

## $\text{NH}_2^{0-1+}$ 离解能等的高级 *ab initio* 计算与评价\*

苏克和 文振翼<sup>1</sup> 胡小玲 李秀仪 王育彬<sup>1</sup>

(西北工业大学化工系, 西安 710072; <sup>1</sup> 西北大学现代物理研究所, 西安 710069)

关键词:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_2^+$ , 离解能, 电离能, 从头算

Fei Qi 等人<sup>[1]</sup>最近对  $\text{H}_2\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{H}_2\text{N}^+-\text{H}$  的离解能以及  $\text{NH}_3$ 、 $\text{NH}_2$  的电离能, 用真空紫外光电离实验进行了重新测定, 并同时得到了  $\text{H}_2\text{N}-\text{H}^+$  的离解能. 他们还在 QCISD(T)/6-311+G(3df,2p) // MP2(full)/6-31G(d) 水平 (G2 理论的参考水平) 上对这些数据及其它相关分子的某些性质进行了理论计算. Fei Qi 等人的  $\text{H}_2\text{N}-\text{H}$  离解能实验数据与前人的测定结果<sup>[2-6]</sup> 相差较大 (最少高出 0.20eV, 最多高 0.44eV), 以及比理论预期值高 0.50eV; 而 Pople 等人的 G2 理论<sup>[7]</sup> 和 G2(QCI)<sup>[8]</sup> 水平的理论结果, 一般可保证与精确实验数据相差仅约 0.1eV. 文献<sup>[1]</sup> 对这些较大的偏差也感到意外. 所以, 我们用更高级的 QCISD(T)/6-311++G(3df,3pd) 以及 Dunning<sup>[9-11]</sup> 基组 aug-cc-pVTZ 的 QCISD(T) 等对 Fei Qi 等人的工作进行了重新计算和评价. 我们仍然采用 QCISD(T) 是因为该方法被认为是比 CCSD(T) 及 CCSDT<sub>-1</sub> 都更接近于 Full CI 的理论方法<sup>[12]</sup>.

### 1 计算方法

由于 Fei Qi 等人的文章<sup>[1]</sup> 中未曾报导有关分子的几何构型, 又由于其中理论计算所用的构型是 MP2(fu)/6-31G(d) 还是 MP2(fu)/6-31G(d,p) 的优化结果不能确认, 所以我们首先对该文所涉及的  $\text{NH}(^3\Sigma)$ ,  $\text{NH}_2^+(C_{2v}, ^1A_1)$ ,  $\text{NH}_2^+(C_{2v}, ^3B_1)$ ,  $\text{NH}_2(C_{2v}, ^2B_1)$ ,  $\text{NH}_3^+(C_s, ^2A')$  和  $\text{NH}_3(C_{3v}, ^1A_1)$  的几何构型分别在不加入和加入 H 原子的 p 极化函数的情况下, 用 MP2(fu)/6-31G(d) 和 MP2(fu)/6-31G(d,p) 进行了优化比较. 因为我们将进行较高级的理论计算, 分子构型的正确性有必要进行研究.

高级 *ab initio* 计算分别在 QCISD(T) 或 QCISD(TQ) 的水平上, 采用了 G2 基 [6-311+G(3df,2p)]、6-311++G(3df,3pd)、Dunning 基 aug-cc-pVDZ 与 aug-cc-pVTZ 基组<sup>[9-11]</sup>. Pople 等人曾经用 6-311++G(3df,3pd) 基组的 QCISD(T)(fu) 对 BH 的键能进行过计算<sup>[13]</sup>, 并估计了理论计算精度约为  $\pm 4.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dunning 等人的扩充 (augmented) 基函数 aug<sup>[10,11]</sup> 是在其 Correlation-Consistent 基函数中增加一些分裂 Gauss 型弥散函数. 计算程序为 Gaussian-92/DFT<sup>[14]</sup> (简称 G92W/DFT) 和 Gaussian-94<sup>[15]</sup> (简称 G94W), 计算机为 486DX2/66 和 Pentium /120 微机.  $\text{NH}_3$  分子的 G2 基, 6-311++G(3df,3pd), aug-cc-pVDZ 和 aug-cc-pVTZ 基函数数目分别有 66, 93, 50 和 115 个. G94W 对 cc-pVQZ 基函数的双电子积分计算, 报出 "MaxTyp>3" 的错误信息, 这可能是 G94W 还不能完成基

1996-01-22 收到初稿, 1996-03-13 收到修改稿. 联系人: 苏克和. \* 陕西省自然科学基金及航空高校自选课题

组中  $g$  型 Gauss 函数的双电子积分计算. 我们也试图进行 QCISD(TQ)/6-311+G(3df,2p) 及 QCISD(TQ)/aug-cc-pVTZ 等的计算, 但在计算第五级微扰能时, 1G 的存储容量不够.

