

CHEMSOFT - Schumacher
Kalchackerstrasse 69, CH-3047 Bremgarten

Kimball's Ansatz

Verfasst von
Prof. Ernst Schumacher

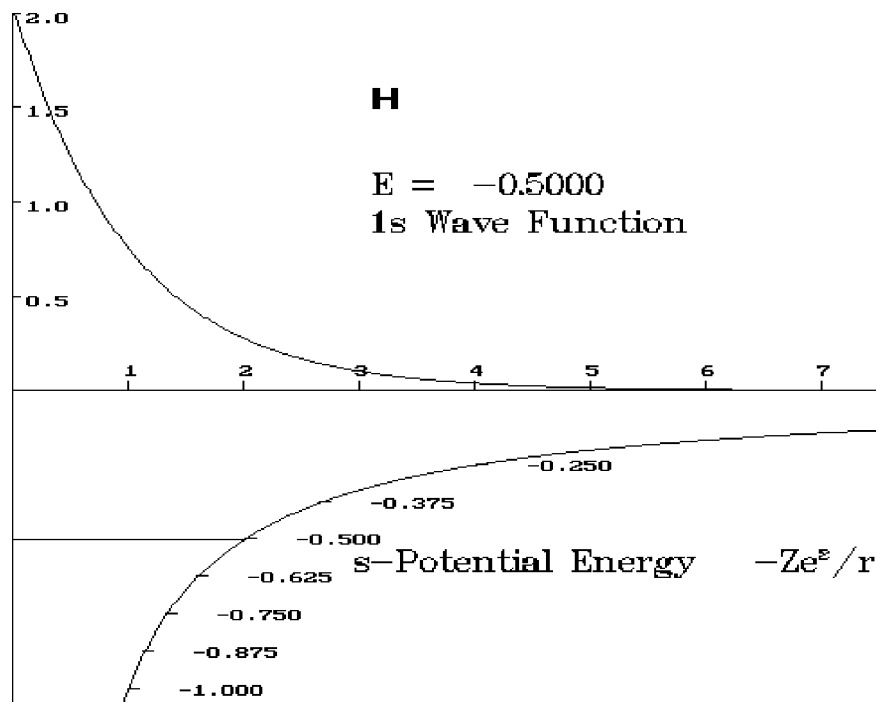
Begleittext zur Programmsammlung CHEMUNT:
\\KIMBALL\ 9) Einführung in das quantitative
Kimball-Modell

