

Berechnung der Elektronenaffinität des Wasserstoffs.

Von **H. Bethe** in Stuttgart.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. Juli 1929.)

Die Elektronenaffinität des Wasserstoffs wird nach der Methode von Hylleraas zu $+17$ kcal berechnet. Die Elektronenverteilung von H^- , He und Li^+ wird verglichen, man sieht dabei deutlich die Zunahme des Atomradius von Li^+ über He zu H^- .

Die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms ist bisher weder theoretisch noch experimentell genau bestimmt worden. Die theoretischen Untersuchungen von Pauling* und Brück** behandeln die beiden Elektronen im Felde einer abgeschirmten Kernladung $1-s$; die Gesamtenergie des H^- wird dann

$$E = -2Rh(1-s)^2$$

bzw. die Elektronenaffinität

$$\varepsilon = -(Rh + E) = 2Rh(1-s)^2 - Rh \quad (1)$$

(R = Rydbergkonstante). Der Wert ist äußerst empfindlich gegen kleine Fehler der Abschirmungszahl s , welche ihrerseits nur sehr ungenau bestimmbar ist. So kommen die beiden Autoren zu sehr differierenden Werten $\varepsilon = -80$ (Brück) bzw. -1 kcal pro Mol (Pauling), und stimmen nur darin überein, daß sie die Bindung eines zweiten Elektrons durch ein H-Atom als endothermen Prozeß ansehen müssen. Die experimentellen Bestimmungen schwanken zwischen $\varepsilon = -22$ und $+23$ kcal***.

1. Inzwischen hat Hylleraas**** eine nahezu exakte Methode für die Behandlung eines Atoms mit zwei Elektronen angegeben; es schien daher lohnend, nach dieser Methode eine Neuberechnung des Grundterms des negativen Wasserstoffions vorzunehmen. Man erhält nach der Hylleraas'schen Methode (Variationsprinzip) stets einen zu hohen Wert für den Grundterm †, also wird unser Resultat für die Bildungswärme des H^- sicher eine Kleinigkeit zu niedrig sein, ein Umstand, der sich unten als wesentlich für den Vergleich mit den älteren Resultaten erweisen wird.

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

** H. Brück, ZS. f. Phys. **51**, 707, 1928.

*** G. Joos und G. F. Hüttig, ZS. f. Elektrochem. **32**, 201, 1926; J. Kasarnowsky, ZS. f. Phys. **38**, 12, 1926; J. Kasarnowsky und M. Proskurnin, ebenda **43**, 512, 1927.

**** E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929.

† E. A. Hylleraas, l. c.

Wir schreiben die Wellengleichung in atomaren Einheiten*

$$\mathcal{A}_1 \psi + \mathcal{A}_2 \psi + \left(E + \frac{2Z}{r_1} + \frac{2Z}{r_2} - \frac{2}{r_{12}} \right) \psi = 0. \quad (2)$$

Bis auf die allgemeine Kernladung Z statt 2 und eine Maßstabsänderung stimmt die Gleichung mit Gleichung (2) bei Hylleraas überein. Sie führt auf das Variationsproblem

$$\int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \left\{ u(s^2 - t^2) \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial u} \right)^2 \right] \right. \\ \left. + 2s(u^2 - t^2) \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial u} + 2t(s^2 - u^2) \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial u} \right. \\ \left. - [4Zsu - (s^2 - t^2)] \psi^2 \right\} = \text{Min.} = E \quad (3)$$

mit der Nebenbedingung

$$\frac{1}{2} \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u (s^2 - t^2) \psi^2 = 1, \quad (4)$$

wobei wie bei Hylleraas die Koordinaten

$$s = r_1 + r_2, \quad t = r_2 - r_1, \quad u = r_{12} \quad (5)$$

eingeführt sind. Als Randbedingung für die zum Grundterm des H^- gehörige Eigenfunktion kommt hinzu:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \quad \text{für } t = 0. \quad (6)$$

Sucht man das Variationsproblem durch eine Eigenfunktion zu lösen, die nur von $s = r_1 + r_2$ abhängt, so kommt man auf

$$\psi = e^{-(Z - 5/16)s} = e^{-(Z - 5/16)r_1} \cdot e^{-(Z - 5/16)r_2}. \quad (7)$$

Der zugehörige Eigenwert ist

$$E = -2(Z - 5/16)^2 = \left\{ \begin{array}{l} -\frac{121}{128} = -0,9453 \quad \text{für } H^- (Z=1) \\ -\frac{729}{128} = -5,6953 \quad \text{für He } (Z=2) \\ -\frac{1849}{128} = -14,4453 \quad \text{für Li}^+ (Z=3) \end{array} \right\} \quad (8)$$

* D. R. Hartree, Proc. Cambr. Soc. **24**, 89, 1928. Längeneinheit ist der Radius der innersten Bohrschen Wasserstoffbahn, die Energie E wird in Vielfachen der Ionisationsenergie des Wasserstoffatoms, Rh , gezählt.