## 2 结果与讨论

### 2.1 几何构型和零点振动能

分子的几何构型和零点振动能分别列于表 1. 表中同时还列出了中性分子的实验构型<sup>[16]</sup> 供比较. 其中,  $\text{NH}_3^+$  在文献 [1] 中被认为具有  $C_s$  对称性, 而我们的 MP2(fu)/6-31G(d) 和 MP2(fu)/6-31G(d,p) 构型优化在选取  $C_s$  初始对称性的情况下, 都表明该分子很接近于  $D_{3h}$  对称性. 通过  $D_{3h}$  构型的同基组 MP2 计算,  $D_{3h}$  与  $C_s$  构型的  $\text{NH}_3^+$  分子总能量至  $10^{-7}$  Hartree 小数位是完全一样的.

理论构型与实验构型进行比较可见, 中性分子中的 H 原子加入  $p$  极化函数后的 MP2(fu) 优化构型比未加入极化函数时更接近于实验构型, 而且与实验构型的差值很小. 由此可以假设, 正离子的 MP2(fu) 构型优化也给 H 原子加入  $p$  极化函数为更好. 事实上, 我们最近已经对另外一些分子的几何构型在更大基组的 MP2(fu)、QCISD(T)/6-31G(d,p) 及 QCISD(T)/6-311G(d,p) 等水平上进行了优化计算, 初步结果显示, 中性分子构型的 MP2(fu)/6-31G(d,p) 优化结果与可靠的实验构型是符合较好的. 因此, 本文中后续的单点能量计算均采用 MP2(fu)/6-31G(d,p) 的优化构型.

表 1 几何构型和零点振动能 (ZPE)  
Table 1 Geometry<sup>a)</sup> and zero-point energy (ZPE)

Molecule	MP2(fu)/6-31G(d)		MP2(fu)/6-31G(d,p)		Experiment <sup>b)</sup>		ZPE <sup>c)</sup>
$\text{NH}_3(C_{3v}, ^1A_1)$	1.016 8	106.36	1.011 5	106.12	1.012	106.7	34.25
$\text{NH}_3^+(D_{3h}, ^2A_2'')$	1.026 0		1.020 2				32.70
$\text{NH}_2(C_{2v}, ^2B_1)$	1.028 0	103.33	1.023 3	102.74	1.024	103.3	19.06
$\text{NH}_2^+(C_{2v}, ^3B_1)$	1.033 3	151.17	1.029 3	150.00			17.22
$\text{NH}_2^+(C_{2v}, ^1A_1)$	1.048 7	108.27	1.043 7	108.02			18.03
$\text{NH}(C_{\infty v}, ^3\Sigma)$	1.039 1		1.034 6		1.036 2		7.50

a) Bond length in Angstroms, bond angle in degrees, optimized by OPT=tight in the G92W/DFT; b) Ref.[16]; c) ZPE in milli-Hartrees, obtained by MP2 (full)/6-31G(d,p) frequencies, scaled by 0.9646.

零点振动能 ZPE 用 MP2(fu)/6-31G(d,p) 计算并乘以与文献 [1] 相同的 0.964 6 因子<sup>[17]</sup>. Fei Qi 等人的实验对应温度较低 (大约 10K 量级), 由于有些振动模式的频率在  $1000\text{cm}^{-1}$  以下, 我们也分别进行了 10K 和 298K 的热运动能量计算. 但计算表明, 在 298K 时振动的热激发能都在  $0.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  以内, 10K 的热运动能量更小. 因此我们将只报导 0K 和 298K 的结果. 气态分子的振、转热运动能按能量均分原理计算,  $\Delta(pV)$  按标准状态 (101kPa) 理想气体计算.

