

STATISTISCHE BEHANDLUNGSWEISE DES N₂-MOLEKÜLS

Von

P. GOMBÁS

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen : 18. I. 1959)

Im Anschluss an eine vorangehende Arbeit¹ wird gezeigt, dass man im Rahmen des statistischen Atommodells bei Berücksichtigung des Weizsäckerschen kinetischen Energieanteils in der Wechselwirkungsenergie der beiden N-Atome die Bindung des N₂-Moleküls erklären kann. Bei Voraussetzung einer einfachen Superposition der Elektronenwolken der Atome ergibt sich für den Kernabstand $\delta_0 = 1,39 \text{ \AA}$ und für die Bindungsenergie $D = 10,9 \text{ eV}$. Während die Bindungsenergie mit der empirischen sehr gut übereinstimmt, ist der Kernabstand im Verhältnis zum empirischen um cca 30% zu gross. Diese Diskrepanz dürfte sich jedoch in den höheren Näherungen verringern.

I. Einleitung und Zusammenfassung

In einer vorangehenden kurzen Mitteilung¹ wurde gezeigt, dass man im Rahmen der statistischen Theorie der Atome für homöopolare Moleküle, so insbesondere für das N₂-Molekül, eine Bindung erhält, sofern man in der Wechselwirkungsenergie die Weizsäckersche Inhomogenitätskorrektur der kinetischen Energie berücksichtigt. Die dort erhaltenen Resultate können nur als vorläufig betrachtet werden, denn es wurde erstens für die Elektronendichte der freien N-Atome — aus der wir durch einfache Superposition die Elektronendichte des Moleküls aufgebaut haben — nur eine grobe Näherung angesetzt und zweitens wurde zur Berechnung der Wechselwirkungsenergie der beiden N-Atome ein Näherungsausdruck herangezogen. Es ergab sich so für die Bindungsenergie des N₂-Moleküls rund 20 eV, die rund um das Doppelte grösser ist als die experimentelle [man vgl. (21)]. Uns kam es dort nicht so sehr auf den genauen Wert der Bindungsenergie, sondern hauptsächlich darauf an zu zeigen, dass man bei Berücksichtigung der Weizsäckerschen Energie für das N₂-Molekül eine Bindung erhält, die voraussichtlich auch von den genaueren Berechnungen bestätigt wird. Dass dies tatsächlich zutrifft, soll hier gezeigt werden.

Die Elektronendichte des N₂-Moleküls wird auch hier als einfache Superposition der Elektronendichten der beiden freien N-Atome angesetzt; für die Elektronenverteilung der freien N-Atome wird jedoch nicht mehr eine Nähe-

¹ P. GOMBÁS, ZS. f. Phys. 152, 397, 1958.

ungsverteilung sondern die exakte Verteilung zugrunde gelegt. Weiterhin wird die Wechselwirkungsenergie der beiden N-Atome nicht mit dem in der vorangehenden Arbeit gebrauchten Näherungsausdruck sondern auf numerischem Wege exakt berechnet.

Die Berechnung der Wechselwirkungsenergie wird für mehrere Kernabstände durchgeführt; das Minimum der Wechselwirkungsenergie entspricht der stabilen Gleichgewichtslage. Demnach lässt sich aus der Wechselwirkungsenergie als Funktion des Kernabstandes der Kernabstand in der Gleichgewichtslage, sowie die Bindungsenergie, d. h. der Betrag der Wechselwirkungsenergie in der Gleichgewichtslage sofort feststellen. Die so erhaltene Bindungsenergie stimmt mit der experimentellen sehr gut überein, der Kernabstand ergibt sich jedoch um cca 30% als zu gross. Diese Abweichung dürfte hauptsächlich darauf zurückzuführen sein, dass wir die Elektronendichte des Moleküls hier grob als einfache Superposition der Elektronendichten der freien Atome ansetzten. Ein besserer Ansatz für die Elektronendichte wird den Kernabstand aller Wahrscheinlichkeit nach verkleinern, während sich im Wert der Bindungsenergie nicht viel ändern dürfte, da die Energie in bezug auf die zugrunde gelegte Dichteverteilung der Elektronen nicht sehr empfindlich ist.

