

Zur physikalischen Interpretation der in Mehrelektronensystemen (He , H_2^+ , H_2) auftretenden Kräfte.

Von
Karl Wildermuth.

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Graz.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. April 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Oktober 1953.)

Die bei Mehrelektronenproblemen auftretenden Kräfte und Energien sind nicht nur z. B. für die Mehrelektronenspektren der Atome und Moleküle und für die Bewegung der Elektronen im Innern eines Metalls, sondern auch für das Zustandekommen der *homöopolaren chemischen Bindung* wichtig. Es wird an einigen einfachen Beispielen klargestellt, was hieran schon vom Standpunkt der klassischen Physik aus zumindest qualitativ verständlich ist und wo man zu ihrer Erklärung die Quantenmechanik heranziehen muß. In diesem Sinne wird aufgezeigt, daß die Austauschkräfte rein elektrischer Natur sind, daß dagegen die Ladungsverteilung, die zu diesen Kräften führt, klassisch nicht vollständig verstanden werden kann.

Einleitung.

Da hier versucht werden soll, bei schon öfters behandelten und im Prinzip geklärten Erscheinungen die physikalischen Grundlagen so klar wie möglich herauszuschälen, werden Rechnungen in folgendem nur so weit gebracht, wie es zum Verständnis der physikalischen Überlegungen unbedingt notwendig ist. Im folgenden werden wir so vorgehen, daß wir zunächst das quantenmechanische Modell des Problems kurz skizzieren und anschließend erörtern, wie weit sich dieses durch ein klassisches Modell annähern läßt. Zur genauen Durchführung sämtlicher hier nur kurz angedeuteten Rechnungen sei auf die Bücher von *Arnold Sommerfeld*, Atombau und Spektrallinien, Bd. II, Braunschweig, Friedrich Vieweg u. Sohn, und von *Hans Hellmann*, Einführung in die Quantenchemie, Leipzig und Wien, Franz Deuticke, 1937, verwiesen. Als ein-

fachstes Beispiel für die Mehrelektronenspektren behandeln wir zunächst das neutrale Heliumatom. Anschließend befassen wir uns — als Vorbereitung für das Verständnis der homöopolaren Bindung — mit dem positiv geladenen Wasserstoffmolekülion und gehen zum Schluß auf die homöopolare Bindung beim neutralen Wasserstoffmolekül ein.

Das neutrale Heliumatom.

Um die zu einem atomaren System gehörige *Schrödinger*-Gleichung zu erhalten, aus der sich bekanntlich die Energiewerte des Systems berechnen lassen, geht man am besten von dem Energiesatz in der *Hamiltonschen* Form aus. Für ein Zweielektronenproblem, wie wir es beim Heliumatom vor uns haben, lautet er:

$$H(p_1, p_2, r_1, r_2) = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + V_1 + V_2 + V_{12} = E. \quad (1)$$

p_1 und p_2 bezeichnen die Impulse $m v_1$ und $m v_2$ der beiden Elektronen. Die beiden ersten Terme in (1) stellen also die kinetische Energie der beiden Elektronen dar. Durch $V_1 = -2 e^2/|r_1|$ und $V_2 = -2 e^2/|r_2|$ wird die *Coulombsche* Wechselwirkung der beiden Elektronen mit dem zweifach geladenen Kern beschrieben, während $V_{12} = e^2/|r_1 - r_2|$ die *Coulombsche* Wechselwirkung der beiden Elektronen untereinander angibt. Der Übergang zur *Schrödinger*-Gleichung geschieht nun dadurch, daß man die Impulskomponenten P_x , P_y und P_z durch die Operatoren $h/2\pi i \frac{\partial}{\partial x}$, $h/2\pi i \frac{\partial}{\partial y}$ und $h/2\pi i \frac{\partial}{\partial z}$ ersetzt. Als *Schrödinger*-Gleichung unseres Problems erhalten wir damit:

$$H\psi(r_1, r_2) = \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 \right) + V_1 + V_2 + V_{12} \right] \psi(r_1, r_2) = E\psi(r_1, r_2), \quad (2)$$

wobei:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}; \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}.$$

Sehen wir die Wechselwirkung der beiden Elektronen untereinander als klein an und betrachten diejenigen Zustände, in denen sich ein Elektron im r -ten und ein Elektron im s -ten Eigenzustand des Heliumatoms befindet, so lauten die beiden normierten Eigenfunktionen¹, die die *Schrödinger*-Gleichung (1) in nullter Näherung befriedigen:

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_s(r_1) \varphi_r(r_2) \pm \varphi_s(r_2) \varphi_r(r_1)]. \quad (3)$$

¹ Die Normierungsbedingung: $\int \psi^* \psi d\tau_1 d\tau_2 = 1$ bedeutet die physikalisch sinnvolle Forderung, daß die Wahrscheinlichkeit, die beiden Elektronen bei einer Messung irgendwo anzutreffen, gleich 1 ist.

