzh' \cdot xz + y়zh' \cdot yz - 2 xyh' \cdot xy)$				

Für die Grundzustände werden alle möglichen Funktionen zu den einzelnen Konfigurationen verwendet. Bei den höheren Zuständen ist das keineswegs der Fall. Zu $^2\Sigma^+$ von OH z. B. sind außer den sechs aufgeschriebenen und tatsächlich verwendeten Funktionen noch 7 andere Funktionen möglich.

3. Die Ergebnisse für die Grundzustände

a) Die Energie und die Eigenvektoren

Der HAMILTON-Operator wird in der BORN-OPPENHEIMER-Näherung verwendet. Dabei ist der Kernabstand festgehalten und es werden nur die COULOMB-Wechselwirkungen berücksichtigt. Der Gesamtansatz für die Versuchsfunktion ist $\psi_{\text{ges}} = \sum_i c_i \psi_i$.

7 Der Erwartungswert der Energie

$E = \frac{\langle \psi_{\text{ges}}, H \psi_{\text{ges}} \rangle}{\langle \psi_{\text{ges}}, \psi_{\text{ges}} \rangle}$ ist in bezug auf die Koeffizienten c_i minimal zu machen. Das liefert¹⁰:

$$\sum_i c_i (H_{ij} - E \delta_{ij}) = 0; \quad j = 1, 2, \dots; \quad \text{also } |H_{ij} - E \delta_{ij}| = 0.$$

7 Die tiefste Wurzel der letzten Gleichung ist ein Näherungswert für die Energie. Die Koeffizienten c_i zu dieser Wurzel geben die Wichtigkeit der einzelnen Funktionen ψ_i .

Term	Gesamt-funktion ist Linearkombi-nation aus	γ	Gesamtenergie in DRy für			$\lambda_{\text{opt.}}$	$\Delta E/\text{eV}$
			$\lambda = 1$	$\lambda = 1,2$	$\lambda = 1,4$		
$^3\Sigma^-$ von NH	ψ_1, ψ_3	0	-54,7859	-54,8072	-54,8023	1,262	1,077
	ψ_1 bis ψ_9	0	-54,8090	-54,8328	-54,8293	1,275	1,790
	ψ_1 bis ψ_{13}	0,6 1,02	-54,8262 -54,8280	-54,8528 -54,8545	-54,8571 -54,8589	1,338 ₆ 1,339 ₆	2,428 2,475
$^2\Pi$ von OH	ψ_1, ψ_3	0	-75,0714	-75,0989	-75,0980	1,294	1,682
	ψ_1 bis ψ_{10}	0	-75,0934	-75,1224	-75,1216	1,295	2,326
	ψ_1 bis ψ_{16}	0,626	-75,1429	-75,1736	-75,1826	1,383	3,875

Tab. 1. Ergebnisse der Energieberechnung. Zu NH: Eine weitere Interpolation über γ mit Hilfe von $\gamma=0$ (zweite Zeile) liefert: $\Delta E=2,5 \text{ eV}$ für $\gamma=0,87$ und $\lambda=1,34$.

¹⁰ Die Funktionen ψ_i sind wegen der Wahl der Einelektronenfunktionen orthogonal und normiert.

Für die Gesamtfunktion werden verschiedene Ansätze gemacht. In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Energieberechnung zusammengestellt.

Dabei ist ΔE die Energiedifferenz: E (getrennte, neutrale Atome im Grundzustand) – E (Molekül). Nur die Konfigurationen 1. und 4. gehen in neutrale