2. Die Elektronendichte im freien N-Atom

Da wir die Elektronendichte im N_2 -Molekül als einfache Superposition der Elektronendichten in den beiden freien N-Atomen ansetzen, müssen wir in erster Linie die Elektronendichte ϱ des freien N-Atoms festlegen. Diese bestimmen wir aus der mit der vollen Weizsäckerschen Korrektur erweiterten Grundgleichung des statistischen Atoms, die folgendermassen lautet

$$4\kappa_l \Delta\psi - \frac{5}{3} \kappa_k \psi^{7/3} + \frac{4}{3} \kappa_a \psi^{5/3} + (V - V_0) e\psi = 0 \quad (1)$$

und die man, da die Elektronendichte und das Potential nur von der Entfernung r vom Kern abhängen, in folgender Form

$$4\kappa_l \left(\psi'' + \frac{2}{r} \psi' \right) - \frac{5}{3} \kappa_k \psi^{7/3} + \frac{4}{3} \kappa_a \psi^{5/3} + (V - V_0) e\psi = 0 \quad (2)$$

schreiben kann. Hier ist

$$\psi = \varrho^{1/2}, \quad (3)$$

ψ' , ψ'' die erste, bzw. zweite Ableitung von ψ nach r und V das Gesamtpotential des Atoms

$$V = \frac{Ze}{r} - e \int \frac{\psi^2(r')}{|r' - r|} dv' = Zeg(r), \quad (4)$$

wo Z die Ordnungszahl, $Zeg(r)$ die effektive Kernladung am Ort r , r bzw. r' Ortsvektoren, e die positive Elementarladung und dv' das Volumenelement bezeichnet; V_0 bedeutet eine Konstante, die aus der Normierungsbedingung

$$\int \psi^2 dv = N \quad (5)$$

festgelegt ist, in der N die Bedeutung der Elektronenzahl hat; κ_i , κ_k und κ_a sind die folgenden Konstanten

$$\kappa_i = \frac{1}{8} e^2 a_0, \quad \kappa_k = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} e^2 a_0, \quad \kappa_a = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} e^2, \quad (6)$$

wo a_0 den ersten Bohrschen Wasserstoffradius bezeichnet.

Die Lösung der Gleichung (1), bzw. (2) hat mit den für das freie Atom geltenden Randbedingungen

$$\psi(0) = \text{const.}, \quad (7)$$

$$\psi(\infty) = 0, \quad (8)$$

$$\psi'(\infty) = 0 \quad (9)$$

zu erfolgen.

Die Lösung für das freie N-Atom wurde auf numerischem Wege mit demselben Verfahren festgestellt, das wir in einer früheren Arbeit² für andere Atome schon benutzten. Die Lösung, genauer die Funktion $y(r) = r\psi(r)$, sowie die radiale Elektronendichte $D = 4\pi y^2$ ist tabellarisch im Anhang dargestellt.

3. Berechnung der Wechselwirkungsenergie

Wie schon gesagt, setzen wir die Elektronendichte ν des N₂-Moleküls als einfache Superposition der Elektronendichte ϱ_1 , bzw. ϱ_2 der beiden freien N-Atome an. Wir setzen also

$$\nu = \varrho_1 + \varrho_2. \quad (10)$$

Für diesen Fall kann man die Wechselwirkungsenergie der beiden N-Atome, d. h. die Energieänderung, die bei der Annäherung der beiden neutralen N-Atome zufolge der Überdeckung der Elektronenwolken entsteht, einfach berechnen³. Diese besteht aus mehreren Anteilen, die wir einzeln in Betracht ziehen wollen. Die Indices 1 und 2 weisen durchweg auf die beiden Atome hin.

² P. GOMBÁS, Acta Phys. Hung. 5, 483, 1956.

³ H. JENSEN, ZS. f. Phys. 77, 722, 1932; P. GOMBÁS, ZS. f. Phys. 152, 397, 1958. Man vgl. auch P. GOMBÁS, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 143 ff., Springer, Wien, 1949.