### 2.2 分子总能量

表 2 列出了几种计算所得的分子总能量. 由于本文所涉及的分子都较小, 我们也重复了 Fei Qi 等人的 QCISD(T)/6-311+G(3df,2p) 计算. 我们计算的总能量除  $\text{NH}_2^+(^1A_1)$  与文献 [1] 有所不同以外, 其它分子的 QCISD(T)/6-311+G(3df,2p) 能量与文献 [1] 一致, 最多差  $\pm 0.02$  milli-Hartree. 文献 [1] 中报导的  $\text{NH}_2^+(^1A_1)$  分子的总能量为  $-55.244\ 19\text{Hartree}$ , 我们的该值在表 1 所列几何构型下为  $-55.336\ 29\text{Hartree}$ . 由此预计的  $\text{H}_2\text{N}^+-\text{H}$  离解能和  $\text{NH}_2$  的电离能 (对应  $\text{NH}_2^+$  的  $^1A_1$  态) 将与文献 [1] 有较大差异. 表 2 中的 G2(QCI) 是按照文献 [8] 的方法对

QCISD(T)/6-311+G(3df,2p) 进行了 ZPE 和 HLC 修正的结果. 表 2 中所列分子的 G2(QCI) 能量与文献 [8] 中能查到的数据比较, 我们的数据 (第 1、2、3 和第 6 个分子) 分别偏高 1.23, 1.43, 0.71 和 0.33mHartree. 这一微小的偏差是由于我们的构型和 ZPE 计算与文献 [8] 有所不同, 我们的数据用 MP2(fu)/6-31G(d,p) 计算, 结果应该更好.

表 2 几种理论计算的分子总能量  
Table 2 Total energies at different levels of theory<sup>a)</sup>

Molecule	QCISD(T)/6-311+G(3df,2p)		G2(QCI) <sup>b)</sup>		QCISD(T)/6-311++G(3df,3pd)		QCISD(TQ)/aug-cc-pVDZ		QCISD(T)aug-cc-pVTZ	
	0K	298K	0K	298K	0K	298K	0K	298K	0K	298K
NH <sub>3</sub> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	56.471 12	56.471 12	-56.458 15	-56.458 15	-56.476 80	-56.476 80	-56.425 57	-56.425 57	-56.480 66	-56.480 66
NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> A <sub>2</sub> '')	-56.099 87	-56.099 87	-56.083 32	-56.083 32	-56.104 35	-56.104 35	-56.059 00	-56.059 00	-56.107 70	-56.107 70
NH <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> B <sub>1</sub> )	-55.792 02	-55.792 02	-55.789 11	-55.789 11	-55.796 05	-55.796 05	-55.752 17	-55.752 17	-55.799 93	-55.799 93
NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> B <sub>1</sub> )	-55.384 14	-55.384 14	-55.377 94	-55.377 94	-55.387 20	-55.387 20	-55.349 62	-55.349 62	-55.390 67	-55.390 67
NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> A <sub>1</sub> )	-55.336 29	-55.336 29	-55.334 22	-55.334 22	-55.339 67	-55.339 67	-55.300 13	-55.300 13	-55.343 44	-55.343 44
NH ( <sup>3</sup> Σ)	-55.139 15	-55.139 15	-55.142 67	-55.142 67	-55.141 34	-55.141 34	-55.105 99	-55.105 99	-55.145 18	-55.145 18
H ( <sup>2</sup> S)	-0.499 81	-0.499 81	-0.500 00	-0.500 00	-0.499 82	-0.499 82	-0.499 33	-0.499 33	-0.499 82	-0.499 82

a) Total energy in Hartrees, frozen-core calculations, temperature at 0K ;

b) Energy = E[QCISD(T)/6-311+G(3df,2p)] + ZPE + HLC<sup>[8]</sup>

### 2.3 结果讨论

在不同计算水平上, 0K 和 298K 温度下的各分子的离解能与电离能列于表 3 中. 表 3 中每一数据均进行了 ZPE 校正, 298K 的数据还考虑了热运动能 (含热激发振动能) 和  $\Delta(pV)$ .

表 3 中的数据, 除因 QCISD(TQ)/aug-cc-pVDZ 基组较小, 可能精度较低外, 其余各级计算的一致性都很好. 尤其是 QCISD(T)/6-311++G(3df,3pd) 与 QCISD(T)/aug-cc-pVTZ 的结果几乎完全一样. G2(QCI) 是在 QCISD(T)/6-311+G(3df,2p) 中加入了 ZPE 和 HLC 修正的结果. HLC 修正, 据 Pople 等人称<sup>[7]</sup> 主要是由于基组还不够大, 对基函数的未尽部分的经验修正. Pople 将它相关于分子价层中的  $\alpha$  和  $\beta$  电子的数目. 如果这种相关性的确存在, 或者至少在 NH<sub>n</sub> 分子中存在的话, G2(QCI) 的结果将具有较大的参考价值. 然而, 这一问题可能还有待进一步的研究. 所以, 我们在此将主要以我们的最高级计算 QCISD(T)/aug-cc-pVTZ 的结果进行讨论, 预期的精度与文献 [13] 相比, 0K 时的数据也约为  $\pm 4 \sim 5 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\pm 0.05 \text{eV}$ ) 或稍大<sup>[21]</sup>. 又由于我们所用的基函数较大, 基函数重叠误差 (BSSE) 也不会大.