ψ_1, ψ_3	ψ_{ges} ist Linearkombination aus				c_i	λ	c_i	ψ_{ges} ist Linearkombination aus		
	$\psi_1 - \psi_9$	$\psi_1 - \psi_{13}$ mit $\gamma = 0,6$	$\psi_1 - \psi_{13}$ mit $\gamma = 1,02$					ψ_1, ψ_3	$\psi_1 - \psi_{10}$	$\psi_1 - \psi_{16}$
0,6168	0,6135	0,4870	0,4421	c_1		1	c_1	0,6344	0,6389	0,4489
0,5952	0,5855	0,4785	0,4364			1,2		0,6139	0,6136	0,4521
0,5633	0,5484	0,4532	0,4135			1,4		0,5835	0,5782	0,4331
	–0,0577	–0,0390	–0,0326	c_2		1	c_2		–0,0443	–0,0266
	–0,0510	–0,0379	–0,0322			1,2			–0,0384	–0,0255
	–0,0459	–0,0358	–0,0310			1,4			–0,0340	–0,0237
0,7871	0,7743	0,7903	0,8010	c_3		1	c_3	0,7730	0,7561	0,7767
0,8036	0,7957	0,8021	0,8125			1,2		0,7894	0,7778	0,7856
0,8263	0,8220	0,8171	0,8278			1,4		0,8121	0,8055	0,7980
	0,1005	0,0591	0,0430	c_4		1	c_4		0,0217	0,0163
	0,0816	0,0482	0,0350			1,2			0,0189	0,0138
	0,0605	0,0353	0,0245			1,4			0,0156	0,0112
	0,0755	0,0995	0,0989	c_5		1	c_5		0,1146	0,0535
	0,0997	0,1122	0,1128			1,2			0,0974	0,0477
	0,1160	0,1192	0,1190			1,4			0,0755	0,0369
	0,0587	0,0619	0,0613	c_6		1	c_6		0,0554	0,0804
	0,0604	0,0600	0,0598			1,2			0,0754	0,0888
	0,0590	0,0561	0,0556			1,4			0,0907	0,0945
	–0,0242	–0,0168	–0,0148	c_7		1	c_7		0,0285	0,0306
	–0,0189	–0,0129	–0,0107			1,2			0,0305	0,0304
	–0,0139	–0,0096	–0,0076			1,4			0,0309	0,0290
	0,0153	0,0151	0,0199	c_8		1	c_8		–0,0206	–0,0125
	0,0204	0,0167	0,0190			1,2			–0,0173	–0,0107
	0,0198	0,0149	0,0153			1,4			–0,0137	–0,0085
	–0,0241	–0,0209	–0,0202	c_9		1	c_9		–0,0096	–0,0080
	–0,0213	–0,0177	–0,0170			1,2			–0,0150	–0,0103
	–0,0173	–0,0139	–0,0130			1,4			–0,0159	–0,0100
		0,1639	0,1500	c_{10}		1	c_{10}		–0,0127	–0,0099
		0,1597	0,1477			1,2			–0,0119	–0,0091
		0,1633	0,1509			1,4			–0,0102	–0,0075
		0,2990	0,3474	c_{11}		1	c_{11}			0,0443
		0,2821	0,3262			1,2				0,0409
		0,2795	0,3162			1,4				0,0376
		0,0105	0,0084	c_{12}		1	c_{12}			0,3688
		0,0100	0,0081			1,2				0,3499
		0,0103	0,0082			1,4				0,3466
		–0,0467	–0,0475	c_{13}		1	c_{13}			0,0248
		–0,0423	–0,0432			1,2				0,0233
		–0,0409	–0,0408			1,4				0,0218
					1	c_{14}				–0,0092
					1,2					–0,0086
					1,4					–0,0078
					1	c_{15}				0,2024
					1,2					0,1942
					1,4					0,1941
					1	c_{16}				0,0635
					1,2					0,0614
					1,4					0,0618

Tab. 2 a. Die Koeffizienten der orthogonalen Funktionen ψ_i zu ${}^3\Sigma^-$ von NH.

Tab. 2 b. Die Koeffizienten der orthogonalen Funktionen ψ_i zu ${}^2\Pi$ von OH.

Atome über. Funktionen zu $s^2s'2p^n$ und $s^2s'p^{n+1}$ ($n=3$ für N; $n=4$ für O) kombinieren nicht miteinander. Die Gesamtenergie der neutralen Atome ist daher die Summe aus der Energie zu 2S von H und der aus $s^2s'2p^n$ entstehenden Grundzustandenergie von N bzw. O. Man erhält:

$$\begin{aligned} E(N + H) &= -0,5 \text{ DRy (aus } {}^2S \text{ von H)} \\ &\quad + -54,2689 \text{ DRy (aus } {}^4S \text{ von N)} \\ &= -54,7689 \text{ DRy;} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E(O + H) &= -0,5 \text{ DRy (aus } {}^2S \text{ von H)} \\ &\quad + -74,5402 \text{ DRy (aus } {}^3P \text{ von O)} \\ &= -75,0402 \text{ DRy.} \end{aligned}$$

Die Koeffizienten c_i stehen in Tab. 2 a und 2 b.