Hierbei ist φ_s die normierte Eigenfunktion des s -ten Eigenzustandes des Heliumatomions He^+ , während φ_r entsprechend die normierte Eigenfunktion des r -ten Eigenzustandes ist. Daß in (3) gerade die symmetrische (+) und die antisymmetrische Kombination der Heliumatomion-eigenfunktionen auftritt, liegt daran, daß die Lösungen (3) aus den exakten Eigenfunktionen des Heliumatoms hervorgehen, wenn die bezüglich der beiden Elektronenkoordinaten symmetrische Wechselwirkung V_{12} verschwindet. Man sieht daraus, daß in (3) bereits der Symmetriecharakter der Wechselwirkungsenergie V_{12} berücksichtigt ist, obwohl zur Berechnung von (3) V_{12} selbst gleich Null gesetzt wurde. Wie wir nachher noch sehen werden, bedeutet das, daß sich die Elektronen bereits in nullter Näherung nicht mehr unabhängig von einander bewegen.

Zur Berechnung der Energieeigenwerte des Heliumatoms in erster Näherung bildet man den Energieerwartungswert

$$\int \psi^*(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) H \psi(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

worin:

$$d\mathbf{r} = dx dy dz$$

und man erhält folgende beide Energiewerte

$$E_{\text{symm}} = E_r + E_s + C + A \quad (\text{Parazustand}) \quad (4)$$

und

$$E_{\text{antisymm}} = E_r + E_s + C - A \quad (\text{Orthozustand}).$$

Hierbei sind E_r und E_s die zum r -ten und s -ten Eigenzustand des Heliumatomions gehörigen Energiewerte.

Die Größe

$$C = \int \varphi_s^*(\mathbf{r}_1) \varphi_s(\mathbf{r}_1) V_{12} \varphi_r^*(\mathbf{r}_2) \varphi_r(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (5a)$$

bezeichnet man üblicherweise als *mittlere Coulombsche Wechselwirkungsenergie* der beiden Elektronen, während

$$A = \int \varphi_s^*(\mathbf{r}_1) \varphi_r(\mathbf{r}_1) V_{12} \varphi_s(\mathbf{r}_2) \varphi_r^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (5b)$$

die sogenannte *Austauschenergie* darstellt.

Sowohl C als auch A sind *positive* Größen². Daraus sieht man, daß bei vorgegebenen Quantenzahlen r und s der antisymmetrische Zustand (Orthozustand) beim Heliumatom immer energetisch tiefer liegt als der symmetrische Zustand (Parazustand). Aus der anschließenden Betrachtung wird der physikalische Grund für dieses Verhalten ersichtlich.

Die obige Benennung der Größen C und A erweckt zunächst den Eindruck, als trete neben der „Coulomb-Energie“ C noch die zweite Energie A in Erscheinung, die nicht als eine Energie der aus der klassischen Elektrizitätslehre bekannten Art deutbar sei. Das ist nicht richtig,

² Siehe z. B. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien.

denn erst C und $\pm A$ zusammen ergeben die gesamte Coulombsche Wechselwirkungsenergie. Man sieht das leicht aus folgender Überlegung:

Bekanntlich ist nach der statistischen Deutung der Wellenfunktionen ψ und ψ^* die Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung das eine Elektron im Volumenelement dx_1 und gleichzeitig das zweite Elektron im Volumenelement dx_2 vorzufinden, gegeben durch

$$\psi^*(r_1, r_2) \psi(r_1, r_2) dx_1 dx_2 = \frac{1}{2} [\varphi_s^*(r_1) \varphi_r^*(r_2) \pm \varphi_s^*(r_2) \varphi_r^*(r_1)] \cdot [\varphi_s(r_1) \varphi_r(r_2) \pm \varphi_s(r_2) \varphi_r(r_1)] dx_1 dx_2. \quad (6a)$$

Betrachten wir zunächst den antisymmetrischen Zustand, so sehen wir, daß für r_1 gegen r_2 der obige Ausdruck gegen 0 geht. Das bedeutet, daß sich die Elektronen im antisymmetrischen Zustand gegenseitig ausweichen. Beim symmetrischen Zustand ist es gerade umgekehrt, hier ist die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, daß sich die beiden Elektronen nahe beieinander aufhalten, größer, als daß sie weit auseinander sind. Man erkennt das daraus, daß im symmetrischen Zustand die Wahrscheinlichkeit die beiden Elektronen am selben Ort vorfinden, doppelt so groß ist, wie wenn sich die Elektronen unabhängig voneinander bewegen würden, denn die zu solch einer Bewegung gehörige Wahrscheinlichkeitsverteilung lautet bekanntlich

$$\psi^*(r_1, r_2) \psi(r_1, r_2) = \varphi_s^*(r_1) \varphi_r^*(r_2) \varphi_s(r_1) \varphi_r(r_2).$$

Zur Bestimmung der mittleren Coulomb-Energie muß man die in (6a) angegebene Wahrscheinlichkeit mit der zugehörigen Coulombschen Wechselwirkungsenergie V_{12} multiplizieren und über den gesamten Wertebereich von r_1 und r_2 integrieren. Man erhält dann gerade

$$E_{\text{Coul}} = C \pm A. \quad (7)$$

Aus dieser Betrachtung ist ersichtlich, daß das Austauschglied in (4) dadurch auftritt, daß sich die beiden Elektronen *nicht unabhängig* voneinander bewegen; denn nehmen wir zur Berechnung der mittleren Coulomb-Energie die oben angegebene Dichteverteilung für die unabhängige Bewegung der beiden Elektronen, so wird E_{Coul} nur gleich C .