表 3 几种理论计算所得的分子离解能或电离能  
Table 3 Dissociation and ionization energies<sup>a)</sup> (kJ·mol<sup>-1</sup>) at different levels of theory

Reaction	QCISD(T)/6-311+G(3df,2p)		G2(QCI)		QCISD(T)/6-311++G(3df,3pd)		QCISD(TQ)/aug-cc-pVDZ		QCISD(T)aug-cc-pVTZ	
	0K	298K	0K	298K	0K	298K	0K	298K	0K	298K
	NH <sub>3</sub> → NH <sub>2</sub> + H	430.9	437.0	443.8	449.9	435.2	441.3	417.1	423.3	435.1
NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> → NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> (3) + H	526.3	532.5	539.2	545.4	530.0	536.2	510.9	517.1	529.6	535.8
NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> → NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> (1) + H	654.0	660.0	654.0	660.0	656.9	662.9	642.9	648.9	655.8	661.8
NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> → NH <sub>2</sub> + H <sup>+</sup>	772.5	778.5	772.4	778.5	773.6	779.6	769.8	775.8	772.2	778.3
NH <sub>2</sub> → NH + H	371.5	376.4	384.5	389.4	376.3	381.3	355.2	360.2	376.4	381.3
NH <sub>3</sub> → NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	970.6	970.8	984.1	984.2	973.8	973.9	958.4	958.5	975.2	975.3
NH <sub>2</sub> → NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> (3) + e <sup>-</sup>	1066.1	1066.3	1079.5	1079.7	1068.6	1068.8	1052.1	1052.2	1069.7	1069.9
NH <sub>2</sub> → NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> (1) + e <sup>-</sup>	1193.8	1193.8	1194.3	1194.3	1195.5	1195.5	1184.1	1184.1	1195.8	1195.8

a) ZPE and thermal energies were involved.

由于文献 [1] 报导的  $\text{NH}_2^+(\text{}^1\text{A}_1)$  的总能量与我们计算的结果有较大的差异, 因此理论预测的 0K 时  $\text{NH}_3^+$  的 H 离解能和  $\text{NH}_2$  的电离能 (对应  $\text{NH}_2^+$  的  $\text{}^1\text{A}_1$  电子态) 在文献 [1] 中分别为 9.29 和 14.88eV, 我们的预测值分别为 655.8 和 1 195.8kJ·mol<sup>-1</sup> (或 6.80 和 12.39eV). 这两个数据的 QCISD(T)/G2 基、G2(QCI) 及 QCISD(T)/6-311++G(3df,3pd) 也都给出了几乎一致的结果. 所以我们自认为我们的计算更可信. 此外, 由于  $\text{NH}_3^+$  的 H 离解 ( $\text{NH}_2^+$  为  $\text{}^1\text{A}_1$ ) 反应是等旋反应, 所以 G2(QCI) 中的 HLC 在生成物与反应物之间是相互抵消的. 这两个数据有待实验验证.

我们预期的  $\text{NH}_2\text{-H}$  离解能 (0K) 为 435.1kJ·mol<sup>-1</sup> 或 4.51eV, G2(QCI) 的该值为 443.8kJ·mol<sup>-1</sup> 或 4.60eV, 我们的计算支持文献 [2,3,5,6] 的测定结果. Fei Qi 等人测定的结果为 4.97eV、文献 [4] 测定的数值为 4.77±0.09eV. 我们的理论结果比文献 [1] 低 0.46 或 0.37 [G2(QCI)]eV, 所以, 我们认为这一数据有必要重新进行测定.

$\text{NH}_3^+$  离解为  $\text{NH}_2^+(\text{}^3\text{B}_1)$  和 H 的理论离解能为 529.6kJ·mol<sup>-1</sup> 或 5.49eV, G2(QCI) 结果为 539.2kJ·mol<sup>-1</sup> 或 5.59eV, 文献 [1] 和 [18] 的实验数据分别为 5.59±0.02 和 5.57±0.03eV. 测定值与 G2(QCI) 符合很好, 但最高级计算预示该数据可能还应稍微低一点.  $\text{NH}_3^+$  离解出质子的理论离解能为 772.2kJ·mol<sup>-1</sup> 或 8.00eV, 而且几种理论结果的一致性也都很好. Fei Qi 等人的测定结果为 8.41±0.05eV, 我们认为这一数据也有必要进一步测定.