Schon der einfachste Ansatz $\psi_{\text{ges}} = c_1 \psi_1 + c_3 \psi_3$ liefert für $\lambda = 1$ Bindung. Allerdings sieht es so aus, als ob die polare Struktur stärker beteiligt wäre ($c_3 > c_1$). Das liegt an der Verwendung von h' in ψ_1 . Schreibt man ψ_{ges} um in $\psi_{\text{ges}} = \tilde{c}_1 \psi_{\text{kov}} + \tilde{c}_3 \psi_{\text{ion}}$, wobei $\psi_{\text{ion}} = \psi_3$ und ψ_{kov} aus ψ_1 durch Ersetzen von h' durch h entsteht, so erhält man die Koeffizienten

$$\begin{aligned} \tilde{c}_1 &= 0,8351 \text{ (für NH), } 0,8106 \text{ (für OH);} \\ \tilde{c}_3 &= 0,3084 \text{ (für NH), } 0,3683 \text{ (für OH).} \end{aligned}$$

Die Funktion ψ_{kov} hat also entsprechend der Vorstellung der VB-Methode den größten Koeffizienten und stellt den Hauptanteil bei der Bindung. Außerdem sieht man, daß der polare Charakter von OH größer als von NH ist.

Die Verbesserung durch Variation des Parameters λ ist in beiden Molekülen groß. Die Abweichung des Parameters λ von 1 ist verständlich, wenn man den Übergang von den getrennten Atomen ($\lambda = 1$) zum vereinigten Atom ($\lambda > 2$) als kontinuierlichen Prozeß betrachtet. Für das reale Molekül liegt der

λ -Wert dazwischen. Die Ergebnisse, die man erhält, wenn man bei NH die ersten 9 Funktionen und bei OH die ersten 10 Funktionen mitnimmt, also bei Berücksichtigung der ersten 6 Konfigurationen, werden in Tab. 3 mit den Resultaten anderer Autoren verglichen.

In allen angeführten Arbeiten wurde für den Exponentialparameter λ des $1s_H$ -Elektrons der Wert 1 angesetzt. Die Verwendung von optimalen Parametern der freien Atome in den SLATER-Funktionen bringt in der Gesamtenergie gegenüber SLATER-Parametern keine wesentliche Änderung. Die Verbesserung in der Gesamtenergie bei Verwendung von HF-Funktionen ist zu erwarten. Die Bindungsenergie ist, wie Tab. 3 zeigt, bei Mitberücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung nahezu unabhängig von der Wahl der Einelektronenfunktionen und der Methode. (Der Wert 1,4 eV für NH von HIGUCHI – erzielt ohne CI – dürfte auf Grund der Vernachlässigung der Überlappung von $1s_N$ und $1s_H$ und einiger Vereinfachungen bei den Integralberechnungen zu groß sein.) Wie schon beim einfachsten Ansatz (ψ_1, ψ_3) gibt die Variation des Parameters λ eine erhebliche Verbesserung.

Die in Wechselwirkung enthaltenden Zustandsfunktionen schon vorhandene teilweise Berücksichtigung der Elektronenkorrelation kann man noch deutlich verbessern, wenn man zur Konfiguration p^n ($n = 4$ bzw. 5) noch die Konfiguration $p^{n-1} p'$ einführt, also ein Elektron „weiter außen“ ansetzt. Damit wird ein Teil des Fehlers beseitigt, der durch den Unterschied in der Korrelationsenergie des Ions $N^- (O^-)$ und des Atoms $N(O)$ entsteht⁶. Natürlich hängt der Gewinn an Bindungsenergie durch diese siebte Konfiguration stark vom Einfluß der zweiten

