

Die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms nach der Wellenmechanik.

Von Egil A. Hylleraas in Oslo.

(Eingegangen am 18. Januar 1930.)

Im Anschluß an die Berechnung der Ionisierungsspannungen der Atomgebilde He, Li⁺, Be⁺⁺ usw. wird auch die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms berechnet, d. h. die Bildungsenergie des H⁻-Ions aus H und einem freien Elektron. Es ergibt sich der Wert $0,700 \pm 0,015$ Volt, oder in Wärmemaß 16 kcal/Mol.

Die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms läßt sich theoretisch nach derselben Methode* bestimmen wie derjenigen, die ich für die Berechnung der Ionisierungsspannungen von He, Li⁺, Be⁺⁺ usw. benutzt habe. An und für sich würde die theoretische Berechnung dieser Größe noch wichtiger sein als die erwähnten Ionisierungsspannungen, wenn nur genaue experimentelle Daten vorlägen. Denn eine gute Konvergenz des Rechenverfahrens ist hier von noch größerer Bedeutung. So ergibt z. B. eine einfache Störungsrechnung eine negative Elektronenaffinität von $-\frac{1}{4}Rh = -3,4$ Volt, und erst in höheren Näherungen erhält man positive Werte.

Es schien mir zunächst aussichtslos, experimentelle Anhaltspunkte zu bekommen, die mit den Berechnungen verglichen werden könnten, da die Spektroskopie kaum etwas bringen kann und auch Elektronenstoßversuche wohl schwer durchführbar sind.

Später habe ich jedoch gefunden, daß die Frage schon von mehreren Autoren** diskutiert worden ist, und zwar auf Grund thermochemischer Daten mit Hilfe des Bornschen Kreisprozesses für kristallinische Verbindungen. Die Resultate gehen ziemlich weit auseinander, was an der Unsicherheit in den Angaben über die Gitterenergien der verwendeten Hydride liegt. Zur Beurteilung der theoretisch berechneten Elektronenaffinität reichen sie daher lange nicht aus, man muß vielmehr die Sache gerade umgekehrt auffassen. Der theoretische Wert ist, wegen der

* E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929; Phys. ZS. **30**, 249, 1929; Die Naturwissensch. **17**, 982, 1929.

** K. Fajans, ZS. f. Elektrochem. **26**, 493, 1920; ZS. f. Krist. **61**, 38, 1925; G. Joos und G. F. Hüttig, ZS. f. Elektrochem. **32**, 201, 294, 1926; ZS. f. Phys. **39**, 473, 1926; **40**, 331, 1926; J. Kasarnowsky, ebenda **38**, 12, 1926; J. Kasarnowsky und M. Proskurnin, ebenda **43**, 512, 1927; Brodkorb, Dissert. Jena 1926.

glänzenden Übereinstimmung bei He, Li⁺ und Be⁺⁺, auch bei H⁻ unangreifbar und kann zur genaueren Bestimmung der Gitterenergien oder anderer thermochemischer Daten dienen.

Eine angenäherte Bestimmung der Elektronenaffinität von H erhält man durch einen Bornschen Kreisprozeß, angewandt auf Metallhydride.

$$E_{\text{H}} = D_{\text{H}} + Q_{\text{MH}} + S_{\text{M}} + J_{\text{M}} - U_{\text{MH}}. \quad (1)$$

D_{H} = Dissoziationswärme von $\frac{1}{2} \text{H}_2$,

S_{M} = Sublimationswärme des Metalls M,

J_{M} = Ionisierungsenergie von M,

U_{MH} = Gitterenergie des Hydrids MH,

Q_{MH} = Gesamtwärmetönung bei dem Prozeß $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{MH}$.

Mit Ausnahme der Gitterenergie U_{MH} sind alle diese Größen hinreichend genau bekannt, um eine Berechnung von E_{H} zu versuchen. Die Gitterenergie muß aber noch irgendwie bestimmt werden. Hierzu bieten sich zwei Wege:

1. Entweder nach der Bornschen Gleichung für die Gitterenergie eines Kristalls, z. B. vom Steinsalztypus mit Abstoßungsexponenten n ,

$$U = 614 \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right) \left(\frac{e}{M}\right)^{1/3} \text{ kcal/Mol} \quad (2)$$

oder 2. durch sinngemäße Interpolationen und Analogieschlüsse aus bekannten Gitterenergien ähnlicher Kristalle.

