

# Eine VB-CI-Berechnung des Ammoniakmoleküls\*

HELMUT MORAW

Institut für theoretische Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 21 a, 2062—2068 [1966]; eingegangen am 19. September 1966)

In dieser Arbeit wird eine Berechnung des Ammoniakmoleküls mit der Valenzstrukturmethode unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkung (VB-CI-Methode) und Hybridisierung der Einelektronenfunktionen der L-Schale des N-Atoms durchgeführt. Als Einelektronenfunktionen werden „SLATER-Orbitals“ verwendet. Die benutzten Abschirmkonstanten und die beiden Kernabstände werden durch eine grobe Variation optimiert. Mit einem Satz von 12 Funktionen für den Grundzustand des Moleküls, der durch eine symmetrische Singulettfunktion (<sup>1</sup>A-Funktion) charakterisiert ist, wird eine Näherung der Potentialkurve für das Durchschwingen des N-Atoms durch die Ebene der H-Atome berechnet. Die so erhaltene Höhe des Potentialwalls ist etwa um einen Faktor 3 zu groß, so daß sich eine Berechnung der Inversionsaufspaltung nicht durchführen läßt. Für die optimale Zustandsfunktion ergibt sich ein Energiewert von -56,0565 DRY, was einer Bindungsenergie von 62,7% des experimentellen Wertes entspricht. Die Kernabstände NH und HH ergeben sich zu 2,0415 a. E. bzw. 3,085 a. E., d. h. um 6,5% bzw 0,3% größer als die experimentellen Werte. Außerdem wird das Dipolmoment des Moleküls in Abhängigkeit von der Pyramidenhöhe und für die optimalen Abschirmkonstanten und Kernabstände in Abhängigkeit vom Hybridisierungswinkel berechnet. Beim für die Energieberechnung optimalen Winkel ergibt sich ein Dipolmoment von 0,755 a. E., das um etwa 30% höher als der experimentelle Wert von 0,574 a. E. ist. Weiterhin werden Elektronendichten in zwei Ebenen des Moleküls berechnet und in Form von Linien gleicher Dichte graphisch dargestellt. Schließlich werden noch einige angeregte Zustände des Moleküls berechnet.

## I. Auswahl des verwendeten Funktionssatzes

Der Berechnung des Ammoniakmoleküls wird die VB-CI-Methode zugrunde gelegt unter Verwendung von SLATER-Orbitals als Einelektronenfunktionen.

Um eine eindeutige Bezeichnung der Funktionen zu ermöglichen, muß zunächst die Lage der Kerne in einem kartesischen System festgesetzt werden. Es wird folgende Plazierung vorgenommen, wobei die Symmetrie des Moleküls berücksichtigt ist:

$$\begin{aligned} \text{N: } (0, 0, 0); \quad \text{H}_1: (a, -b, -b); \\ \text{H}_2: (-b, a, -b); \quad \text{H}_3: (-b, -b, a). \end{aligned}$$

Die verwendeten SLATER-Orbitals mit ihren üblichen Abkürzungen sind:

N-Funktionen	H-Funktionen
$1s = s_0 = \sqrt{k_0^3/\pi} e^{-k_0 r}$	$\text{H}_1: A = \sqrt{\alpha^3/\pi} e^{-\alpha r_A}$
$2s = s = \sqrt{k^5/3\pi} r e^{-kr}$	$\text{H}_2: B = \sqrt{\alpha^3/\pi} e^{-\alpha r_B}$
$2p_x = x = \sqrt{k_p^5/\pi} x e^{-k_p r}$	$\text{H}_3: C = \sqrt{\alpha^3/\pi} e^{-\alpha r_C}$
$2p_y = y = \sqrt{k_p^5/\pi} y e^{-k_p r}$	
$2p_z = z = \sqrt{k_p^5/\pi} z e^{-k_p r}$	

Um die Zahl der im Konfigurationswechselwirkungsansatz zu verwendenden Funktionen beschränken zu können, wird eine Hybridisierung der Einelektronenfunktionen der L-Schale des N-Atoms durchgeführt, und zwar mit folgendem Ansatz:

$$\begin{aligned} \hat{s} &= C_1 \bar{s} + D_1 (x + y + z), \\ \hat{x} &= C_2 \bar{s} + D_2 (x \cos \varepsilon + (y + z) \cos \eta), \\ \hat{y} &= C_2 \bar{s} + D_2 (y \cos \varepsilon + (x + z) \cos \eta), \\ \hat{z} &= C_2 \bar{s} + D_2 (z \cos \varepsilon + (x + y) \cos \eta). \end{aligned}$$

Dabei ist  $\bar{s}$  eine auf  $s_0$  orthogonalisierte „2s-Funktion“.  $C_1, C_2, D_1, D_2$  ergeben sich aus den Orthogonalisierungs- und Normierungsbedingungen:

$$(\hat{s}, \hat{s}) = (\hat{x}, \hat{x}) = 1; \quad (\hat{s}, \hat{x}) = (\hat{x}, \hat{y}) = 0.$$

Durch diesen Ansatz bleibt das Symmetrieverhalten der hybridisierten Funktionen in bezug auf die Symmetrieeoperationen des Moleküls gegenüber den ursprünglichen SLATER-Orbitals erhalten.