Es ist nun auch zu verstehen, warum bei vorgegebenen Quantenzahlen r und s der Orthozustand immer energetisch tiefer liegt als der Parazustand³; denn im Orthozustand wird wegen des gegenseitigen Ausweichens der beiden Elektronen die Coulomb-Energie im Mittel geringer als im Parazustand, in dem sich die Elektronen gerade umgekehrt verhalten. Die kinetische Energie der Elektronen ist in beiden Zuständen in der hier betrachteten Näherung dieselbe.

³ Der Grundzustand des Heliumatoms ist ein Parazustand, weil der zugehörige Orthozustand in diesem Falle nicht existiert.

Auch zur Ladungsverteilung, die zu den oben angegebenen Energien bzw. Kräften führt, lassen sich in der klassischen Physik Analogien finden. So stellt sich in den stationären Zuständen eine Ladungsverteilung der Art ein, daß bei einer infinitesimalen Änderung dieser Ladungsverteilung der Erwartungswert der Gesamtenergie sich nicht ändert — auf den diesbezüglichen Beweis wollen wir hier verzichten. Das entspricht dem aus der Mechanik bekannten Satz: Befindet sich ein Körper im statischen Gleichgewicht, so ändert sich seine Energie bei einer infinitesimalen Verschiebung nicht. Beispielsweise ist bei vorgegebenen Quantenzahlen r und s der zum Orthozustand gehörige Erwartungswert der Gesamtenergie ein Minimum, während er im Parazustand ein Maximum ist. Klassisch würde man sagen, die beiden Elektronen stellen sich so gegeneinander ein bzw. haben ihre Bahnen so gegeneinander geneigt, daß die Gesamtenergie in den stationären Zuständen ein Minimum (stabiles Gleichgewicht) bzw. ein Maximum (labiles Gleichgewicht) besitzt. Hierbei kommt es auch in der klassischen Physik für die Lage eines Körpers im statischen Gleichgewicht gar nicht auf die Größe der rücktreibenden (stabiles Gleichgewicht) bzw. wegtreibenden (labiles Gleichgewicht) Kraft bei Entfernung des Körpers aus der Ruhelage an. Diese Kraft ist z. B. beim stabilen Gleichgewicht nur für die Einstellgeschwindigkeit dieses Gleichgewichtes verantwortlich. Die Lage einer Kugel in einer Schale ist dafür ein Beispiel. Bei einer noch so flachen Wölbung der Schale wird die Kugel schließlich in der Schalenmitte zur Ruhe kommen.

In der Theorie der *Metallelektronen* hat man bei der Betrachtung der stationären Zustände genau dieselben Verhältnisse, nur übertragen auf *viele* Elektronen, vor sich. Es ist daher nach dem oben Gesagten verständlich, daß sich die Elektronen im Metall bei einer noch so kleinen gegenseitigen Wechselwirkung nicht mehr unabhängig voneinander bewegen. Im Grundzustand z. B. werden sich diese Elektronen gegeneinander so einstellen, daß die Gesamtenergie ein Minimum wird.

Allerdings kann man beim Heliumatom, wie bei sämtlichen *Mehr*-elektronenproblemen im Rahmen der *Bohr-Sommerfelds*chen Theorie die Ladungsverteilung der Elektronen nicht in der Weise durch klassische Bahnen ersetzen, daß das Mehrelektronenspektrum näherungsweise richtig herauskommt. Bei Atomen mit *einem* Leuchtelektron ist dies ja bekanntlich möglich⁴. Der Grund dafür ist folgender: Wie man aus (3)

⁴ Daß beim Wasserstoffatom die Berechnung der Energierterme nach der *Bohr-Sommerfelds*chen Theorie und nach der strengen Quantenmechanik exakt dasselbe liefert, ist als *Zufall* anzusehen. Denn quantenmechanisch gesehen, ist das Elektron im Gegensatz zur klassischen Auffassung in jedem Energiezustand mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit beliebig weit entfernt vom Kern anzutreffen. Beim *abgeschnittenen Coulomb*-Feld z. B. trifft diese exakte Übereinstimmung bereits nicht mehr zu.

sieht, bewirkt die symmetrische Wechselwirkungsenergie V_{12} , daß auch die Eigenfunktionen (3) vollständig symmetrisch bzw. antisymmetrisch in den Koordinaten der beiden Elektronen sind. Das heißt physikalisch, die Elektronen können prinzipiell nicht voneinander unterschieden werden. Die symmetrische Betrachtungsweise der Elektronen ist aber nur dadurch möglich, daß in der Quantenmechanik im Gegensatz zur klassischen Physik prinzipiell auf die Bahnvorstellung verzichtet wird und nur nach einer Wahrscheinlichkeitsverteilung der Elektronen z. B. bezüglich ihrer Lage und ihres Impulses gefragt wird.