$\text{NH}_3$  分子的电离能的理论结果与文献 [1,18-20] 符合都较好, 本文的最高级理论计算以及 G2(QCI) 更支持文献 [1,19] 所给 10.16eV 的结果.  $\text{NH}_2$  的电离能 [对应  $\text{NH}_2^+(\text{}^3\text{B}_1)$ ] 的理论结果为 1070kJ·mol<sup>-1</sup> 或 11.09eV, G2(QCI) 为 1080kJ·mol<sup>-1</sup> 或 11.19eV, 支持文献 [3] 的测定值 11.14±0.01eV 而与文献 [1] 10.78±0.05eV 的差值较大. Fei Qi 等人的这一数据的偏差也许来自他们的  $\text{NH}_2\text{-H}$  离解能的偏差, 因为文献 [1] 中式 (10) 表明,  $\text{NH}_2$  的电离能计算是通过  $\text{NH}_2^+$  的出现势减去  $\text{NH}_2\text{-H}$  的离解能得到的.

分析 Fei Qi 等人的实验测定结果, 与理论数据存在较大偏差的情况都可对应于  $\text{H}^+$  的出现势数据偏高. Fei Qi 等人的文章提到并引用其文献 [15] 表明, Berkowitz 和 Ruscic 也曾指出,  $\text{H}^+$  的出现势测定由于 kinetic shift, 将导致离解能的数据偏大. 文献 [1] 中尚未对这一问题进行进一步的讨论与研究. 我们认为这很可能就是问题所在.

#### 参 考 文 献

- 1 Qi F, Sheng L, Zhang Y, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, **234**: 450
- 2 Bohme D K, Hemsworth R S, Rundle H W. *J. Chem. Phys.*, **1973**, **50**: 77
- 3 Gibson S T, Greene J P, Berkowitz J. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **83**: 4319
- 4 Brauman J I, Blair L K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, **93**: 3911
- 5 Smyth K C, Brauman J I. *J. Chem. Phys.*, **1972**, **56**: 4620
- 6 Samson J A R, Haddad G N, Kilcoyne L D. *J. Chem. Phys.*, **1987**, **87**: 6416
- 7 Curtiss L A, Krishnan R, Trucks G W, et al. *J. Chem. Phys.*, **1991**, **94**: 7221  
(也可参见: 苏克和, Deakynne C A. 化学进展, **1995**, **7**(2): 128)
- 8 Curtiss L A, Carpenter J E, Krishnan R, et al. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **92**: 9030
- 9 Dunning T H Jr. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **90**: 1007
- 10 Kendall R A, Dunning T H Jr, Harrison R J. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **96**: 6796
- 11 Woon D E, Dunning T H Jr. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 1358
- 12 Pople J A, Head-Gordon H, Raghavachari K. *J. Chem. Phys.*, **1987**, **87**: 5968

- 13 Curtiss L A, Pople J A. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **90**: 2522
- 14 Gaussian 92/DFT, Revision G.3, Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993
- 15 Gaussian 94, Revision B.2, Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995
- 16 David R L. CRC Handbook of Chemistry and Pyhsics, 73rd ed. 1992-1993, CRC Press
- 17 Pople J A, Scott A P, Wong M W, *et al.* *J. Chem.*, **1993**, **33**: 345
- 18 Ruede R, Troxler H, Beglinger Ch, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, **203**: 477
- 19 Lias S G, Liebman J F, Holmes J L. *J. Chem. Phys. Ref. Data*, 17, Suppl.1, 1988
- 20 Locht R, Hottmann K, Hagenow G, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, **190**:124
- 21 Garcia J E, Corchado J C, Fernandez J, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, **233**: 220

### High-level *ab initio* Calculation and Assessment of the Dissociation and Ionization Energies of NH<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> Neutrals or Cations

Su Kehe Wen Zhenyi<sup>1</sup> Hu Xiaoling Li Xiuyi Wang Yubin<sup>1</sup>

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi 710072, P. R. China; <sup>1</sup>Institute of Modern Physics, Northwest University, Xi'an, Shanxi 710069, P. R. China)