2002

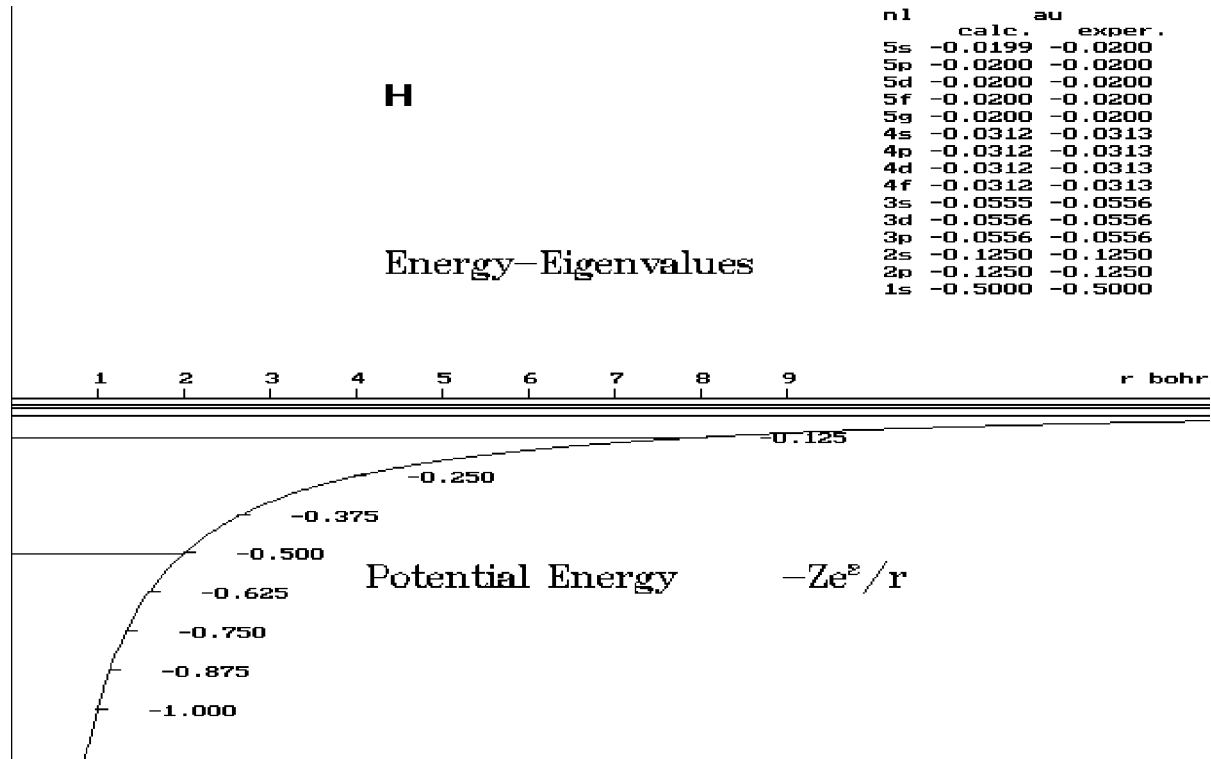
Das H-Atom

Die Geschichte beginnt mit einigen Überlegungen zum H-Atom. Das Programm `\ATOM_MOL\HATOM` erzeugt die radialen Lösungen des H-Atom-Problems durch die *numerische* Integration der Schrödinger'schen Differentialgleichung. Diese verlangt, dass die Bewegung des Elektrons im gegenseitigen elektrostatischen Feld Proton-Elektron so erfolgt, dass die sie beschreibende Wellenfunktion mit zunehmendem Abstand r der beiden Teilchen *asymptotisch nach Null* geht. Das Programm sucht von einem (negativen) Startwert der *Gesamtenergie* $E = \text{kinetische Energie } T + \text{potentielle Energie } V$ aus in kleinen Inkrementen jene Energiewerte zu finden, für welche die Wellenfunktion die eben angegebene "Randbedingung" $\psi(r) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow \infty$ erfüllt. Das trifft nur bei ganz bestimmten, diskreten (negativen) Energiewerten zu, welche *Eigenwerte* heissen und vom Programm (bis zu einer willkürlichen oberen Grenze) alle richtig gefunden werden. Am Schluss werden die Eigenwerte als *Energieniveau*-System des H-Atoms in den Coulomb-Potentialtopf der Proton-Elektron-Wechselwirkung hineingezeichnet (Figur 2). Der Nullpunkt der Energieskala liegt bei der vollständigen Trennung von Elektron-Proton, bei der *Ionisationsgrenze*. Positive Energiewerte liegen im *Ionisationskontinuum*. Darin ist die Energie nicht mehr gequantelt, da sich das Elektron dort ohne Randbedingungen, d.h. ohne Einschränkungen, frei bewegen kann.

Uns interessiert hier der tiefste Energiezustand, der *Grundzustand*, der die Etiketete **1s** bekommen hat. Auf **Figur 1** ist die für 1s von *HATOM* gefundene Lösung dargestellt (Abszissenachse r in *bohr* = 52.9 pm):



Zum Vergleich werden auf **Figur 2** alle von *HATOM* bestimmten Eigenwerte als Niveau und Zahlenwert in der rechten oberen Ecke angegeben. Dort, wo man mehr als *einen* Eintrag für den gleichen Eigenwert findet, gibt es mehrere *Eigenfunktionen*, sogenannte *entartete Zustände*, welche alle die gleiche Energie haben. Diese Werte besitzen bei der Tabelle in der Kolonne links aussen jeweils denselben *n*-Wert, dieselbe *Hauptquantenzahl*.