Abschließend zu unseren Betrachtungen über das Heliumatom sei noch erwähnt, daß auch die Behandlung der strengen Lösung des Problems an den hier gebrachten physikalischen Überlegungen nichts Wesentliches ändert.

Das Wasserstoffmolekülion.

Als einfachstes Beispiel eines Moleküls betrachten wir zunächst das Wasserstoffmolekülion im Grundzustand. Wir werden anschließend sehen, daß wir an ihm bereits die wesentlichsten Eigenschaften studieren können, die zur homöopolaren Bindung führen.

Das Wasserstoffmolekülion besteht bekanntlich aus 2 Wasserstoffkernen, in deren *Coulomb*-Feld sich ein Elektron bewegt. Hierbei wird sich bei der Molekülionbildung aus Wasserstoffatom und Wasserstoffkern (Proton) zwischen den beiden Kernen solch ein Abstand R einstellen, daß die Gesamtenergie ein Minimum wird. Um diesen Abstand R_{\min} zu berechnen, müssen wir zunächst die Gesamtenergie als Funktion des Kernabstandes R bestimmen. Wie beim Heliumatom werden wir uns bei der Berechnung dieser Energie auf eine erste Näherung beschränken, da sich aus ihr bereits sämtliche wesentlichen Eigenschaften des Wasserstoffmoleküliions qualitativ ablesen lassen. Ebenso wollen wir auch hier sämtliche Rechnungen nur kurz andeuten.

Die *Schrödinger*-Gleichung unseres Problems, die sich ganz analog zur entsprechenden Gleichung beim Heliumatom ableiten läßt, lautet:

$$H \psi(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{|r_a|} - \frac{e^2}{|r_b|} + \frac{e^2}{R} \right] \psi(r) = E \psi(r). \quad (8)$$

— $\hbar^2/2m \Delta$ stellt den Operator der kinetischen Energie des Elektrons dar, während $-\frac{e^2}{|r_a|}$ und $-\frac{e^2}{|r_b|}$ die *Coulombsche* Wechselwirkung des Elektrons mit den beiden Kernen a und b angibt. $\frac{e^2}{R}$ bezeichnet die *Coulombsche* Abstoßungsenergie der beiden festgehaltenen Kerne a und b .

Nehmen wir zunächst den Abstand R der beiden Kerne als sehr groß an, so kann sich das Elektron entweder beim Kern a oder beim Kern b aufhalten. Wir können daher in nullter Näherung die Wellenfunktion des Elektrons als eine Überlagerung aus den beiden Wasser-

stoffatom-Eigenfunktionen des Grundzustandes $\varphi_a(\mathbf{r})$ und $\varphi_b(\mathbf{r})$ ansetzen. Wir vernachlässigen also in dieser Näherung jeweils die Wechselwirkung des Elektrons mit dem weiter entfernten Kern. Da die Wechselwirkung des Elektrons mit den beiden Kernen bezüglich dieser Kerne vollständig symmetrisch ist, erhalten wir analog zu den Wellenfunktionen beim Heliumatom als Eigenfunktion nullter Näherung:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{1 \pm S} (\varphi_a(\mathbf{r}) \pm \varphi_b(\mathbf{r})). \quad (9)$$

Diesmal tritt wegen der eben erwähnten Symmetrie in (9) die symmetrische bzw. antisymmetrische Kombination der Wasserstoffatom-Eigenfunktion bezüglich der beiden Kerne a und b auf.

Der Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1 \pm S}}$ mit $S = \int \varphi_a(\mathbf{r}) \varphi_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ bewirkt, daß die Eigenfunktionen (9) auf 1 normiert sind. Wie man sieht, ist S , das stets kleiner als 1 ist, ein Maß dafür, wie weit sich die Eigenfunktionen φ_a und φ_b gegenseitig überlappen. Zur Berechnung der Energiewerte 1. Näherung bilden wir wie beim Heliumatom $\int \psi^*(\mathbf{r}) H \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ und erhalten:

$$\begin{aligned} E_{\text{symm}} &= E_0 + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{1+S} (D+F), \\ E_{\text{antisymm}} &= E_0 + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{1-S} (D-F). \end{aligned} \quad (10)$$

E_0 ist die Energie des Wasserstoffatoms im Grundzustand, während e^2/R die gegenseitige *Coulombsche* Abstoßungsenergie der beiden Kerne bedeutet. Diese beiden Terme geben also die Energie nullter Näherung unseres Problems an. Mit D wurde die *positive* Größe

$$\int \frac{1}{|r_b|} \varphi_a(\mathbf{r}) \varphi_a(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \frac{1}{|r_a|} \varphi_b(\mathbf{r}) \varphi_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

und mit F die *positive* Größe

$$\int \frac{1}{|r_a|} \varphi_a(\mathbf{r}) \varphi_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \frac{1}{|r_b|} \varphi_b(\mathbf{r}) \varphi_a(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

abgekürzt.