Die Kernladung Z erscheint in dieser Näherung einfach um den Betrag $5/16$ abgeschirmt, so daß als effektive Kernladung $Z - 5/16$ resultiert. Die Bindung eines zweiten Elektrons durch ein Wasserstoffatom würde man, wenn man bei dieser Näherung stehenbliebe, ebenso wie Brück und Pauling als endothermen Vorgang anzunehmen haben, die Bildungswärme wäre

$$\varepsilon = -(Rh + E) = -0,0547 Rh = -17 \text{ kcal pro Mol.}$$

Diese Auffassung erweist sich aber als unberechtigt, sobald man zu höheren Näherungen fortschreitet. Wir setzen allgemein [vgl. Hylleraas, Gleichung (14); die Randbedingung (6) muß berücksichtigt werden]

$$\left. \begin{aligned} \psi &= \varphi(k s, k t, k u), \\ \varphi(s, t, u) &= e^{-s/2} \sum_{n, l, m} c_{n, 2l, m} s^n t^{2l} u^m \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

und erhalten die Minimumbedingung

$$\frac{k^2 M - k L}{N} = \text{Min.} = E. \quad (10)$$

Wählen wir zunächst k so, daß E ein Minimum wird, so bleibt die Bedingung

$$-\frac{L^2}{4 M N} = \text{Min.} = E \quad (11)$$

durch Wahl der Koeffizienten $c_{n, 2l, m}$ zu befriedigen. Dabei hat M den bei Hylleraas (15) angegebenen Wert, N ist viermal so groß wie dort (wegen des abgeänderten Maßstabs, Längeneinheit bei uns gleich Wasserstoffradius, bei Hylleraas ein Viertel davon), in L geht die Kernladung Z ein:

$$L = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt (4 Z s u - s^2 + t^2) \varphi^2. \quad (12)$$

Da es uns hier nicht auf eine „spektroskopische“ Genauigkeit ankommt, begnügen wir uns mit der dritten Näherung:

$$\varphi = e^{-s/2} (1 + \alpha u + \beta t^2). \quad (13)$$

Dann wird

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} L &= (8Z - 2,5) + (60Z - 16) \alpha + (96Z - 18) \beta \\ &+ (144Z - 35) \alpha^2 + 12(96Z - 13) \beta^2 + 16(35Z - 6) \alpha \beta \end{aligned} \quad (14)$$

und aus der Minimumbedingung (11) folgt:

$$\left. \begin{aligned} \text{für } H^- (Z = 1) \dots & \left\{ \begin{array}{ll} \alpha = 0,20, & \beta = 0,05, \\ k = 1,535, & E = -1,0506 Rh, \end{array} \right. \\ \text{für } Li^+ (Z = 3) \dots & \left\{ \begin{array}{ll} \alpha = 0,08, & \beta = 0,004, \\ k = 5,7917, & E = -14,5885 Rh. \end{array} \right. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Wir erhalten also bereits in der dritten Näherung eine sehr erhebliche positive Elektronenaffinität des Wasserstoffs, da der tiefste Term des H^- um $0,0506 Rh$ niedriger liegt als der Grundterm des neutralen Wasserstoffatoms. Nach dem oben Gesagten muß in Wirklichkeit die Elektronenaffinität noch etwas größer sein als die von uns näherungsweise berechnete.

Die erzielte Genauigkeit unseres Resultats läßt sich roh etwa dadurch abschätzen, daß wir die zweite Näherung zum Vergleich heranziehen. Hier erhält man mit der Eigenfunktion

$$\varphi = e^{-s/2} (1 + \alpha u), \quad \alpha = 0,30$$

den Energiewert

$$E = -1,0175 Rh,$$

also wird der Energiewert in der dritten Näherung um $0,0331$ verbessert. Beim He ist die entsprechende Verbesserung von der zweiten zur dritten Näherung gleich

$$1,45122 - 1,4456 = 0,00562,$$

während der Fehler der dritten Näherung noch

$$1,45175 - 1,45122 = 0,00053$$

beträgt. Nimmt man nun etwa an, daß die höheren Näherungen zum Termwert des H^- relativ noch ebensoviel beitragen wie zum Grundterm des He, so kommt man auf einen wahrscheinlichen Fehler unserer dritten Näherung von

$$\frac{0,0331 \cdot 0,00053}{0,00562} = 0,0031$$

und wir erhalten endlich für die Elektronenaffinität des Wasserstoffs (ungefähr)

$$\varepsilon = -(Rh + E) = \text{etwa } 0,0537 \pm 0,003 Rh = \underline{+17 \pm 1 \text{ kcal pro Mol.}} \quad (16)$$

Das Einfangen eines Elektrons durch ein H-Atom ist mit der positiven Wärmetönung 17 kcal verbunden, im Gegensatz zu den früheren Berechnungen. Festzuhalten ist dabei, daß, selbst wenn unsere dritte Näherung noch weiter vom wirklichen Werte entfernt ist, als wir es annehmen, auf jeden Fall die Elektronenaffinität größer sein muß als $+0,0506 Rh = 16 \text{ kcal}$.