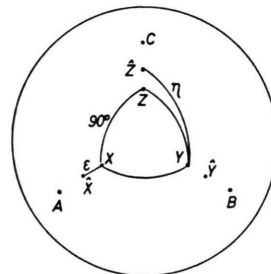


Abb. 1. Blick auf die Einheitskugel in Richtung der Pyramidenhöhe des Moleküls.

\* Auszug aus D 26.



Die Bedeutung des Hybridisierungswinkels  $\varepsilon$  und des davon abhängigen  $\eta$  ergibt sich aus Abb. 1, die einen Blick auf die Einheitskugel in Richtung der Pyramidenhöhe des  $\text{NH}_3$ -Moleküls zeigt. Daraus ist das Symmetrieverhalten der hybridisierten  $p$ -Funktionen klar zu erkennen. Zur Vereinfachung der Berechnung der Energiematrix werden die  $H$ -Funktionen auf den  $N$ -Funktionen und untereinander orthogonalisiert, und zwar unter Beibehaltung ihres Symmetrieverhaltens.

Um die große Zahl der aus dem so erhaltenen Satz von orthogonalisierten Einelektronenfunktionen, die im folgenden wieder mit  $s_0, s, x, y, z, A, B, C$  bezeichnet werden sollen, auf ein brauchbares Maß zu reduzieren, sollen die benutzten Funktionen folgenden Einschränkungen genügen:

1. Jede Funktion enthält je zwei  $s_0$ - und  $s$ -Funktionen,
2. Es werden nur Singulettfunktionen verwendet, die
3. zur symmetrischen Darstellung der  $C_{3v}$ -Gruppe des Ammoniakmoleküls gehören.

Von den 38 Funktionen, die dieser Forderung genügen, werden alle die benutzt, die der sogen. Bindungsregel genügen, d. h. die beiden Elektronen eines bindenden Elektronenpaares haben entgegengesetzten Spin, und zwei weitere Funktionen  $\psi_{11}$ ,  $\psi_{12}$ , die dieser Regel nicht genügen, um deren Bedeutung für die Gesamtzustandsfunktion abschätzen zu können. Wegen der Hybridisierung werden neben den verwendeten 12 Konfigurationen noch eine Reihe weiterer Funktionen implizit mitberücksichtigt.

Zusammenstellung der im Konfigurationswechselwirkungsansatz verwendeten Funktionen:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= |xyz \cdot xyz|, \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\Sigma' |xyz \cdot xyC| + \Sigma' |xyC \cdot xyz|), \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{12}} (\Sigma' |xyz \cdot xBC| + \Sigma' |xBC \cdot xyz| \\ &\quad + \Sigma |xyC \cdot Ayz|), \\ \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{8}} (|xyz \cdot ABC| + \Sigma' |xyC \cdot ABz| \\ &\quad + \Sigma' |ABz \cdot xyC| + |ABC \cdot xyz|), \\ \psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \Sigma' |xyC \cdot xyC|, \\ \psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{12}} (\Sigma |xyC \cdot xBC| + \Sigma |xBC \cdot xyC|), \\ \psi_7 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \Sigma' |xBC \cdot xBC|,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\psi_8 &= \frac{1}{\sqrt{12}} (\Sigma' |Ayz \cdot ABC| + \Sigma' |ABC \cdot Ayz| \\ &\quad + \Sigma |AyC \cdot ABz|), \\ \psi_9 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\Sigma' |ABC \cdot ABz| + \Sigma' |ABz \cdot ABC|), \\ \psi_{10} &= |ABC \cdot ABC|, \\ \psi_{11} &= \frac{1}{\sqrt{12}} (\Sigma |xyz \cdot xyA| + \Sigma |xyA \cdot xyz|), \\ \psi_{12} &= \frac{1}{\sqrt{12}} (\Sigma |xyC \cdot xyA| + \Sigma |xyA \cdot xyC|).\end{aligned}$$

Hier bedeutet  $|\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \varphi_4 \varphi_5 \varphi_6|$  eine SLATER-Determinante, wobei die Funktionen links vom Punkt mit  $\alpha$ -, die rechts davon mit  $\beta$ -Spin versehen sind. Die  $s_0$ - und  $s$ -Funktionen sind generell weggelassen, da sie in jeder Determinante auftreten.