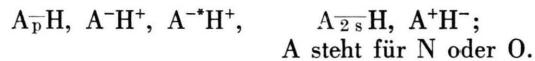
	Ref.	Methode	$E_{\text{ges}}/\text{DRy}$	$\Delta E/\text{eV}$
NH	1	LCAO-MO-SCF (SLATER AO's; SLATER-Parameter)	-54,785	0,5
	2	LCAO-MO-SCF (SLATER AO's; SLATER-Parameter) + 9C	-54,810	1,2
	5	LCAO-MO-SCF (SLATER AO's; SLATER-Parameter)	-54,783	0,5
	3	LCAO-MO-SCF (SLATER AO's für $1s$; HARTREE-FOCK AO's für $2s, 2p$; $1s_N$ und $1s_H$ orthog. angenommen)	-54,953	1,4
	(a)	VB + 9 CI (SLATER AO's; beste Atompараметр, $\lambda = 1$)	-54,809	1,09
	(a)	VB + 9 CI (SLATER AO's; beste Atompараметр für N, $\lambda = 1,275$)	-54,835	1,79
OH	1	LCAO-MO-SCF (SLATER AO's; SLATER-Parameter)	-75,062	0,8
	2	LCAO-MO-SCF (SLATER AO's; SLATER-Parameter) + 10 CI	-75,086	1,4
	4	VB + 10 CI (HARTREE-FOCK AO's)	-75,327	1,04
	4	LCAO-MO-SCF + 6 CI (HARTREE-FOCK AO's)	-75,340	1,4
	(a)	VB + 10 CI (SLATER AO's; beste Atompараметр, $\lambda = 1$)	-75,093	1,45
	(a)	VB + 10 CI (SLATER AO's; beste Atompараметр для 0, $\lambda = 1,295$)	-75,126	2,33

Tab. 3. Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit (a) bei Benutzung der ersten 6 Konfigurationen mit den Resultaten anderer Autoren.

Konfiguration ab, also vom polaren Charakter des Moleküls. Die letzten Zeilen der Tab. 1 zeigen die Verbesserung, die mit der siebten Konfiguration erreicht wird. Bei OH ist sie bedeutend größer als bei NH. Das entspricht dem starken Gewicht der Ionenstruktur O^-H^+ . Der bei NH interpolierte optimale γ -Wert 0,87 deutet an, daß es wahrscheinlich auch bei OH besser ist, nicht den für O^- optimalen Wert 0,626 zu verwenden, sondern einen etwas größeren Wert¹¹.

Die Verhältnisse der hier berechneten zu den experimentellen Werten sind bei NH: 99,28% für die Gesamtenergie und 62,5% für die Bindungsenergie; bei OH: 99,21% für die Gesamtenergie und 84,6% für die Bindungsenergie.

Die Koeffizienten der Tab. 2 zeigen, daß folgende Reihenfolge für die Wichtigkeit der Strukturen richtig ist¹²:



Wie unbedeutend die letzte Struktur ist, demonstriert eine zusätzliche Rechnung für OH, in der alle Funktionen zur Struktur O^+H^- weggelassen wurden. Es ergibt sich $\Delta E = 3,78$ eV. Das sind nur 2% weniger als vorher.

b) Die Dipolmomente

Eine gute Zustandsfunktion sollte auch die Ladungsverteilung im Molekül einigermaßen wiedergeben. Ein Kriterium dafür ist das Dipolmoment. Da das gesamte Molekül neutral ist, hängt das Dipolmoment nicht vom Bezugspunkt ab. Legt man diesen in den schweren Kern (N bzw. O), so erhält man für den Mittelwert des Dipolmoments in atomaren Einheiten ($e_0 a_0$):

$$\mu = \mu_z = -\mu_{el} + R \mu_{el} = \int \psi_{ges}^* \sum z_k \psi_{ges} d\tau.$$

Schreibt man wie bisher

$$\psi_{ges} = \sum c_i \psi_i \quad (\psi_i \text{ reell}; \sum c_i^2 = 1), \\ \text{dann ist } \mu_{el} = \sum_{i,j} c_i c_j D_{ij} \quad \text{mit } D_{ij} = \int \psi_i \sum z_k \psi_j d\tau.$$

Mit Hilfe der Koeffizienten der Tab. 2 wurden die Dipolmomente für die verschiedenen Gesamtfunk-

¹¹ Der bei NH verwendete γ -Wert 0,6 ist ein vernünftiger Wert zwischen $\gamma = 0,626$ von O^- und $\gamma = 0,56$ von C- (siehe Ref. 8).

¹² Für diese Reihenfolge ist nicht die Größe der „orthogonalen“ Koeffizienten c_i maßgebend, sondern die Größe der

tionen und die drei verschiedenen λ -Werte berechnet und dann durch eine quadratische Interpolation der Wert für das jeweils in bezug auf die Energie optimale λ bestimmt. Die Ergebnisse stehen in Tab. 4. Sie sind in Debye angegeben.