Zeichnet man die Energie in Abhängigkeit vom Abstand R auf, so erhält man qualitativ den Kurvenverlauf von Abb. 1.

Daraus ist ersichtlich, daß nur der symmetrische Zustand zu einer Bindung führt, da nur bei ihm die Gesamtenergie in Abhängigkeit vom Kernabstand R ein Minimum durchläuft. Im Gegensatz zum Heliumatom gehört hier (bei festgehaltenem Kernabstand R) zur Ladungsverteilung des antisymmetrischen Zustandes ein maximaler Erwartungswert der Gesamtenergie, während zur Ladungsverteilung des symmetrischen Zustandes ein minimaler Erwartungswert der Gesamtenergie gehört.

Wir wollen nun, wie beim Heliumatom, darangehen, die eben erhaltenen Ergebnisse anschaulich zu deuten. Dazu zeichnen wir den Verlauf des *Coulomb*-Feldes der beiden Kerne a und b , in dem sich das Elektron bewegt, in einer Ebene auf, die durch die beiden Kerne a und b geht. Wir setzen dabei zunächst voraus, daß der Abstand R der beiden Kerne groß gegenüber dem Wasserstoffradius im Grundzustand sei. Man erhält dann den in Abb. 2 aufgezeichneten Verlauf.

Würde das Elektron den Gesetzmäßigkeiten der klassischen Physik gehorchen, so könnte es sich im Grundzustand (seine Energie ist durch die gestrichelte Linie angedeutet), zumindest bei großem Kernabstand R , nur in einer der beiden gezeichneten Potentialmulden aufhalten. Aber es könnte nicht von einer Potentialmulde in die andere hinüberwechseln, da seine Energie nicht ausreicht, um den mittleren Potentialberg zu überwinden. Quantenmechanisch ist das bekanntlich möglich. Wir haben es hier im Prinzip mit derselben Erscheinung zu tun, die in der Kernphysik unter dem Namen Tunnel Effekt bekannt ist und die bekanntlich das Zustandekommen des α -Zerfalles erklärt. Der Nullpunktsschwingung des Elektrons im Grundzustand überlagert sich wegen dieses Effektes eine Schwingung, die für das Hin- und Heroszillieren des Elektrons zwischen den beiden Potentialmulden maßgebend ist. Die Frequenz dieser Schwingung kann man dadurch ausrechnen, daß man z. B. fragt, welche Zeit vergeht, bis ein Elektron, das sich zur Zeit $t = 0$ in der Potentialmulde um den Kern a befunden hat, mit Sicherheit in die Potentialmulde um den Kern b hinübergewechselt ist. Die Rechnung, die hier nicht durchgeführt werden soll, ergibt, daß diese „Austausch“-frequenz durch die Größe $\nu_{\text{Aust}} = \frac{F}{h}$ bestimmt ist.

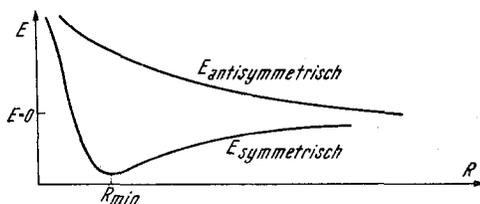


Abb. 1. Die Energie des symmetrischen und antisymmetrischen Zustandes des Wasserstoffmoleküls H_2^+ als Funktion des Kernabstandes R .

Für den Gleichgewichtsabstand R_{min} der beiden Kerne ($\sim 1,4 \text{ \AA}$) beträgt diese Frequenz ungefähr 10^{16} Schwingungen pro Sek., während sie für den 10fachen Gleichgewichtsabstand bereits auf ungefähr 10^6 Schwingungen pro Sek. abgesunken ist. Im 100fachen Gleichgewichtsabstand ($\sim 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$), also noch unterhalb der mikroskopischen Meßgenauigkeit, ist die Zeit für einen Übergang bereits auf die unvorstellbar lange Zeit von 10^{88} Jahren angewachsen⁵.

⁵ Siehe z. B. H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie.