Joos und Hüttig haben zunächst den ersten Weg eingeschlagen und setzen für den Abstoßungsexponenten

$$n_{\text{MH}} \cong n_{\text{LiX}} \cong 6$$

auf Grund der Annahme, daß Ionenpaare mit je einer Achterschale und einer Zweierschale ungefähr den gleichen Abstoßungsexponenten haben müssen. M und X sind als Ionen mit Achterschalen gedacht. Sie ergeben sich als Mittelwerte durch Bestimmungen aus NaH, KH, RbH und CsH, $E_{\text{H}} = 30$, oder, wenn wir statt $D_{\text{H}} = 40$ den richtigeren Wert $D_{\text{H}} = 50$ nehmen,

$$E_{\text{H}} = 40 \text{ kcal/Mol.}$$

Kasarnowsky erhebt gegen diese Resultate folgende Einwände:

1. Die Bornsche Gleichung (2) gilt nicht genau für die Lithiumhalogenide, man muß wahrscheinlich ein komplizierteres Abstoßungsgesetz annehmen, als das durch ein einziges Glied r^{-n} gegebene. Mit Hilfe des Bornschen Kreisprozesses erhält man in der Tat Gitterenergien, die um etwa 16 kcal grösser sind als die nach Formel (2) mit $n = 6$ berechneten.

(Dieser Einwand scheint mir berechtigt zu sein, er deutet an, daß der angegebene Wert 40 kcal wenigstens um etwa 16 kcal verkleinert werden muß. Anm. d. Verf.) 2. Die von Joos und Hüttig benutzten Moissan-schen Dichtemessungen seien nicht zuverlässig.

Kasarnowsky geht von der Tatsache aus, daß die Gitterenergie eines Alkalisalzes sich nur unwesentlich ändert, wenn man ein Alkaliion mit Achterschale durch Li^+ ersetzt. Daraus schließt er, daß das Ersetzen eines Halogenions mit Achterschale durch H^- die Gitterenergie auch nicht wesentlich ändert. Vorausgesetzt ist dabei natürlich gleicher Gittertypus sowie auch gleiches Molekularvolumen, für das man sonst nach dem Gesetze: Gitterenergie proportional zu $V^{-1/3}$, korrigieren muß.

Für die Berechnung verwendet er aber LiH , CaH_2 und BaH_2 , deren Dichten einwandfrei bestimmt sind, und außerdem NaH , dessen Molekularvolumen er mit Hilfe einer Interpolation nach einem Gesetz bestimmt, das für die Alkalihalogenide gilt. Er erhält in dieser Weise ein Molekularvolumen, das viel kleiner ist als das von Joos und Hüttig angenommene. Seine vier Bestimmungen stimmen dann gut überein. Er kommt aber zu dem merkwürdigen Ergebnis, daß die Elektronenaffinität negativ ist, nicht wie bei den Halogenen positiv, nämlich, wenn wir wieder $D_{\text{H}} = 50$ setzen,

$$E_{\text{H}} = -12 \text{ kcal/Mol.}$$

Das negative H-Ion sollte also nur im Hydridgitter stabil sein und die Kristallbildung nach dem Prinzip „Energie auf Kredit“ vor sich gehen. Daß dies Resultat falsch ist, folgt ja ohne weiteres aus der Tatsache, daß H^- in Kanalstrahlen auftritt.

Joos und Hüttig bemerken hierzu, daß das Heranziehen von LiH , CaH_2 und BaH_2 den gemachten Voraussetzungen nicht entspricht, und daß außerdem das kleine Li-Ion und die doppelt geladenen Erdalkalitionen das große H^- -Ion stark deformieren müssen. Die große Diskrepanz bei NaH dagegen rührt nur von verschiedenen Annahmen über die Dichte her. Da eine röntgenographische Bestimmung der Gitterkonstante des NaH von Brodkorb die Moissan-schen Dichtebestimmungen bestätigt hat, rechnen sie mit diesem Wert nach Kasarnowskys Methode und finden, ($D_{\text{H}} = 50$),

$$E_{\text{H}} = 25 \text{ kcal/Mol.}$$

Kasarnowsky verteidigt noch seine Annahme über die Dichte von NaH und stützt sich dabei auf neue pyknometrische Dichtemessungen, die er gemeinsam mit Proskurnin ausgeführt hat, und die zu dem Wert

$$E_{\text{H}} = -1 \text{ kcal/Mol}$$

führen. Wie man sieht, ist diesen verschiedenen Resultaten nicht leicht etwas Bestimmtes zu entnehmen. Es scheint mir jedoch, daß die röntgenographischen Messungen von Brodkorb ziemlich entscheidend sind, und daß der letzte von Joos und Hüttig angegebene Wert somit der beste sein muß und wenigstens etwas über die Größenordnung von E_{H} aussagen kann. Dies wird auch durch meine Rechnungen bestätigt, die den Wert $E_{\text{H}} = 16 \text{ kcal/Mol}$ ergeben. Der Unterschied, 9 kcal/Mol , entspricht einem Fehler in der Gitterenergie von 4 bis 5 %.