Die verschiedenen Werte für die verschiedenen Ansätze sind durch den jeweiligen Anteil an polarer Struktur bedingt. – Bei alleiniger Verwendung von $A^- H^+$ zur Beschreibung des Moleküls erhält man $\mu = R$; also 4,99 D für NH und 4,66 D für OH. – Die besten Ansätze für die Energie liefern zu große Dipolmomente, in ihnen ist also zuviel Ionenstruktur enthalten. Die experimentellen Werte sind nicht sehr genau. 1,31 D für NH entsteht aus NH_3 . Die Daten bei OH sind wenigstens aus direkten Messungen am OH-Radikal gewonnen.

Die Ergebnisse anderer Autoren zeigen das für Dipolmomentberechnungen typische Verhalten: zu kleine Werte mit der MO-Methode, zu große Werte mit der VB-Methode.

a)	ψ_{ges} ist Linearkomb. aus				Experiment	andere theor. Berechn.
	ψ_1, ψ_3	$\psi_1 - \psi_9$	$\psi_1 - \psi_{13}$ mit $\gamma=0,6$	$\gamma=1,02$		
μ	1,50	1,44	2,01	2,17	1,31 ¹³	0,9076 ⁵ 1,24 ³
b)	ψ_1, ψ_3	$\psi_1 - \psi_{10}$	$\psi_1 - \psi_{16}$			
μ	1,49	1,35	2,20		1,65 ¹⁴ 1,54 ¹⁴	2,29 ⁴ 0,92 ¹

Tab. 4. Dipolmomente in Debye für die Grundzustände a) zu ${}^3\Sigma^-$ von NH; b) zu ${}^2\Pi$ von OH.

4. Die angeregten Zustände, die Potentialekurven und die spektroskopischen Daten

Für die Grundzustände wird im folgenden eine Auswahl der in Abschnitt 2 angegebenen Funktionen benutzt. Für ${}^3\Sigma^-$ von NH sind das die Funktionen $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5$ und ψ_{11} . Für ${}^2\Pi$ von OH sind das die Funktionen $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_5, \psi_6$ und eine Linearkombination aus ψ_{11} und ψ_{12} :

$$\psi'_{12} = (1/\sqrt{6}) (2 |xyz \cdot yz'| - |yzz' \cdot xy| + |xyz' \cdot yz|).$$

Für die angeregten Zustände werden alle in Abschnitt 2 angegebenen Funktionen verwendet. Die

aus ihnen durch Zerlegung von h' berechenbaren Koeffizienten \tilde{c}_i der nicht orthogonalen Funktionen.

¹³ J. W. SMITH, Electric Dipolmoments, Butterworth, Scientific Publications, London 1955.

¹⁴ R. T. MEYER u. R. J. MYERS, J. Chem. Phys. **34**, 1074 [1961].

Parameter werden für alle R -Werte und alle berechneten Zustände beibehalten.

Es ist für NH:

$$k = 6,6653; \quad j = 1,9203; \\ (\text{wie vorher}) \\ \gamma = 0,86; \quad \lambda = 1,296$$

und für OH:

$$k = 7,6585; \quad j = 2,2348; \\ \gamma = 0,626; \\ (\text{wie vorher}) \\ \lambda = 1,34.$$

Es wird mit $R = 1,6; 1,8; 2,0; 2,2; 2,4$ und $2,6$ gerechnet.

a) Die Termdifferenzen aus den Potentialkurven

Die Energien der behandelten Terme sind in Abb. 2 (NH) und in Abb. 3 (OH) über R aufgetragen.