**Abstract** A recent experimental determination<sup>[1]</sup> of the dissociation energies ( $D_0$ ) for H<sub>2</sub>N-H, H<sub>2</sub>N<sup>+</sup>-H and H<sub>2</sub>N-H<sup>+</sup>, the ionization energies for NH<sub>3</sub> and NH<sub>2</sub> resulted in large deviations when compared with those of the earlier values and the QCISD(T)/6-311+G(3df,2p) *ab initio* calculations. We have performed some higher level *ab initio* calculations on these data by utilizing the Gaussian 92/DFT and Gaussian 94 packages of programs and have assessed the available experimental values. Our calculations were carried out at the QCISD (TQ)/aug-cc-pVDZ, G2(QCI), QCISD(T)/6-311++G(3df,3pd) and QCISD(T)/aug-cc-pVTZ levels of theory. Geometries were optimized at both of the MP2(full)/6-31G(d) and the MP2(full)/6-31(d,p) levels, and were compared with those of the experiments if available. The MP2(full)/6-31G(d,p) tight-optimized geometries for the neutrals are closer to those of the experiments than those of the MP2 (full)/6-31G(d), and are in excellent agreement with the experimental results as shown in Table 1. In this case, we assumed that the optimized geometries for the cations would be better if *p* polarization functions are added to the hydrogen atoms. We firstly noted that the symmetry of the NH<sub>3</sub><sup>+</sup> cation was  $D_{3h}$  other than  $C_s$ , as reported in ref.[1]. All of the zero-point energies and the final geometries are calculated at the MP2(full)/6-31G(d,p) level of theory. We have also repeated the QCISD(T)/6-311+G(3df,2p) calculations of ref.[1], because we could not identify their level of geometry optimization. It is found that the total energy, -55.244 19 Hartrees, for NH<sub>2</sub><sup>+</sup> (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) in ref.[1] might be in error. Our result is -55.336 29 Hartrees at the same level of theory. At our highest level [QCISD(T)/aug-cc-pVTZ] of calculations as shown in Table 3, the  $D_0$  (temperature at zero Kelvin) values of H<sub>2</sub>N-H, H<sub>2</sub>N<sup>+</sup>-H(<sup>3</sup>B<sub>1</sub> for NH<sub>2</sub><sup>+</sup>) and H<sub>2</sub>N-H<sup>+</sup> are 4.51, 5.49 and 8.00 eV, respectively. These data reported in

ref.[1] were 4.97, 5.59 and 8.41 eV, respectively. Our result on  $D_0(\text{H}_2\text{N}-\text{H})$  supports the work of ref.[2,3,5,6]. The ionization energies (IE) for  $\text{NH}_3$  and  $\text{NH}_2$  ( $^3B_1$  for  $\text{NH}_2^+$ ) at our highest level are 10.11 and 11.09 eV while in ref.[1] were 10.16 and 10.78 eV, respectively. For the latter, our result supports the experiment of ref.[3]. Our predicted  $D_0$  for  $\text{HN}_2^+-\text{H}$  and IE for  $\text{NH}_2$  ( $^1A_1$  for each  $\text{NH}_2^+$ ) are 6.80 and 12.39 eV, respectively. These values differ greatly from the predicted values (9.29 and 14.88 eV) of ref.[1] where the total energy of  $\text{NH}_2^+(^1A_1)$  might be in error. The  $D_0$  value for  $\text{HN}-\text{H}$  has not been found in ref.[1]. Our result supports the work of ref.[3]. We have also derived all of these values at the temperature of 298K and under the pressure of 101kPa at several levels of theory as shown in Table 3. On examining the experiment of ref.[1] in detail, it is easy to find that all of the larger deviations might be from a too high value of the appearance potential of proton  $\text{AP}(\text{H}^+)$ . Indeed, ref.[1] has mentioned that the determination of  $\text{AP}(\text{H}^+)$ , due to kinetic shift, would lead to a higher value for the dissociation energy as has been pointed out by Berkowitz and Ruscic. In this work, we concluded that, besides some mistakes in the theoretical calculations of ref.[1], the dissociation energies for  $\text{H}_2\text{N}-\text{H}$  and  $\text{H}_2\text{N}-\text{H}^+$ , the IE for  $\text{NH}_2$  ( $^3B_1$  for  $\text{NH}_2^+$ ) might also be unreliable and need to be re-examined.

**Keywords:**  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}_3^+$ , Dissociation, Ionization, *Ab initio*