Das Summenzeichen vor einer Determinante bedeutet die Summe aller Determinanten, die durch Anwendung der 6 Symmetrieoperationen des  $\text{NH}_3$ -Moleküls auf diese Determinante entstehen.  $\Sigma'$  enthält nur drei Summanden.

## II. Energieberechnung

Der Energieberechnung wird der nichtrelativistische HAMILTON-Operator in der BORN-OPPENHEIMER-Näherung (Nichtberücksichtigung der Kernbewegung) zugrunde gelegt:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_j \Delta_j - \sum_{k=1}^{10} \sum_{\alpha=1}^4 \frac{z_\alpha}{r_{\alpha k}} + \sum_{j < k}^{10} \sum_{rjk} \frac{1}{r_{jk}} + \sum_{\alpha < \beta}^4 \sum_{r\alpha\beta} \frac{z_\alpha z_\beta}{r_{\alpha\beta}}.$$

Dabei gelten die Indizes  $j, k$  für die Elektronen;  $\alpha, \beta$  für die Kerne.  $\Delta_j$  ist der LAPLACE-Operator, gebildet nach den Koordinaten des  $j$ -ten Elektrons.

Die bei Verwendung dieses HAMILTON-Operators mit Hilfe des Variationsverfahrens berechnete Energie enthält noch folgende Parameter: Die Kernabstände NH und HH, den Hybridisierungswinkel  $\varepsilon$  und die vier Abschirmkonstanten  $k_0, k, k_p$  und  $\alpha$ . Wegen der für jeden Energiewert \* benötigten Rechenzeit von etwa 5 min auf dem IBM 7090-Computer soll in dieser Arbeit nur eine sehr grobe Optimierung der Parameter durchgeführt werden. Beim experimentellen Kernabstand und von den optimalen Abschirmkonstanten für den  $^4\text{S}$ -Zustand des

\* Zur Berechnung der auftretenden Drei- und Vierzentrenintegrale sowie der Zweizentren austauschintegrale wurden die QCPE-Programme 22A, 23A, 24A, 25A von R. M. PITZER, J. P. WRIGHT u. M. P. BARNETT benutzt.

N-Atoms nach KOCKEL<sup>1</sup> ausgehend wird zunächst  $\alpha$  für sich variiert. Die dabei gleichzeitig durchgeführte Hybridisierung erfordert nur sehr wenig zusätzlichen Rechenaufwand, da keine neuen Integrale berechnet werden müssen. Mit dem so erhaltenen optimalen  $\alpha$  wird nun  $k_p$  optimiert. Genauso wird mit den übrigen beiden Konstanten verfahren. Dieser Optimalisierungszyklus wird hier nur einmal durchlaufen, da die zu erwartende weitere Energieverbesserung in keinem Verhältnis zum Rechenaufwand stünde. Auf die gleiche Weise werden auch die Kernabstände optimiert. Man erhält so folgenden Satz von Parametern:

$$\begin{aligned} \text{RNH} &= 2,0415; & \text{RHH} &= 3,085; \\ k_0 &= 6,6619; & k &= 1,9643; & k_p &= 1,9483; \\ \alpha &= 1,1829. \end{aligned}$$

(Die Abstände sind in BOHRschen Radien, die Abschirmkonstanten in reziproken BOHRschen Radien angegeben.)

Die zugehörige Energie ist  $-56,0559$  DRY. Durch Interpolation erhält man einen Wert von  $-56,0565$  DRY.

Diese Optimalisierung bringt eine Energieverbesserung von  $-55,9913$  DRY auf  $-56,0565$  DRY. Das entspricht einer Verbesserung der Bindungsenergie von 0,2223 DRY auf 0,2875 DRY oder von 48,5% auf 62,7% des experimentellen Wertes von 0,4585 DRY. Die Bedeutung der einzelnen Abschirmkonstanten für die Energieverbesserung zeigt Abb. 2. Dabei ist in allen Fällen  $\varepsilon=0$  also keine Hybridisierung. Man erkennt deutlich, daß  $\alpha$  den größten Anteil bringt (die Energieskalen sind in allen Fällen gleich gewählt). Das ist plausibel, da die Elektronenverteilung in der Nähe der H-Atome am meisten durch die Wechselwirkung im Molekül beeinflusst wird.