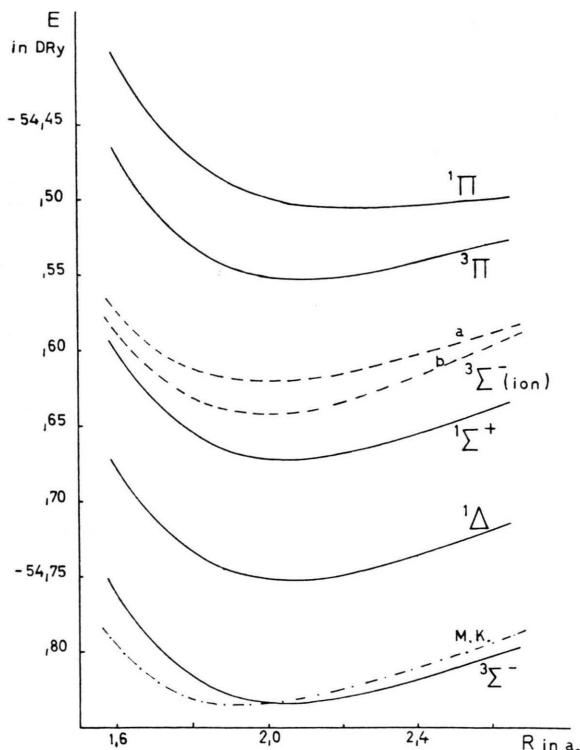


Abb. 2. Potentialkurven zu NH. Die ausgezogenen Kurven entstehen mit Hilfe von Funktionen zu $s^2s^2p^3h$ und anderen Konfigurationen. Die gestrichelten Kurven ${}^3\Sigma^-$ (ion.) entstehen aus $s^2s^2p^4$ und $s^2s^2p^3p'$; a) $\gamma = 0,6$; b) $\gamma = 1,02$. M.K. ist die Morse-Kurve zum Grundzustand.

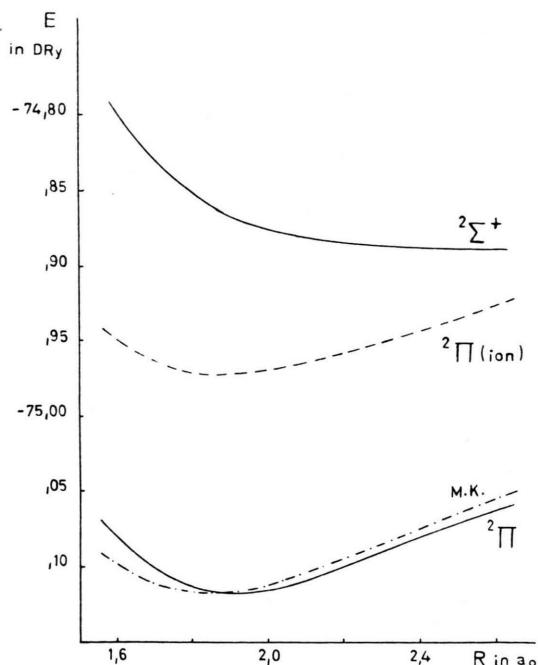


Abb. 3. Potentialkurven zu OH. Die ausgezogenen Kurven entstehen aus $s^2s^2p^4h$ und anderen Konfigurationen. Die gestrichelte Kurve entsteht aus $s^2s^2p^5$ und $s^2s^2p^4p'$. M.K. ist die MORSE-Kurve zum Grundzustand.

(i) NH (Abb. 2)

Alle Zustände zeigen ein deutliches Minimum. Die folgende Zusammenstellung vergleicht die Ergebnisse dieser Arbeit für die Energiedifferenz der einzelnen Minima in bezug auf ${}^3\Sigma^-$ mit den Resultaten anderer Autoren und dem Experiment. (Alle Zahlen in eV.)

Term	diese Arbeit	KRAUSS ¹	BOYD ⁵	HIGUCHI ³	Experiment ⁹
${}^3\Sigma^-$	0	0	0	0	0
${}^1\Delta$	2,23	2,24	2,24	1,92	1,2
${}^1\Sigma^+$	4,42	4,48	4,48	3,84	2,3
${}^3\Pi$	7,67	5,09	5,07	4,07	3,69
${}^1\Pi$	8,98	7,74	8,22	6,40	5,0

Aus dieser Zusammenstellung folgt: Die VB + CI-Methode ist auch geeignet angeregte Zustände zu beschreiben. Bei Termen, deren Hauptfunktion aus der – dem VB-Prinzip entsprechenden – Elektronenkonfiguration $\dots(2p\sigma, 1s\sigma_H)\dots$ entstehen (${}^3\Sigma^-$, ${}^1\Delta$ und ${}^1\Sigma^+$), ist die Näherung besser als bei Termen, deren Hauptfunktion zu $\dots(2p\pi)^3(1s\sigma_H)\dots$ gehört (${}^3\Pi$ und ${}^1\Pi$).

(ii) OH (Abb. 3)

Der Term $^2\Sigma^+$ sollte gebunden sein, jedoch wird mit dieser Rechnung im betrachteten Bereich noch kein Minimum erreicht. Nimmt man den Wert bei $R=2,6$ als Minimum, so ergeben sich 6,1 eV als Differenz zwischen $^2\Sigma^+$ und $^2\Pi$. KRAUSS und WEHNER² berechneten 5,54 eV. Das Experiment liefert 4,05 eV.