Verkleinern wir den Abstand R der beiden Kerne, so wird der Potentialberg in der Mitte immer weiter absinken, bis er schließlich so klein geworden ist, daß das Elektron auch nach den Gesetzen der klassischen Physik in die benachbarte Potentialmulde hinübergelangen könnte. Aber auch jetzt besteht noch ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Verhalten des Elektrons nach der klassischen Physik und nach der Quantenmechanik. Nach der klassischen Physik tritt an der Potentialschwelle, sobald die Energie des Elektrons zur Überwindung des Potentialberges ausreicht, keine Reflexion des Elektrons an dieser Schwelle mehr ein, während nach der Quantenmechanik das Elektron trotzdem mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit noch reflektiert wird. Beim Abstand R_{\min} der beiden Kerne ist die Reflexionswahrscheinlichkeit des Elektrons an der Potentialschwelle von derselben Größenordnung wie seine Übergangswahrscheinlichkeit zur benachbarten Potential-

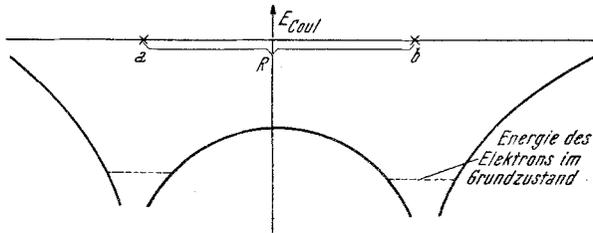


Abb. 2. Coulomb-Energie des Elektrons im Ion H_2^+ längs der Kernverbindungsline bei festem Kernabstande.

mulde. Man erkennt aus diesen Betrachtungen, daß der Teil der Ladungsverteilung, der durch die Größe F bestimmt wird, in keiner Weise klassisch verstanden werden kann. Wie man aus Gl. (10) und Abb. 1 erkennen kann, ist die Größe F wiederum für das Zustandekommen der Bindung beim Wasserstoffmolekülion verantwortlich.

Es soll nun noch eine weitere qualitative Überlegung angeschlossen werden, aus der man anschaulich einsehen kann, warum nur der symmetrische und nicht der antisymmetrische Zustand zur Wasserstoffmolekülionbindung führt. Dazu betrachten wir die beiden in Abb. 3 dargestellten Diagramme, in denen die Ladungsverteilung dieser beiden Zustände eingezeichnet ist. Die eingezeichneten Kurven sind Linien konstanter Ladungsdichte. Die Dichte nimmt von den Kernzentren aus nach außen ab.

Man erkennt aus diesen beiden Diagrammen, daß im antisymmetrischen Zustand im Gegensatz zum symmetrischen Zustand die Ladungsdichte zur Molekülionmitte hin sehr stark abfällt (in unserer Näherung geht sie sogar auf 0 zurück).

Das bedeutet anschaulich, daß das Elektron sich im symmetrischen Zustand im wesentlichen *gleichzeitig* um *beide* Kerne herumbewegt, während es im antisymmetrischen Zustand sich entweder nur um den Kern *a* oder nur um den Kern *b* herumbewegt. Wir können daher sagen, im symmetrischen Zustand steht dem Elektron ein viel größerer Raum für seine Bewegung zur Verfügung als im antisymmetrischen Zustand. Daraus können wir sofort die wichtige Folgerung ziehen, daß die mittlere kinetische Energie des Elektrons, die proportional zum quadratischen Impulsmittelwert des Elektrons ist, im symmetrischen Zustand viel kleiner ist als im antisymmetrischen Zustand. Nach der *Heisenbergschen* Unschärferelation ist nämlich der quadratische Mittelwert des Impulses eines Teilchens um so größer, je kleiner der Raum ist, der diesem Teilchen für seine Bewegung zur Verfügung steht. Dieses starke *Absinken* der *kinetischen Energie* beim Übergang vom *antisymmetrischen Zustand* zum

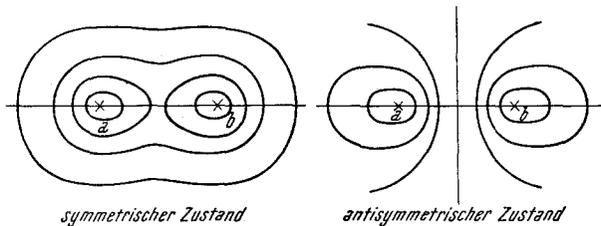


Abb. 3. Ladungsverteilung im H_2^+ -Ion im symmetrischen und antisymmetrischen Zustand.

symmetrischen Zustand ist im wesentlichen für das Zustandekommen der Wasserstoffmolekülionbindung und, wie wir nachher sehen werden, auch der Wasserstoffmolekülbindung verantwortlich⁶. Um den eben geschilderten Sachverhalt noch etwas besser zu verstehen, betrachten wir wie vorhin die Ladungsverteilung — des symmetrischen Zustandes — in Abhängigkeit vom Kernabstand R . Bei Verkleinerung des Kernabstandes R wird zunächst die kinetische Energie des Elektrons absinken, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zwischen den beiden Kernen wegen des oben geschilderten Tunneleffektes zunimmt und dadurch der Raum, der dem Elektron im Mittel für seine Bewegung zur Verfügung steht, vergrößert wird. Für die mittlere potentielle Energie des Elektrons bedeutet die Zunahme dieser Aufenthaltswahrscheinlichkeit dagegen, daß sie mit Verkleinerung des Kernabstandes R zunächst zunimmt, denn zwischen den Kernen befindet sich ein hoher Potentialberg (siehe Abb. 2). Erst bei einem Kernabstand,

⁶ Für den Hinweis auf diesen Punkt bin ich Herrn *A. v. Mohrenstein* zu Dank verpflichtet.

der in der Größenordnung des Moleküldurchmessers liegt, nimmt die mittlere kinetische Energie des Elektrons wieder zu (der Gesamtraum, der dem Elektron zur Verfügung steht, wird wieder kleiner) und die mittlere potentielle Energie des Elektrons nimmt wieder ab (die Höhe des Potentialberges zwischen den beiden Kernen verringert sich sehr rasch).