Der Eigenvektor für die optimale Zustandsfunktion mit orthogonalisierten Einelektronenfunktionen lautet:

$$(0,4374; 0,6687; 0,5289; 0,2106; 0,1368; 0,1137; 0,0011; 0,0334; -0,0046; -0,0008; -0,0588; -0,0343).$$

Um jedoch eine Aussage über die Bedeutung der Konfigurationen machen zu können, müssen die Determinanten der Basisfunktionen aufgelöst werden nach solchen mit den einfachen SLATER-Orbitals als Elemente. Die Umrechnung ergibt folgenden Eigenvektor, wenn man die bei der Auflösung auftreten-

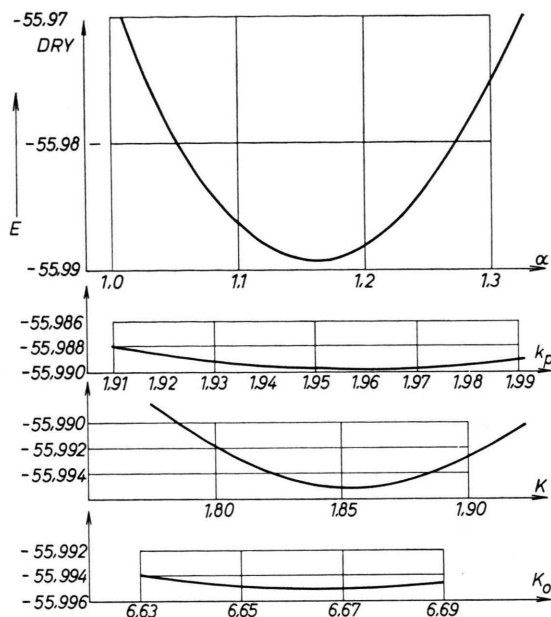


Abb. 2. Abhängigkeit der Energie des Ammoniakmoleküls von den Abschirmkonstanten, und zwar a die von  $\alpha$ , b die von  $k_p$ , c die von  $k$  und d die von  $k_0$ .

den neuen Konfigurationen, die einzeln für sich geringere Bedeutung besitzen, nicht berücksichtigt:

$$(0,0045; 0,0529; -0,0020; 0,3237; -0,0446; 0,1342; 0,0126; 0,1074; -0,0112; -0,0035; -0,0432; -0,0582).$$

Dabei ist die Schreibweise für die orthogonalen Funktionen beibehalten worden, nämlich

$$\psi_k = 1/\sqrt{N} (\text{Det}_1 + \text{Det}_2 + \dots + \text{Det}_N),$$

obwohl der Faktor  $1/\sqrt{N}$  natürlich keine Normierung bewirkt. Da das so erhaltene Funktionssystem nicht mehr orthonormiert ist, kann man aus dem Eigenvektor keine quantitativen Schlüsse auf die Bedeutung der einzelnen Konfigurationen ziehen. Rein qualitativ läßt sich jedoch klar erkennen, daß die der kovalenten Struktur zugeordnete Funktion  $\psi_4$  am stärksten auftritt, was auch unserer Erfahrung entspricht, daß das Ammoniakmolekül im wesentlichen kovalenten Bindungscharakter besitzt. Was die Berücksichtigung der beiden Konfigurationen anbelangt, die nicht der Bindungsregel genügen, so läßt sich sagen, daß ihr Einfluß auf die Gesamtfunktion relativ gering ist.

### III. Potentialkurve

Beim Ammoniakmolekül ist es am naheliegendsten, in einer Potentialkurve die Energie über der

<sup>1</sup> B. KOCKEL, Z. Naturforschg. **16 a**, 1021 [1961].

Pyramidenhöhe aufzutragen. Diese Kurve ist symmetrisch bzgl.  $h=0$  ( $h$ =Pyramidenhöhe). Da die Kernanordnung räumlich ist, besitzt die Potentialkurve zwei Minima, zwischen denen sich ein Potentialwall befindet, dessen Höhe mit  $H$  bezeichnet werden soll.

Abb. 3 zeigt zwei Kurven (d) und (e), von denen die erste mit den für das Minimum optimalen Abschirmkonstanten und mit dem experimentellen HH-Abstand berechnet ist. Der Punkt für  $h=0$  der Kurve (e) ergibt sich durch eine erneute Optimierung von Abschirmkonstanten und RHH.

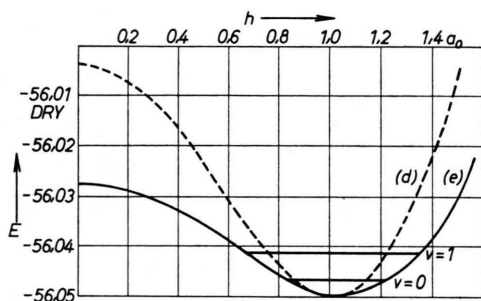


Abb. 3. Die Kurve (d) stellt diejenige Potentialkurve dar, die mit den für die experimentellen Kernabstände optimalisierten Abschirmkonstanten und bei festgehaltenem HH-Abstand (exp. Wert) berechnet wurde. (e) stellt die Potentialkurve dar, die durch das in Abschnitt III beschriebene Verfahren erhalten wurde.