L. Pauling* hat von der theoretischen Seite her eine direkte Bestimmung von E_{H} versucht. Er setzt die Energie der Zweielektronen- gebilde H^- , He , Li^+ , Be^{++} usw. in der Form

$$W = -2 R h (Z - s)^2. \quad (3)$$

an, wo s eine gemeinsame Abschirmungskonstante, $s = 0,295$, ist, die er mit Hilfe der bekannten Ionisierungsenergie von He bestimmt hat. Für die Ionisierungsspannungen bzw. Elektronenaffinität können wir daher schreiben

$$E = R h (Z^2 - 1,18 Z + 0,17405), \quad (4)$$

welches die Elektronenaffinität $E_{\text{H}} = -1,85 \text{ kcal/Mol}$ liefert. Diese Formel ist deshalb interessant, weil sie gewissermaßen eine systematische Reihenentwicklung der Energie nach fallenden Potenzen von Z andeutet, und wenn ihm die Ionisierungsspannung von Li^+ genau bekannt gewesen wäre, würde er leicht auf den richtigen Wert von E_{H} extrapoliert haben können. Nur mit Hilfe von He muß das Resultat natürlich schlecht werden.

Eine solche systematische Reihenentwicklung nach fallenden Potenzen von Z ist gerade, was ich bei der Berechnung der Energie von H^- , He , Li^+ , Be^{++} usw. herangezogen habe. In dem zitierten Aufsatz in „Die Naturwissenschaften“ habe ich die Formel angegeben

$$E = R h \left(Z^2 - \frac{5}{4} Z + 0,31455 - \frac{0,0147}{Z} \right), \quad (5)$$

welche eine Interpolationsformel zwischen den theoretischen Werten für He , $Z = 2$ und $Z = \infty$ darstellt. Die beiden ersten Glieder sind dabei exakt, das dritte auch exakt bis auf höhere Dezimalen. Das vierte Glied, das gewissermaßen alle weiteren Glieder in sich aufgenommen hat, ist so bestimmt, daß eine Kurve, nach Z aufgetragen, durch den berechneten

* L. Pauling, Phys. Rev. **29**, 285, 1927.

Punkt für Helium hindurchgeht. Eine Extrapolation nach $Z = 1$ liefert die positive Elektronenaffinität

$$E_{\text{H}} = 0,675 \text{ Volt},$$

welche trotz der Extrapolation sehr genau ist. Eine genauere direkte Berechnung liefert den Wert

$$E_{\text{H}} = 0,700 \pm 0,015 \text{ Volt}, \quad (6)$$

oder in thermischem Maße

$$E_{\text{H}} = 16 \text{ kcal/Mol}. \quad (7)$$

Bei der theoretischen Berechnung dieser Größe können wir ohne weiteres die Formeln der früher zitierten Arbeit* benutzen. In $R\hbar$ ausgedrückt wird die Gesamtenergie durch den Minimalwert von

$$\frac{k^2 M - k L}{N} = \text{Min} = \lambda \quad (8)$$

gegeben. M , L , N sind dabei näher anzugebende quadratische Formen in den Entwicklungskoeffizienten einer systematischen Reihenentwicklung. k ist eine Größe, die man eigentlich beliebig wählen darf, und $k = 1$ entspricht den gewöhnlichen Störungsrechnungen. Bei passender Wahl von k kann man eine schnellere Konvergenz erzielen, und diese günstige Wahl von k ist automatisch für jede Näherung erfüllt, wenn man k mit Hilfe der Minimumforderung eliminiert, d. h. $k = \frac{L}{2M}$ setzt. Dann wird die wellenmechanisch definierte kinetische Energie, die durch $\frac{\hbar^2 M}{N}$ gegeben ist, gerade gleich der Hälfte der entsprechenden potentiellen Energie $-\frac{kL}{N}$ (bis auf das Vorzeichen). Statt (8) erhält man daher

$$-\frac{L^2}{4NM} = \text{Min} = \lambda. \quad (9)$$

Die quadratischen Formen M und N sind genau wie bei Helium definiert [Gleichung (15) der zitierten Heliumarbeit. In dem Ausdruck für N ist leider ein Faktor $\frac{1}{8}$ herausgefallen!]. In L soll man dagegen $\frac{1}{4}(s^2 - t^2)$ durch den allgemeineren Ausdruck $\frac{1}{2Z}(s^2 - t^2)$ ersetzen. In der dritten Näherung ergibt sich dann der Ausdruck

$$L = 16 - 5/Z + (120 - 32/Z)c_1 + (192 - 36/Z)c_2 + (288 - 70/Z)c_1^2 + (1120 - 192/Z)c_1 c_2 + (2304 - 312/Z)c_2^2 \quad (10)$$