Mit dem Programm *KIMBR* bestimmen wir im ersten Bildschirm den mittleren radialen Abstand des Elektrons vom Proton, in dem wir in der Nähe des Protons einen zufälligen Radiusvektor (x,y) in einer Ebene durch das Proton bei (0,0) aufspannen und die exakte 1s-Wellenfunktion (im Quadrat) fragen, ob dort ein Elektron anzutreffen sei. Falls ein Treffer erfolgt, tragen wir ihn als Punkt am Ende des Radiusvektors ein. Dies gibt das Bild mit den kreisförmig angeordneten Zufallspunkten, rechts. Insgesamt fragen wir solange, bis wir ca. 25'000 Treffer gefunden haben. Von jedem wissen wir den Abstand $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ vom Kern. Der Mittelwert aller dieser Abstände ergibt mit guter Präzision 1.50 ± 0.01 bohr. Wir vermuten, dass der exakte Wert genau 1.5 ist und zeigen das wie folgt arithmetisch statt durch ein "Monte Carlo"-Experiment:

Die mit *HATOM* erzeugte 1s-Wellenfunktion ψ_{1s} hat folgende funktionelle Form:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$$

wobei für H: $Z=1$; a_0 ist die atomare Längeneinheit = 1 bohr. Misst man r in bohr, so erhält man

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-r}.$$

(Die Ordinatenkala in Fig. 1 ist mit dem Vorfaktor 2.0 angegeben).

Das Quadrat dieser Funktion ist die "Verteilungsfunktion" der Elektronenorte auf dem Radius $0 = r < \infty$. Wir erhalten für den mittleren Abstand $\langle r \rangle$ von Proton-Elektron die folgende Vorschrift:

$$\langle r \rangle = \int_{r=0}^{r=\infty} r \cdot \psi^2 dV$$

dV ist das Volumenelement. Für radiale Funktionen ist es gleich einer Kugelschale der Dicke dr : $dV = 4\pi r^2 dr$ also

$$\langle r \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{r=0}^{r=\infty} 4\pi r^2 \cdot r \cdot e^{-2r} dr = 4 \cdot \frac{3!}{2^4} = \frac{3}{2} \text{ bohr } \textit{q.e.d.}$$

Der mittlere Abstand wird somit exakt $\langle r \rangle_{\psi_{1s}} = R = 1.5 a_0$.

Gemäss dem 2. und 3. Bildschirm in *KIMBR* drücken wir jetzt die kinetische Energie T und die potentielle Energie V des 1s-Zustands mit diesem mittleren Radius aus. Dazu dient eine Dimensions-Überlegung mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung:

$$(1) \quad E\psi = \nabla^2\psi + V\psi$$

wobei

$$\nabla^2 = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right]$$

Wir dividieren durch ψ :

$$E = \frac{1}{\psi} \nabla^2\psi + V = T + V$$

$$E_{kin} \quad E_{pot}$$

$$\propto l^{-2} \quad \propto l^{-1}$$

Im Nenner von E_{kin} stehen Längskoordinate x, y, z im Quadrat. Die Dimension von ψ hebt sich in der zweiten Gleichung weg, weshalb $T \propto l^{-2}$. V ist ausschliesslich Coulomb-Energie, die aus dem Integral der Coulomb-Kraft über den Weg

$$- \int_{r=r}^{r=\infty} \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{r}$$

entsteht, also $\propto l^{-1}$.

Der Abstand r von Proton-Elektron ist der einzige Längenparameter des radialen H-Atom Problems. Somit können wir den Ansatz machen:

$$E = E(r) = \frac{a}{r^2} - \frac{b}{r}$$

Wir suchen den Wert von r , für welchen E ein Minimum wird; denn jedes ungestörte System der Natur wird im Laufe der Zeit einen Zustand

minimaler Energie annehmen (**thermodynamische Stabilität**).