Als Differenz zwischen einer Kurve, die in jedem Punkt vollständig optimiert ist, die aber wegen des erforderlichen großen Rechenaufwandes in dieser Arbeit nicht berechnet werden soll, und (d) wird ein Polynom angesetzt, dessen Werte für das Minimum und für  $h=0$  bekannt sind, und dessen Ableitungen an diesen Punkten verschwinden sollen. Mit Hilfe dieses Polynoms 3. Grades ergibt sich (e) aus (d).

Der optimale Energiewert für den ebenen Fall ergibt sich zu  $-56,0276$  DRY. Die zugehörigen Parameter sind:

$$\begin{aligned} \text{RNH} &= 1,8878; & \text{RHH} &= 3,2697; \\ k_0 &= 6,6619; & k &= 2,0007; & k_p &= 1,8383; \\ \alpha &= 1,2726. \end{aligned}$$

Nebenbei bemerkt sieht man, daß sich die H-Atome voneinander entfernen, wenn der N-Kern zwischen ihnen durchschwingt. Die Potentialwallhöhe ergibt sich aus der Kurve (e) zu  $0,0217$  DRY  $= 0,59$  eV. Bei einer Variation von RHH im Minimum der Kurve erhöht sich dieser Wert sogar auf  $0,0282$  DRY.

Diese Tendenz zeigt sich bei den meisten anderen theoretischen Berechnungen des Ammoniakmoleküls, wie die Tabelle im Abschnitt VII zeigt. Für die Berechnung von Molekülschwingungen des  $\text{NH}_3$ -Moleküls ist jedoch gerade die Form und vor allen Dingen die Höhe des Potentialwalls ausschlaggebend. Aus diesem Grund ist dieses Problem in „ab initio-Berechnungen“ noch nicht behandelt worden. In dieser Arbeit soll trotzdem die Berechnung der Kraftkonstante durchgeführt werden, die sich aus der Potentialkurve ergibt und einer Schwingung des N-Atoms gegen die Ebene der H-Atome entspricht. Es ergibt sich:

$$k = 2,272 \cdot 10^5 \text{ dyn cm}^{-1} \quad \text{und} \quad \nu = 3,74 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}.$$

Die zugehörigen ersten beiden Schwingungsniveaus sind in Abb. 3 eingetragen. Diese Werte sind natürlich sehr schlecht, da der Potentialwall in Wirklichkeit weniger als halb so hoch wie in der Abb. 3 ist, und deshalb anzunehmen ist, daß die Krümmung der experimentellen Potentialkurve im Minimum ebenfalls kleiner sein wird.

#### IV. Dipolmomentberechnung

Der Operator des Dipolmomentes lautet:

$$D = D_{\text{el}} + D_{\text{Kern}} = \sum_{k=1}^{10} \beta_k + D_{\text{Kern}},$$

wobei  $D_{\text{el}}$  für den Beitrag der Elektronenhülle und  $D_{\text{Kern}}$ , das eine Konstante darstellt, für den der Kerne steht. Wegen der verschwindenden Gesamtladung ist das Gesamtdipolmoment  $D = (\psi, D\psi)$  bezugspunktunabhängig. Der Bezugspunkt wird zweckmäßigerweise in den N-Kern gelegt, und als  $\beta$ -Richtung wird aus Symmetriegründen die Richtung der Pyramidenhöhe gewählt. In Abb. 4 ist für die optimalen Abschirmkonstanten und Kernabstände  $D$  in Abhängigkeit von  $\epsilon$  aufgetragen. In dieselbe Abb. ist auch die Energie für diese Parameter in Abhängigkeit von  $\epsilon$  eingetragen. Man sieht, daß der für die Energieberechnung optimale Hybridisierungswinkel nicht auch am günstigsten für das Dipolmoment ist.

Für den optimalen Hybridisierungswinkel beträgt das Dipolmoment  $0,755$  a. E., was um rund 30% höher ist als der experimentelle Wert von  $0,574$  a. E. Diese Tendenz zeigt sich, wie aus der Tabelle im Abschnitt VII hervorgeht, ganz allgemein bei Mehrzentrenberechnungen.

Abb. 5 zeigt das Dipolmoment in Abhängigkeit von der Pyramidenhöhe.