* ZS. f. Phys. 54, 347, 1929.

und bei $Z = 1$ erhalten wir daher statt Gleichung (19) der He-Arbeit:

$$\left. \begin{aligned} M &= 8 + 50 c_1 + 96 c_2 & L &= 11 + 88 c_1 + 156 c_2, \\ &+ 128 c_1^2 + 584 c_1 c_2 & &+ 218 c_1^2 + 928 c_1 c_2 \\ &+ 1920 c_2^2, & &+ 1992 c_2^2, \\ N &= 4 + 35 c_1 + 48 c_2 \\ &+ 96 c_1^2 + 308 c_1 c_2 \\ &+ 576 c_2^2. \end{aligned} \right\} (11)$$

In der ersten Näherung finden wir

$$\lambda = -\frac{5,5^2}{4,8} = -0,9454,$$

in der zweiten Näherung ergibt sich das Minimum bei $c_1 = 0,3$,

$$\lambda = -\frac{28,51^2}{23,14 \cdot 34,52} = -1,0176,$$

und in der dritten Näherung bei $c_1 = 0,2$, $c_2 = 0,05$,

$$\lambda = -\frac{29,69^2}{21,76 \cdot 38,56} = -1,0506.$$

Dieser Wert entspricht einer Elektronenaffinität

$$E_H = 0,0506 \cdot 13,54 \text{ Volt} = 0,685 \text{ Volt}.$$

Es ist nicht nötig, die Rechnungen hier durch weitere Näherungen zu erschweren. Die allgemeinen Rechnungen zeigen nämlich, daß bei jeder weiteren Näherung die Änderung des Eigenwertes λ für jedes Z ungefähr gleich groß ist, bei kleinen Z relativ natürlich viel größer als bei hohen Z -Werten, in absolutem Maße aber ein wenig kleiner, wie die folgende Tabelle zeigt. In dieser Tabelle ist der Unterschied zwischen dem genauest erhaltenen Grenzwert, den ich mit E_{ex} bezeichne, und verschiedenen Näherungswerten aufgetragen. E_0 bedeutet den Wert, den eine einfache Störungsrechnung liefert und der bei Wasserstoff der negativen Elektronenaffinität $-\frac{1}{4} R h = -3,385$ Volt entspricht.

	Be ⁺⁺	Li ⁺	He	H ⁻
	Volt	Volt	Volt	Volt
$E_0 - E_{ex}$	4,21	4,19	4,16	4,10
$E_1 - E_{ex}$	1,57	1,55	1,52	1,46
$E_2 - E_{ex}$	0,05	0,04	0,03	0,03

Aus dieser Tabelle können wir mit Sicherheit schließen, daß der exakte Grenzwert von E_H den in der dritten Näherung gefundenen

Näherungswert nicht um mehr als 0,03 Volt übersteigt, und die letzte Spalte ist unter der Voraussetzung $E_{\text{H}} = 0,685 + 0,03 \text{ Volt} = 0,715 \text{ Volt}$ hinzugefügt. Die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms ergibt sich also zwischen den Grenzen

$$\underline{E_{\text{H}} = 0,700 \pm 0,015 \text{ Volt}}, \quad (6a)$$

oder in thermischem Maße

$$\underline{E_{\text{H}} = 16 \text{ kcal/Mol.}} \quad (7a)$$

In diesem Werte stecken keine unsicheren Größen, und da die Konvergenz des Rechenverfahrens gesichert ist, ist der Wert richtig, wenn die Schrödingersche Wellengleichung auch für Mehrelektronenprobleme gültig ist, was wohl niemand jetzt mehr bezweifelt. Aus diesem Wert lassen sich nun viel genauere Werte für die Gitterenergien der Alkalihydride ableiten, worauf nicht eingegangen werden soll. Auch scheint es mir, daß diese Hydride gerade einen passenden Angriffspunkt bilden für eine auf atomtheoretischer Grundlage exakte Berechnung von Gitterenergien der Kristalle.

Oslo, Universitetets Fysiske Institutt, Januar 1930.