Wir beginnen mit der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie. Diese besteht aus zwei Teilen. Der eine Teil entsteht daraus, dass jeder der beiden Kerne in die Elektronenwolke des anderen Atoms eindringt und dort unter die Wirkung eines nicht-Coulombschen Potentials V von der effektiven Kernladung Zeg kommt. Hieraus resultiert die Energie

$$u_n = 2ZeV(\delta). \quad (11)$$

Der andere Teil der potentiellen Energie resultiert daraus, dass bei der Überdeckung der Elektronenwolken die Abstossungsenergie der Elektronenwolken nicht mehr Z^2e^2/δ ist, sondern vermindert wird, denn die überlagerten Teile der Elektronenwolken tragen zur Abstossung nicht bei. Daraus ergibt sich die Energie

$$u_e = -ZeV(\delta) - \frac{1}{2}e \int V_1 \varrho_2 dv - \frac{1}{2}e \int V_2 \varrho_1 dv, \quad (12)$$

die man aus Symmetriegründen auch in der einfacheren Form

$$u_e = -ZeV(\delta) - e \int V_1 \varrho_2 dv \quad (13)$$

schreiben kann.

Der kinetische Anteil der Wechselwirkungsenergie besteht ebenfalls aus zwei Teilen, aus dem Fermischen und aus dem Weizsäckerschen Anteil. Der Fermische Anteil gestaltet sich folgendermassen

$$u_k = \kappa_k \int [(\varrho_1 + \varrho_2)^{5/3} - \varrho_1^{5/3} - \varrho_2^{5/3}] dv. \quad (14)$$

Für den Weizsäckerschen Anteil ergibt sich

$$\begin{aligned} u_i &= \kappa_i \int \frac{(\text{grad } \varrho_1)^2}{\varrho_1 + \varrho_2} dv - \kappa_i \int \frac{(\text{grad } \varrho_1)^2}{\varrho_1} dv + \\ &+ \kappa_i \int \frac{(\text{grad } \varrho_2)^2}{\varrho_1 + \varrho_2} dv - \kappa_i \int \frac{(\text{grad } \varrho_2)^2}{\varrho_2} dv + \\ &+ 2\kappa_i \int \frac{(\text{grad } \varrho_1, \text{grad } \varrho_2)}{\varrho_1 + \varrho_2} dv. \end{aligned} \quad (15)$$

Da ϱ_1 und ϱ_2 kugelsymmetrisch sind, ist $\text{grad } \varrho_i = \partial \varrho_i / \partial r_i$ ($i = 1, 2$), wo r die Entfernung vom Kern i bezeichnet.

Zu diesen Energieanteilen hat man noch die aus dem Elektronenaustausch resultierende Wechselwirkungsenergie zu addieren, für die man

$$u_a = -\kappa_a \int [(\varrho_1 + \varrho_2)^{4/3} - \varrho_1^{4/3} - \varrho_2^{4/3}] dv \quad (16)$$

erhält.

Für die gesamte Wechselwirkungsenergie der beiden N-Atome ergibt sich also in dieser Näherung

$$u = u_p + u_k + u_i + u_a. \quad (17)$$

Zu dieser käme noch die Korrelationsenergie hinzu; diese ist jedoch klein und kann in dieser Näherung vernachlässigt werden.

4. Resultate.

Kernabstand und Bindungsenergie des N₂-Moleküls

Zur Bestimmung des Kernabstandes und der Bindungsenergie in der stabilen Gleichgewichtslage hat man die Wechselwirkungsenergie u als Funktion des Kernabstandes δ zu berechnen und das Minimum dieser Funktion festzustellen. Wenn man von der Nullpunktsschwingung der Kerne absieht, so ist der Kernabstand beim Minimum dieser Funktion der Kernabstand des Moleküls in der stabilen Gleichgewichtslage und der Betrag des Minimums von u die Bindungsenergie des Moleküls in der stabilen Gleichgewichtslage. Die Berechnungen wurden für die in der Tabelle 1 angegebenen Kernabstände durchgeführt, die Resultate sind in derselben Tabelle angegeben.

Tabelle 1

Die Wechselwirkungsenergie zweier N-Atome, sowie ihre Anteile für verschiedene Werte des Kernabstandes. Der Kernabstand in a_0 - und die Energien in e^2/a_0 -Einheiten

δ	2,25	2,43	2,55	2,67	2,70	2,85	3,09
u_n	1,52	1,09	0,878	0,705	0,669	0,506	0,319
u_e	-1,82	-1,38 ₅	-1,14	-0,936	-0,894	-0,702	-0,474
u_k	1,10 ₅	0,874	0,752	0,658	0,632	0,530	0,398
u_l	-0,872	-0,736	-0,682	-0,638	-0,622	-0,556	-0,470
u_a	-0,286	-0,230	-0,205	-0,188	-0,181	-0,159	-0,130
u	-0,35 ₃	-0,38 ₇	-0,39 ₇	-0,399	-0,396	-0,381	-0,357