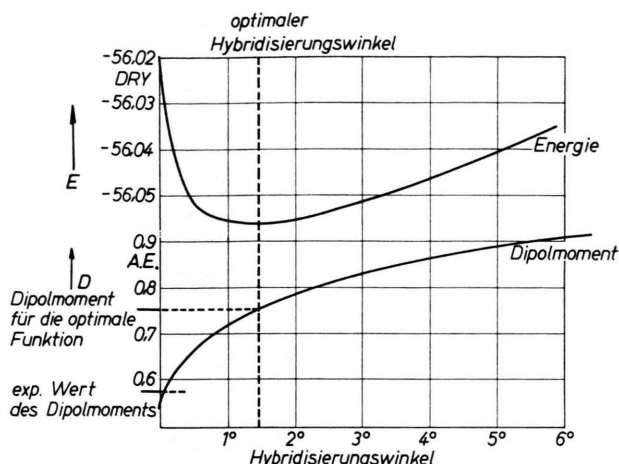


Abb. 4. Energie und Dipolmoment für die optimalen Parameter in Abhängigkeit vom Hybridisierungswinkel.

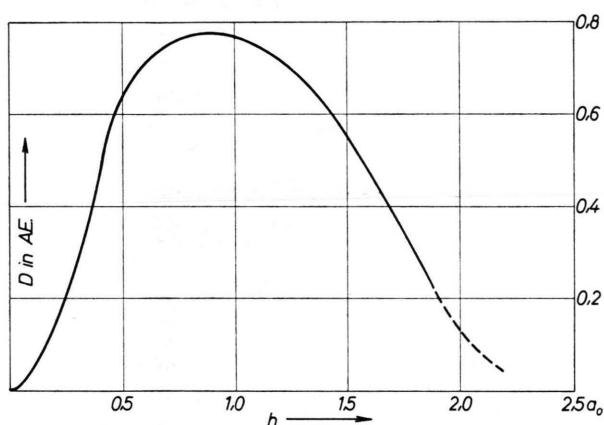


Abb. 5. Dipolmoment in Abhängigkeit von der Pyramidenhöhe.

## V. Berechnung der Elektronendichte

Um einen anschaulichen Überblick über die durch die gefundene Zustandsfunktion bestimmte Elektronenverteilung im Molekül zu gewinnen, wird eine Berechnung der Elektronendichte  $\varrho$  durchgeführt. Es gilt

$$\varrho = \iint \dots \int d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_9 |\psi|^2.$$

Abb. 6 bzw. Abb. 7 zeigen Linien gleicher Dichte in einer Symmetrieebene bzw. in der Ebene der H-Atome.

## VI. Berechnung höherer Zustände

Für nicht gebundene Zustände von Molekülen mit mindestens zwei geometrischen Parametern ergibt

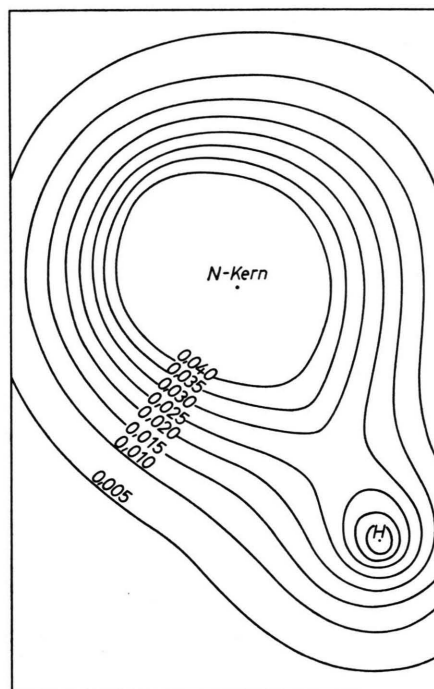


Abb. 6. Dichteverteilung in der Symmetrie-Ebene des  $\text{NH}_3$ -Moleküls.

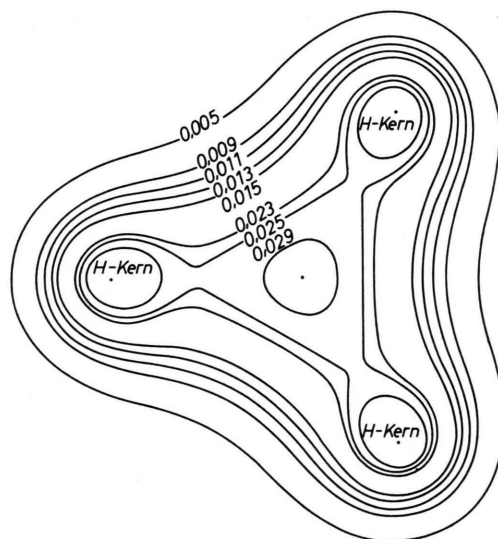


Abb. 7. Dichteverteilung in der Ebene der H-Atome im  $\text{NH}_3$ -Molekül.