Die Ionisierungsspannung des Li^+ ergibt sich analog zu

$$\varepsilon = -(9 + E) = 5,589 \pm 0,0005 Rh = 75,85 \pm 0,01 \text{ Volt.} \quad (17)$$

2. Interessant ist ein Vergleich der Elektronendichteverteilung von H^- , He und Li^+ , wie sie sich durch Integration von ψ^2 über die Koor-

dinaten eines der beiden Elektronen ergibt*. Wenn man mit r den Abstand vom Kern in Wasserstoffradien als Einheit bezeichnet, so ist die radiale Elektronendichte ρ ($\rho dr =$ Wahrscheinlichkeit für den Aufenthalt eines Elektrons zwischen r und $r + dr$):

$$\begin{cases} \text{für H}^- & \left\{ \begin{aligned} \rho &= e^{-1,535r} (1,69r + 1,82r^2 - 0,536r^3 + 0,322r^4 \\ &\quad - 0,0273r^5 + 0,0096r^6) \\ &+ e^{-3,07r} (-1,69r + 0,52r^2), \end{aligned} \right. \\ \text{für Li}^+ & \left\{ \begin{aligned} \rho &= e^{-5,792r} (12,82r + 119,4r^2 + 71,0r^3 + 15,1r^4 \\ &\quad + 9,06r^5 + 1,87r^6) \\ &+ e^{-11,584r} (-12,82r + 17,9r^2). \end{aligned} \right. \end{cases}$$

Tabelle 1. Elektronendichteverteilung von H^- , He und Li^+ .

Abstand vom Kern (in Wasserstoffradien als Einheit) r	Anzahl Elektronen zwischen r und $r + dr$			
	H- nach der Methode von Hylleraas	H- nach der Methode der Wasserstoff-eigenfunktion mit Abschirmung $s = 5/16$	He nach Hylleraas	Li+ nach der Methode von Hylleraas
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
0,1	0,04	0,02	0,31	1,08
0,2	0,13	0,08	0,84	2,27
0,3	0,23	0,15	1,29	2,86
0,4	0,34	0,24	1,59	2,87
0,6	0,50	0,41	1,73	2,12
0,8	0,61	0,55	1,54	1,29
1,0	0,65	0,65	1,23	0,69
1,2	0,67	0,69	0,93	0,36
1,4	0,65	0,74	0,67	0,17
1,6	0,61	0,73	0,48	0,077
1,8	0,57	0,70	0,33	0,036
2,0	0,52	0,66	0,23	0,016
2,2	0,47	0,60	0,16	0,007
2,4	0,44	0,54	0,11	0,003
2,6	0,40	0,48	0,073	0,001
2,8	0,36	0,43	0,049	0,001
3,0	0,33	0,37	0,033	0,000
3,5	0,26	0,25	0,012	—
4,0	0,205	0,165	0,004	—
4,5	0,156	0,106	0,001	—
5,0	0,117	0,066	0,000	—
5,5	0,088	0,041	—	—
6	0,061	0,024	—	—
7	0,029	0,008	—	—
8	0,013	0,003	—	—

* Vgl. für He H. Bethe, ZS. f. Phys. 55, 431, 1929.

In Tabelle 1 und Fig. 1 sind die Elektronendichteverteilungen der drei Atome (bzw. Ionen) mit je zwei Elektronen H^- , He und Li^+ miteinander verglichen. Es springt dabei das Anwachsen des „Atomradius“ mit abnehmender Kernladung sofort in die Augen. Außerdem zeigt sich, daß für H^- die Wasserstoffeigenfunktion mit Abschirmung ein ziemlich falsches Bild von der Elektronenverteilung gibt, nämlich ein zu scharfes Maximum in zu großer Entfernung vom Kern ($r = 1,46$ statt