Aus diesen Betrachtungen folgt das im ersten Augenblick merkwürdig erscheinende Ergebnis: Obwohl bei Annäherung eines Protons an ein Wasserstoffatom die gegenseitige potentielle Energie der Teilchen (*Coulombsche* Abstoßungsenergie der beiden Kerne, *Coulomb-Energie* des Elektrons im Feld der beiden Protonen) zunimmt, ziehen sich die Teilchen trotzdem im Mittel gegenseitig an. Die Erklärung ist, nach dem oben Geschilderten, darin zu suchen, daß die *kinetische* Energie des Elektrons bei dieser Annäherung so stark *abnimmt*, daß die Energieänderung trotzdem negativ wird.

Der eben geschilderte qualitative Verlauf der kinetischen und potentiellen Energie in Abhängigkeit vom Kernabstand läßt sich auch rechnerisch verfolgen. Man braucht dazu nur den Erwartungswert der kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}}(R) = - \int \psi^*(\mathbf{r}) \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

und der potentiellen Energie

$$E_{\text{pot}}(R) = - \int \psi^*(\mathbf{r}) \left(\frac{e^2}{|r_a|} + \frac{e^2}{|r_b|} + \frac{e^2}{R} \right) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

in Abhängigkeit von R bilden. Darauf soll aber nicht näher eingegangen werden.

Betrachten wir die beim Wasserstoffmolekülion auftretenden elektrischen *Kräfte* und nicht die Energien, so können wir direkt erkennen, daß der symmetrische Zustand zur Anziehung und der antisymmetrische Zustand zur Abstoßung der beiden Kerne führt. Nach Abb. 3 hält sich das Elektron im symmetrischen Zustand im Mittel häufiger an der Innenseite als an der Außenseite der Kerne auf⁷. Daher wird durch das Elektron im Mittel eine nach innen gerichtete elektrische Kraft auf die beiden Kerne ausgeübt, die für $R > R_{\text{min}}$ die Abstoßung der beiden Kerne überwiegt. Im antisymmetrischen Zustand ist es gerade umgekehrt, hier hält sich das Elektron häufiger an der Außenseite als an der Innenseite der Kerne (siehe Abb. 3) auf. Daher stoßen sich jetzt die Kerne im Mittel ab⁸.

⁷ Man könnte auch sagen, daß durch den Tunneleffekt die Polarisation (im symmetrischen Zustand) der Elektronenhülle und damit auch die gegenseitige Anziehung der Kerne vergrößert wird.

⁸ Um z. B. die den Kern a angreifende Kraft zu berechnen, muß man zunächst das vom Elektron und dem Kern b am Ort a erzeugte mittlere

Das Wasserstoffmolekül.

Zum Schluß unserer Ausführungen soll nun noch das Wasserstoffmolekül betrachtet werden. Hier können wir uns verhältnismäßig kurz fassen, da wir sämtliche wesentlichen Eigenschaften, die zur Wasserstoffmolekülbindung führen, bereits am Heliumatom und am Wasserstoffmolekülion studiert haben. Aus diesem Grunde wollen wir jetzt auch darauf verzichten, die zur Wasserstoffmolekülbindung gehörigen quantenmechanischen Rechnungen zu skizzieren, da sie uns doch nichts wesentlich Neues lehren. Wir beginnen daher sofort mit der physikalischen Diskussion des Problems. Beim Wasserstoffmolekül haben wir es wie beim neutralen Heliumatom mit einem Zweielektronenproblem zu tun. Die Eigenfunktion, die für das Verhalten des Wasserstoffmoleküls maßgebend ist, muß daher (wegen der symmetrischen Wechselwirkungsenergie zwischen den beiden Elektronen) wieder symmetrisch bzw. antisymmetrisch in den Elektronenkoordinaten sein (sie ist auch symmetrisch bzw. antisymmetrisch bezüglich der beiden Kerne a und b). Die Rechnung zeigt, daß diesmal (bei konstantem Kernabstand R) — im Gegensatz zum Heliumatom — im *antisymmetrischen* Zustand die Energie ein Maximum besitzt. Der symmetrische Zustand führt zur Wasserstoffmolekülbildung, da nur bei ihm die Energie als Funktion vom Kernabstand R ein Minimum durchläuft. Um dies qualitativ zu verstehen, betrachten wir die Ladungswolke eines Elektrons im symmetrischen und im antisymmetrischen Zustand. Die Rechnung ergibt hier qualitativ dieselbe Dichteverteilung wie beim symmetrischen und antisymmetrischen Zustand bezüglich der beiden Kerne des Wasserstoffmolekülions. Daraus können wir nach unseren früheren Betrachtungen sofort schließen, daß die kinetische Energie der beiden Elektronen im symmetrischen Zustand viel kleiner ist als im antisymmetrischen Zustand. Außerdem ergibt sich aus denselben Argumenten wie beim Wasserstoffmolekülion, daß im symmetrischen Zustand bei Verkleinerung des Kernabstandes R die kinetische Energie der Elektronen stark abnimmt, solange R ziemlich größer als der Durchmesser des Wasserstoffmoleküls ist. Auch hier wird die Abnahme der kinetischen Energie durch den Tunneleffekt bedingt. Weiter kann man analog zum Wasserstoffmolekülion erkennen, daß die Verkleinerung des Kernabstandes R zunächst eine Vergrößerung der *Coulombschen* Wechselwirkungsenergie der beiden Elektronen mit den Kernen mit sich bringt. Auch die *Coulombsche* Wechselwirkungsenergie zwischen den beiden Elektronen wird bei