sich keine eindeutige Potentialkurve mehr, da z. B. die Variation des HH-Abstandes beim  $\text{NH}_3$ -Molekül für jede Pyramidenhöhe den Zustand der getrennten Atome ergäbe. Man müßte in diesen Fällen also eine Potentialfläche oder -hyperfläche berechnen. In

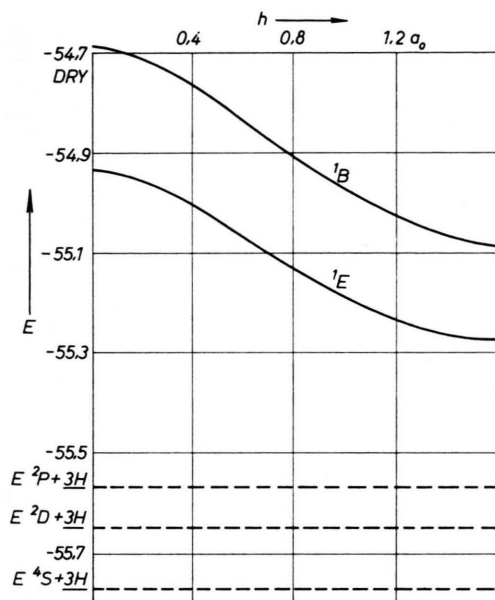


Abb. 8. Potentialkurven für angeregte Zustände des Ammoniakmoleküls (bei optimalen Parametern für den Grundzustand).

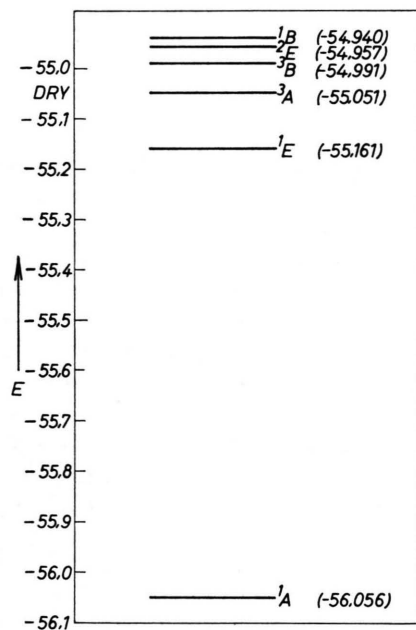


Abb. 9. Zuordnung der berechneten angeregten Zustände des Ammoniakmoleküls (bei optimalen Parametern für den Grundzustand).

dieser Arbeit soll zu den beiden Singulettzuständen, deren Funktionen zu der antisymmetrischen bzw. zweidimensionalen Darstellung ( $B$  bzw.  $E$ ) der  $C_{3v}$ -Gruppe gehören, ein Schnitt durch diese Potentialfläche für  $RHH = RHH_{\text{exp}}$  berechnet werden, und zwar mit den Abschirmkonstanten für die Potentialkurve (d) des Grundzustandes. Das Ergebnis ist in Abb. 8 dargestellt. Für die drei Triplettzustände werden nur die Energiewerte für die beim Grundzustand optimalen Parameter berechnet und in Abb. 9 dargestellt. Keiner der Zustände ist gebunden.

Abb. 10 zeigt die Dichteverteilung in der Ebene der H-Atome für eine  $1E$ -Funktion. Man erkennt deutlich das geänderte Symmetrieverhalten von  $\varrho$ .

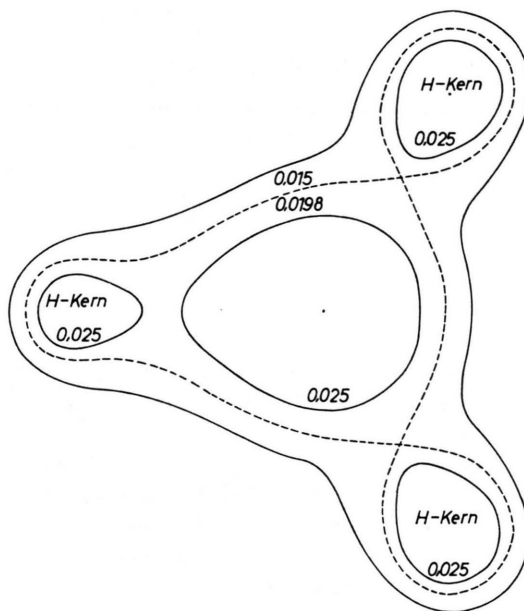


Abb. 10. Dichteverteilung einer  $1E$ -Funktion in der Ebene der H-Atome.

## VII. Zusammenstellung und Diskussion der Ergebnisse

Die folgende Tabelle soll dazu dienen, einen Überblick über die bisher durchgeführten Rechnungen am Ammoniakmolekül zu gewinnen:

<sup>2</sup> J. HIGUCHI, J. Chem. Phys. **24**, 535 [1955].