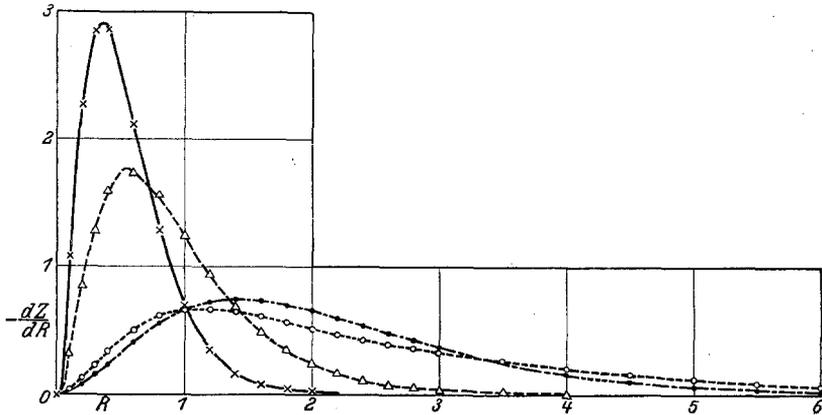


Fig. 1. Elektronenverteilung in H^- , He und Li^+ .

× ——— × Li^+ , Δ ——— Δ He, ○ ——— ○ H^- , ● ——— ● desgleichen angenähert durch Wasserstoffeigenfunktion mit Abschirmung, $R =$ Abstand vom Kern in Wasserstoffradien,
 $-\frac{dZ}{dR} = \rho = \frac{\text{Anzahl der Elektronen zwischen } R \text{ und } R + dR}{dR}$.

richtig 1,13 Wasserstoffradien) und ein viel zu rasches Abfallen der Elektronendichte in großer Entfernung vom Kern. In Tabelle 2 sind einige Daten der drei Atome zusammengestellt.

3. Wir müssen das Ion H^- wegen seiner positiven Bildungswärme als durchaus stabil auch im freien Zustand annehmen, ebenso wie andere edelgasähnliche Ionen (Halogenionen), deren Stabilität allerdings noch erheblich größer ist*. Es erhebt sich die Frage, ob man auch ein Linienspektrum von H^- erwarten darf. Dazu müßten angeregte diskrete Terme existieren. Die Energie solcher Terme müßte sich zusammensetzen aus der Energie des neutralen Wasserstoffatoms, sodann einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem neutralen Atom und dem neu gebundenen Elektron, und endlich der Austauschenergie zwischen dem ersten und zweiten Elektron. Da das zweite Elektron sein Dichtemaximum in sehr großer Entfernung vom Kern haben müßte (Haupt-

* Bildungswärme um 80 kcal.

Tabelle 2. Einige Daten der Atome H^- , He und Li^+ .

	H^-	He	Li^+
Ionisierungsspannung			
in Vielfachen der Ionisierungsspannung des neutralen Wasserstoffatoms, Rh	$0,054 \pm 0,003$	1,8070	$5,589 \pm 0,0005$
desgl. in Volt	$0,74 \pm 0,04$	24,46	$75,85 \pm 0,01$
desgl. in kcal pro Mol	17 ± 1	560	1825
Entfernung des Maximums der Aufenthalts-Wahrscheinlichkeit der Elektronen vom Kern			
in Vielfachen des Radius der innersten Bahn des Wasserstoffatoms	1,13	0,55	0,35
in Ängström	0,60	0,29	0,19
Mittlere Entfernung der Elektronen vom Kern*			
in Vielfachen des Wasserstoffradius	2,43	0,93	0,55
in Ängström	1,29	0,49	0,29

quantenzahl mindestens 2, effektive Kernladung äußerst klein), wird die Austauschenergie sicher sehr klein, die elektrostatische Wechselwirkung erfahrungsgemäß noch kleiner. Es werden demnach angeregte diskrete Terme des Orthosystems wohl existieren, ihre Energie wird sich aber äußerst wenig von der Energie des neutralen Wasserstoffatoms unterscheiden, und ihre Interkombinationen müssen sich deshalb im äußersten Infrarot befinden müssen. Die Terme eines eventuellen Parasytems dagegen müßten wahrscheinlich (weil Austauschenergie $>$ elektrostatische Wechselwirkung) sogar höher als der Grundterm des neutralen Wasserstoffs liegen und entsprechen daher denselben Energiewerten, die auch ein neutrales Wasserstoffatom plus einem frei beweglichen Elektron annehmen kann, d. h. sie würden zusammenfallen mit Termen des kontinuierlichen Spektrums von H^- . Also existieren keine diskreten Terme des Parasytems von H^- , und es kann keine diskrete Spektralserie geben, die den Grundterm des H^- als Endzustand besitzt. Ähnliches gilt wahrscheinlich auch für andere negative Ionen mit Edelgascharakter**.

$$* \frac{\int \rho(r) r dr}{\int \rho(r) dr}$$

** Herrn Prof. Sommerfeld bin ich dankbar für den Hinweis darauf, daß „negative Funkenspektren“ niemals beobachtet sind.