Die ganze Rechnung ist natürlich nur eine recht grobe Näherung. Zunächst ist es nicht berechtigt, die Parameter für alle R konstant zu halten. Zumindest λ sollte variiert werden. Außerdem müßten für die höheren Terme andere Parameter angesetzt werden als für die Grundzustände. Für $^2\Sigma^+$ von OH z. B. sollte man für k und j die Parameter des 1D -Zustands von O nehmen⁷. Die Konfigurationswechselwirkung wird in keinem Fall voll ausgenutzt. Alle diese Vernachlässigungen sind natürlich durch den großen numerischen Rechenaufwand bedingt, den eine vollständigere Behandlung mit sich bringen würde.

Benutzt man zur Beschreibung von NH nur die polaren Strukturen N^-H^+ und $N^{-*}H^+$, setzt man also $\psi_{\text{ges}} = \text{Linearkombination aus } \psi_3, \psi_{10}, \psi_{11}, \psi_{12}$ und ψ_{13} , so erhält man die Kurven $^3\Sigma^-$ (ion.) a ($\gamma = 0,6$) und b ($\gamma = 1,02$) der Abb. 2. Der entsprechende Schritt bei OH führt zur Kurve $^2\Pi$ (ion.) der Abb. 3. Hierbei ist $\psi_{\text{ges}} = \text{Linearkombination aus } \psi_3$ und ψ_{11} bis ψ_{16} . Die Gesamtenergien werden mit

diesen Ansätzen schlecht. (Die gestrichelten Kurven liegen in den Abbildungen oberhalb der ausgezogenen Kurven für die Grundzustände.) Die Abweichungen in der Form der Kurven sind gering.

b) Die spektroskopischen Daten aus den Potentialkurven mit Hilfe eines Polynoms vierten Grades

Nähert man die Potentialkurve in der Umgebung des Minimums durch ein Polynom vierten Grades in $(R - R_0)$ an ($R_0 = \text{Gleichgewichtsabstand}$):

$$E = a_0 + a_2(R - R_0)^2 + a_3(R - R_0)^3 + a_4(R - R_0)^4,$$

so erhält man aus den Koeffizienten a_i folgende spektroskopische Daten⁹:

Kraftkonstante

$$k = 3,1134 \cdot 10^6 a_2 \text{ in dyn/cm};$$

Schwingungsfrequenz

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu_A \cdot 5,8883 \cdot 10^{-2}}} \text{ in cm}^{-1}$$

($\mu_A = \text{reduzierte Masse in Atomgewichtseinheiten}$); Anharmonizitätskonstante

$$\omega_0 x_0 = 3,1538 \cdot 10^{17} (a_3^2 / \omega_0^4 \mu_A^3) \\ - 4,7735 \cdot 10^9 (a_4 / \omega_0^2 \mu_A^2) \text{ in cm}^{-1};$$

Rotationskonstante

$$B_0 = 60,1935 (1/\mu_A R_0^2) \text{ in cm}^{-1} \quad (R_0 \text{ in a. E.});$$

Rotations-Schwingungskonstante

$$\alpha = 6(B_0^2 / \omega_0) \{ 7,8055 \cdot 10^5 (B_0 R_0^3 / \omega_0^2) a_3 - 1 \} \text{ in cm}^{-1}.$$

Term	Art des Ansatzes	R_0 in at.E.	B_0 in cm^{-1}	k in 10^5 dyn/cm	ω_0 in cm^{-1}	$\omega_0 x_0$ in cm^{-1}	α in cm^{-1}
$^3\Sigma^-$	Experiment	1,9616	16,65	6,0305	3300	76	0,64
	gemischt 6	2,0659	15,00	6,2105	3349	97	0,42
	ionisch 5 ($\gamma = 0,6$)	1,9984	16,03	5,2729	3086	136	0,75
	ionisch 5 ($\gamma = 1,02$)	1,9931	16,11	6,8361	3513	85	0,47
	MORSE-Kurve	1,9617	16,63	5,9896	3289	109	0,60
1A	Experiment	1,9727	16,45	5,6210	3186		0,17
	gemischt 5	2,0621	15,05	6,3128	3376	95	0,41
$^1\Sigma^+$	Experiment	1,9757	16,40	6,706	3480		
	gemischt 6	2,0576	15,12	6,3119	3376	96	0,41
$^3\Pi$	Experiment	1,9596	16,67	6,0305	3300	86	0,74
	gemischt 6	2,0964	14,56	5,4875	3148	160	0,60
$^1\Pi$	Experiment	2,1263	14,16	2,4865	2119		1,39
	gemischt 6	2,2218	12,97	2,677	2199	445	1,50