elektrische Potential bestimmen. Es ist gegeben durch $\int \psi^*(r) \left\{ -\frac{e^2}{|r_a|} + \frac{e^2}{R} \right\} \psi(r) dr$ ($|r_a| = |r \cdot \mathfrak{R}|$; $|\mathfrak{R}| = R$), $\text{grad}_{\mathfrak{R}} \int \psi^*(r) \left\{ -\frac{e^2}{|r_a|} + \frac{e^2}{R} \right\} \psi(r) dr$ gibt dann die am Kern a angreifende mittlere elektrische Kraft an.

abnehmendem Kernabstand zunehmen, da sich dabei die Elektronen im Mittel einander nähern. Zudem wissen wir schon aus den Überlegungen beim Heliumatom, daß im symmetrischen Zustand die gegenseitige *Coulombsche* Wechselwirkungsenergie der beiden Elektronen größer ist als im antisymmetrischen Zustand. Aus all diesem erkennen wir, daß die Anziehung zweier Wasserstoffatome im symmetrischen Zustand energetisch dadurch zustande kommt, daß analog zum Wasserstoffmolekülion die durch den Tunneleffekt bedingte Abnahme der kinetischen Energie der beiden Elektronen bei Annäherung der beiden Kerne die Zunahme der einzelnen *Coulombschen* Energien überwiegt.

Betrachten wir wie beim Wasserstoffmolekülion die an den Kernen angreifenden Kräfte und nicht die Energien, so können wir wieder direkt erkennen, daß der symmetrische Zustand zur Anziehung führt. Denn auch hier halten sich die beiden Elektronen durchschnittlich häufiger zwischen den beiden Kernen als an der Außenseite der Kerne auf. Daher üben die Elektronen im Mittel eine nach innen gerichtete Anziehungskraft auf die Kerne aus, die für $R > R_{\min}$ die Abstoßung der beiden Kerne überwiegt. Im antisymmetrischen Zustand ist es wieder gerade umgekehrt. Daher ergibt sich hier im Mittel eine Abstoßung der beiden Kerne. Es sei aber ausdrücklich noch einmal darauf hingewiesen, daß sämtliche an den Kernen angreifenden Kräfte rein elektrischer Natur sind.

Zusammenfassung.

An den hier gebrachten Beispielen wurde erläutert, daß sämtliche bei Mehrelektronenproblemen auftretenden Kräfte rein elektrischer Natur sind (auf den allgemeinen quantitativen Beweis, der sich leicht durchführen läßt, haben wir hier verzichtet). Es sei hier nochmals betont, daß die in der Literatur häufig verbreitete Deutung der Austauschkräfte als „rein quantenmechanische“ Kräfte zu Mißverständnissen führen kann. Wie hier gezeigt wurde, wird das Auftreten dieser Kräfte im wesentlichen dadurch bedingt, daß die Elektronen sich im Atom bzw. Molekül nicht unabhängig voneinander bewegen. Nur die Ladungsverteilung, die zu diesen Kräften führt, kann nicht klassisch berechnet werden, sondern folgt aus der Quantenmechanik⁹. Wie wir gesehen haben, spielen hier Tunneleffekt und Unterscheidbarkeit der Elektronen eine wesentliche Rolle, Erscheinungen, die sich auch nicht näherungsweise im Rahmen der *Bohr-Sommerfeldschen* Theorie beschreiben lassen.

⁹ Bei *Vielelektronenproblemen* werden außerdem durch das *Pauli-Prinzip* (Gesamteigenfunktion der Elektronen antisymmetrisch) die möglichen Ladungsverteilungen stark eingeschränkt. Der Schalenaufbau der Atomhülle ist dafür ein Beispiel.