Mit den in der Tabelle angegebenen Werten von u ergibt sich durch eine graphische Interpolation, dass das Minimum von u bei

$$\delta_0 = 2,62a_0 = 1,39 \text{ \AA} \quad (18)$$

liegt und den Wert $u_0 = -0,400e^2/a_0$ hat. Der Betrag dieses Wertes

$$D = |u_0| = 0,400 \frac{e^2}{a_0} = 10,9 \text{ eV} \quad (19)$$

ist die Bindungsenergie des Moleküls.

Die entsprechenden empirischen Werte⁴ sind

$$\delta_0 = 1,094 \text{ \AA} \quad (20)$$

und

$$D = 9,762 \text{ eV}, \quad (21)$$

mit denen wir unsere Resultate (18) und (19) vergleichen können.

5. Diskussion der Resultate

Die von uns eingeschlagene Näherung beruht auf einer einfachen Superposition der Elektronenwolken der beiden N-Atome. Dies kann man nur als eine grobe erste Näherung betrachten. Wesentlich ist, dass man schon in dieser Näherung eine Bindung erhält. Dies ist auf die Berücksichtigung der Weizsäckerschen Energie u_i im Ausdruck der Bindungsenergie zurückzuführen; ohne dieser wäre die Wechselwirkungsenergie der beiden N-Atome durchweg positiv, d. h. es käme keine Bindung zustande, die beiden N-Atome würden sich abstossen.

Die von uns berechnete Bindungsenergie (19) stimmt mit dem experimentellen Wert sehr gut überein. In Anbetracht der zugrunde liegenden groben Näherung dürfte diese auffallend gute Übereinstimmung zum Teil auf Zufall beruhen. Weniger gut ist die Übereinstimmung beim Kernabstand und zwar erweist sich der theoretische Wert um cca 30% als zu gross. Bei einer genaueren Approximation der Elektronendichte des Moleküls wird sich der theoretische Kernabstand aller Wahrscheinlichkeit nach verkleinern, d. h. die Übereinstimmung mit dem empirischen Wert verbessern. Für die Bindungsenergie ist in den höheren Näherungen keine grössere Änderung zu erwarten, da die Energie in bezug auf die zugrunde gelegte Dichteverteilung der Elektronen ziemlich unempfindlich ist; die gute Übereinstimmung der hier berechneten Bindungsenergie mit der empirischen dürfte demnach erhalten bleiben.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass die auf den Resultaten der vorangehenden kurzen Mitteilung beruhende Erwartung, dass man bei Berücksichtigung der Weizsäckerschen Energiekorrektion für das N_2 -Molekül eine Bindung erhält, durch die genaueren Berechnungen der vorliegenden Arbeit bestätigt wird. Unser weiteres Ziel ist nun die höheren Näherungen herzuleiten, denn die erzielten Resultate berechtigen zur Hoffnung, dass sich auf diesen Grundlagen eine brauchbare erste Näherung für die Bindung von Molekülen entwickeln lässt.

⁴ Bezüglich des Kernabstandes vgl. man. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte u. Funktionen, 6. Aufl., Atom- u. Molekular-Physik, 3. Teil, Molekeln II, S. 10 u. 11, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1951; bezüglich der Dissoziationsenergie vgl. man A. G. GAYDON, Dissociation Energies, 2. Aufl., S. 152 f. u. 228, Chapman u. Hall, London, 1953. Die von verschiedenen Autoren auf empirischem Wege festgestellten Werte der Dissoziationsenergie weisen von einander grössere Abweichungen auf. Der im Text angegebene Wert scheint der zur Zeit genaueste empirische Wert zu sein.