Tab. 5. Spektroskopische Daten für die verschiedenen Terme von NH aus den Kurven der Abb. 2 mit Hilfe eines Polynoms vierten Grades. In der zweiten Spalte bedeutet „gemischt“: Die Gesamtfunction entsteht aus der Konfiguration $s^2s'^2p^3h$ und anderen. „ionisch“: Die Gesamtfunction entsteht aus $s^2s'^2p^4$ und $s^2s'^2p^3p'$. Die Zahlen in der zweiten Spalte geben die Anzahl der Einzelfunktionen.

Term	Art des Ansatzes	R_0 in at. E.	B_0 in cm^{-1}	k in 10^5 dyn/cm	ω_0 in cm^{-1}	$\omega_0 x_0$ in cm^{-1}	α in cm^{-1}
$^2\Pi$	Experiment	1,8342	18,87	7,7911	3735	82,8	0,714
	gemischt 6	1,8986	17,61	8,3071	3857	135	0,58
	ionisch 7	1,8679	18,19	5,9805	3273	141	1,07
	MORSE-Kurve	1,8324	18,90	7,682	3709	111	0,67

Tab. 6. Spektroskopische Daten für $^2\Pi$ von OH aus den Kurven der Abb. 3 mit Hilfe eines Polynoms vierten Grades. In der zweiten Spalte bedeutet „gemischt 6“: $\psi_{\text{ges}} = \text{Linearkomb. aus } \psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_5, \psi_6 \text{ und } \psi'_{12}$. „ionisch 7“: $\psi_{\text{ges}} = \text{Linear-komb. aus } \psi_3 \text{ und } \psi_{11} \text{ bis } \psi_{16}$.

Aus diesen Formeln werden die spektroskopischen Daten für alle Kurven mit Minimum der Abb. 2 und 3 berechnet. Die mit den experimentellen Daten gezeichneten MORSE-Kurven werden ebenso behandelt, um die Genauigkeit des Polynomverfahrens zu prüfen. Die Resultate stehen in Tab. 5 (NH) und Tab. 6 (OH). Für die Grundzustände sind die Unterschiede bei Verwendung der verschiedenen Ansätze nicht groß. Mit polaren Ansätzen wird R_0 kleiner. Das ist zu erwarten, da man bei Konzentration der Ladung um den Kern N (bzw. O) den nackten H-Kern näher heranschieben kann, ehe das Gleichgewicht erreicht wird. Damit sind auch die Unterschiede in den B_0 -Werten verständlich. Die ω_0 -Werte ergeben sich mit „gemischten“ Funktionen genauer. Wie man bei NH sieht, ist es möglich, durch geschickte Wahl des Parameters γ den ω_0 -Wert mit polaren Funktionen beliebig genau zu bekommen. Der in bezug auf ω_0 optimale γ -Wert liegt zwischen 0,6 und 1,02. $\omega_0 x_0$ und α sind kleine Korrekturen. Sie ergeben sich wenigstens größtenteils richtig.

¹⁵ H. PREUSS, Integraltafeln zur Quantenchemie, Springer-Verlag, Berlin 1956.

Die Fehler für die angeregten Zustände von NH sind größer als bei dem Grundzustand. Die Unterschiede der berechneten Daten zwischen $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$ und $^1\Sigma^+$ sind gering. Diese drei Terme differieren bei der durchgeführten Berechnung im wesentlichen nur in Beiträgen, die von vom Kernabstand unabhängigen Matrixelementen herrühren. Der experimentelle Unterschied der Daten zu $^3\Pi$ und $^1\Pi$ wird auch durch diese Rechnung qualitativ richtig wiedergegeben.

5. Bemerkung zur numerischen Rechnung

Die auftretenden Matrixelemente sind mit den angegebenen orthogonalen Funktionen leicht zu berechnen. Bezüglich der Formeln für die auftretenden Integrale sei auf die Integraltafeln zur Quantenchemie verwiesen¹⁵. Die Integrale wurden programmiert. Die umfangreiche Liste der Integrale soll nicht angegeben werden. Zur Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren wurde ein Programm auf der Grundlage des MISES-Verfahrens geschrieben.

Herrn Professor Dr. B. KOCKEL danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die stete Förderung.