<sup>3</sup> A. B. F. DUNCAN, J. Chem. Phys. **27**, 423 [1957].

<sup>4</sup> H. KAPLAN, J. Chem. Phys. **26**, 1704 [1957].

<sup>5</sup> D. M. BISHOP, Mol. Phys. **39**, 479 [1963].

<sup>6</sup> C. M. REEVES, J. Chem. Phys. **39**, 11 [1963].

<sup>7</sup> R. MOCCIA, J. Chem. Phys. **40**, 2164 [1964].

<sup>8</sup> R. M. RUTLEDGE u. A. F. SATURNO, J. Chem. Phys. **44**, 977 [1966].

<sup>9</sup> B. JOSHI, J. Chem. Phys. **43**, S 40 [1965].

Verfasser	Methode	Zahl der verwendeten orbitals	Energie	Dipolmoment	Abstand NH	Winkel HNH	Höhe des Potentialwalls
HIGUCHI <sup>2</sup>	SCF MO Appr. d. MZ-Integr.	8 SLATER orbitals	—	0,7751	1,916	108°	0,0147
DUNCAN <sup>3</sup>	SCF LCAO MO	8 SLATER orbitals	— 56,096	0,7631	1,916	106°47'	—
KAPLAN <sup>4</sup>	SCF LCAO MO	8 HARTREE, FOCK orbitals	— 56,266	0,7182	1,916	106°47'	0,146
BISHOP <sup>5</sup>	OCE SCF MO	5 SLATER orbitals	— 55,6048	—	1,916	106°47'	—
REEVES <sup>6</sup>	SCF MO	14 GAUSS orbitals je 2 H	— 55,1144	0,019	1,916	106°47'	—
MOCCIA <sup>7</sup>	OCE SCF MO	21 SLATER orbitals 1 ≤ 3	— 55,9748	0,5949	1,928	110°2'	0,0027
RUTLEDGE, SATURNO <sup>8</sup>	OCE SCF MO	SLATER orbitals 1 ≤ 6	— 56,0222	—	ebene Konf.	—	negativ
JOSHI <sup>9</sup>	OCE SCF MO	25 SLATER orbitals	— 56,0842	0,5993	1,867	109°34'	0,0411
Diese Arbeit	VB-CI	8 SLATER orbitals	— 56,0565	0,755	2,0415	98°9'	0,0282
Experiment			— 56,5618	0,583	1,916	106°47'	0,0092

Tab. 1.

Im Vergleich zu anderen Arbeiten ergibt sich in der vorliegenden Berechnung die Potentialwallhöhe besonders gut. Der Wert von 0,0282 DRY ist zwar etwa um den Faktor drei größer als der experimentelle Wert. Aber selbst die Arbeit von JOSHI, die mit sehr großem Rechenaufwand durchgeführt wurde, ergibt einen um den Faktor 4,5 zu großen Wert, obwohl sich die Potentialkurve insgesamt tiefer ergibt. Andere Arbeiten lassen sich kaum zum Vergleich heranziehen, da sie entweder nur ein beschränktes Funktionssystem verwenden oder im ebenen Fall keine erneute Optimalisierung der Abschirmkonstanten durchführen. Was die Gesamtenergie des Moleküls anbelangt, so scheint der hier erhaltene Wert von — 56,0565 DRY plausibel beim Vergleich mit JOSHI'S Wert von — 56,0842 DRY, da dieser Autor ein sehr weites System von Einelektronenfunktionen benutzt und einen großen Satz von Abschirmkonstanten variiert. Dagegen scheint das Ergebnis von DUNCAN, der mit festen Kernabständen und Abschirmkonstanten rechnet, etwas zu gut zu sein. Auch KAP-

LANS Arbeit enthält, wie OHNO<sup>10</sup> in einer Veröffentlichung vermutet, offenbar einen Fehler bei der Integralberechnung.

Das Dipolmoment von 0,755 a. E. liegt in der Gegend der übrigen Mehrzentrenberechnungen, die alle einen um etwa 20–30% zu großen Wert liefern. Die Ursache hierfür liegt darin, daß bei den quantenmechanischen Näherungsverfahren die Energie schneller konvergiert als die Zustandsfunktion, so daß sich also die übrigen Moleküleigenschaften wie Dipolmoment oder Elektronendichte relativ schlecht ergeben, obwohl der zugehörige Energiewert recht gut ist.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre stete Förderung bin ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. B. KOCKEL, sehr dankbar. Danken möchte ich auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Durchführung der für diese Arbeit benötigten numerischen Berechnungen am Deutschen Rechenzentrum ermöglichte.

<sup>10</sup> A. TSUCHIADA u. K. OHNO, J. Chem. Phys. **39** (3), 600 [1963].