AnhangLösung der Grundgleichung (1) für $N(Z = 7)$

Die Funktion $y = r\psi$ und die radiale Dichteverteilung der Elektronen $D = 4\pi y^2$. Die Funktion y in $1/a_0^{1/2}$ - und D in $1/a_0$ -Einheiten. (Der Parameter V_0 beträgt $V_0 = 0,16907 e/a_0$ und die in der in Fussnote 2 angeführten Arbeit definierten Parameter α und γ haben die Werte: $\alpha = 1,5163/a_0^{1/2}$ und $\gamma = 0,5815/a_0$.)

r	y	D
0	0	0
0,002	0,01151	0,001665
0,004	0,02554	0,008197
0,006	0,03924	0,01935
0,008	0,05258	0,03475
0,010	0,06557	0,05402
0,012	0,07823	0,07691
0,016	0,10260	0,13229
0,020	0,12574	0,19869
0,028	0,16863	0,35734
0,036	0,20743	0,54069
0,044	0,24259	0,73953
0,052	0,27453	0,94709
0,060	0,30360	1,1583
0,076	0,35430	1,5775
0,092	0,39668	1,9774
0,108	0,43228	2,3483
0,124	0,46228	2,6854
0,140	0,48764	2,9882
0,156	0,51009	3,2697
0,172	0,52826	3,5068
0,188	0,54365	3,7141
0,204	0,55665	3,8938
0,220	0,56760	4,0485
0,252	0,58446	4,2926
0,284	0,59596	4,4632
0,316	0,60335	4,5745
0,348	0,60757	4,6388
0,380	0,60930	4,6653
0,412	0,60908	4,6619
0,444	0,60731	4,6349
0,476	0,60431	4,5891
0,508	0,60034	4,5291
0,540	0,59559	4,4577
0,572	0,59021	4,3775
0,636	0,57810	4,1997
0,700	0,56477	4,0083
0,764	0,55074	3,8115
0,828	0,53635	3,6150
0,892	0,52184	3,4221
0,956	0,50738	3,2350
1,020	0,49308	3,0553
1,084	0,47902	2,8835

<i>r</i>	<i>y</i>	<i>D</i>
1,212	0,45182	2,5653
1,340	0,42598	2,2803
1,468	0,40155	2,0262
1,596	0,37851	1,8004
1,724	0,35681	1,5998
1,852	0,33637	1,4218
1,980	0,31711	1,2637
2,108	0,29895	1,1276
2,236	0,28181	0,99799
2,364	0,26562	0,88661
2,492	0,25032	0,78741
2,620	0,23585	0,69901
2,876	0,20920	0,54997
3,132	0,18532	0,43158
3,388	0,16391	0,33761
3,644	0,14474	0,26327
3,900	0,12759	0,20457
4,156	0,11228	0,15842
4,412	0,098648	0,12229
4,668	0,086526	0,094081
4,924	0,075775	0,072155
5,180	0,066262	0,055175
5,436	0,057864	0,042075
5,692	0,050466	0,032004
5,948	0,043961	0,024286
6,204	0,038253	0,018388
6,460	0,033253	0,013896
6,716	0,028881	0,010482
6,972	0,025064	0,0078942
7,228	0,021735	0,0059365
7,484	0,018836	0,0044584
7,740	0,016313	0,0033440
7,996	0,014121	0,0025057
8,252	0,012217	0,0018757
8,508	0,010566	0,0014029
8,764	0,0091341	0,0010484
9,020	0,0078934	0,00078296
9,276	0,0068190	0,00058433
9,532	0,0058890	0,00043580
9,788	0,0050844	0,00032485
10,044	0,0043886	0,00024203
10,300	0,0037870	0,00018021
10,556	0,0032671	0,00013413
10,812	0,0028178	0,000099777
11,068	0,0024296	0,000074179
11,324	0,0020942	0,000055112
11,580	0,0018044	0,000040915
11,836	0,0015549	0,000030382
12,092	0,0013399	0,000022560
12,348	0,0011545	0,000016750

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА МОЛЕКУЛЫ N_2

П. ГОМБАШ

Резюме

В связи с одной из предыдущих работ доказывается, что статистической теорией атома можно истолковать связь молекулы N_2 , если в энергии взаимодействия обоих атомов N принимается во внимание и поправка Вейцеккера. При простой суперпозиции электронного облака обоих атомов N для расстояния между ядрами получается $\delta_0 = 1,39 \text{ \AA}$, а для энергии связи $D = 10,9 \text{ eV}$. Энергия связи очень хорошо согласуется с экспериментальным значением энергии, но расстояние между ядрами примерно на 30% больше. В высшего порядка приближениях для расстояния между ядрами можно ожидать значения, гораздо лучше согласующиеся с экспериментальными данными.