Wir suchen das Minimum durch Nullsetzen der ersten Ableitung:

$$\frac{dE}{dr} = -\frac{2a}{r^3} + \frac{b}{r^2} \rightarrow 0 \rightarrow r = \frac{2a}{b}$$

$$(2) \quad E_{\min} = \frac{ab^2}{4a^2} - \frac{b^2}{2a} = \frac{b^2}{4a} - \frac{b^2}{2a} = -\frac{b^2}{4a}$$

In Fig.1 und 2 ist $E_{1s} = -0.500$ angegeben. Mit obiger Bestimmung von $\langle r \rangle$ wird

$$\langle r \rangle_{1s} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\hbar^2}{me^2} = \frac{3}{2} \text{ Bohr} = \text{atomare Längeneinheit}$$

$$E_{1s} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{me^4}{\hbar^2} = -\frac{1}{2} \text{ Hartree} = \text{atomare Energieeinheit}$$

Zu den physikalischen Einheiten in der Mikrophysik: (1986)

| | |
|------------------------------|---|
| Elektronen(ruh)masse | $m = 9.1093897 \text{ E-31 [kg]}$ |
| Elementarladung | $e = 1.60217733\text{E-19 [C]}$ |
| Lichtgeschwindigkeit | $c = 2.99792458\text{E+ 8 [m s}^{-1}\text{]}$ |
| Planck'sches Wirkungsquantum | $h = 6.6260755 \text{ E-34 [Js]}$ |
| | $\hbar = h/2\pi$ |

Coulomb Gesetz:
$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

wobei q_1 und q_2 die wechselwirkenden Ladungen im Vakuum. Die elektrischen Ladungen in diesem Text sind immer $-e$ oder Vielfache von $+e$. Wir lassen die Konstante $1/4\pi\epsilon_0$ immer weg, implizieren also ihre Quadratwurzel als Bestandteil von e .

Mit diesen Einheiten geschrieben, wird die Schrödingergleichung

$$(1) \quad E\psi = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi \quad (\text{für eine Dimension})$$

Atomare Einheiten a.u. oder au

Es ist zur Vereinfachung des Gleichungsbildes üblich, in der Mikrophysik die folgenden Einheiten zu verwenden:

| | |
|--|-----------------|
| $m = 1 \text{ au}$ | Elektronenmasse |
| $e \cdot \sqrt{1/4\pi\epsilon_0} = 1 \text{ au}$ | Ladungseinheit |
| $\hbar = 1 \text{ au}$ | Wirkungseinheit |

Damit werden die davon abgeleiteten Einheiten:

Atomare Längeneinheit: $\hbar^2/me^2 = 1 \text{ au} = 1 \text{ Bohr} = 52.9177249 \text{ pm}$

Atomare Energieeinheit: $me^4/\hbar^2 = 1 \text{ au} = 1 \text{ Hartree} = 27.211395 \text{ eV}$
 $= 2 \text{ Rydberg}$

Mit diesen beiden Werten können wir Zahlen für a und b gewinnen:

$$\begin{cases} -\frac{b^2}{4a} = -\frac{1}{2} \\ \frac{2a}{b} = \frac{3}{2} \end{cases} \quad \begin{cases} b^2 = 2a & b^2 = \frac{3b}{2} & b = \frac{3}{2} \\ a = \frac{3b}{4} & a = \frac{9}{8} \end{cases}$$

Schliesslich erhält man mit $\langle r \rangle_{\psi_{1s}} = R$ die gesuchten Ausdrücke:

$$T = \frac{9}{8R^2} \left[\frac{me^4}{\hbar^2} \right] \quad V = -\frac{3Ze^2}{2R} \left[\frac{me^2}{\hbar^2} \right] \quad \text{und}$$

$$(K) \quad E = \frac{9}{8R^2} - \frac{3Z}{2R} \quad \text{in atomaren Einheiten}$$

Bisher haben wir keine weitere Näherung eingeführt (die übliche Annahme, dass man die Bewegung des langsamen Protons (eines Atomkerns) gegenüber jener des Elektrons vernachlässigen könne, steckt schon im quantenchemischen Resultat. Sie liesse sich hier wie dort leicht aufgeben durch Einführung der sog. *reduzierten Masse*. Bei grösseren Verbänden ist das schwieriger. Die Annahme ist eine Formulierung des *Born-Oppenheimer* Prinzips).

Wir haben nun einige Transformationen der exakten Lösung des H-Atom 1s-Zustands ausgeführt. Dabei sind sehr einfache Ausdrücke der kinetischen und potentiellen Energie anhand der Mittelwertsgrösse $R_{1s} = 1.5$ bohr entstanden. Diese lassen sich sofort exakt auf alle Atomionen im 1s-Zustand und $Z > 1$ verallgemeinern:

$$R = \frac{3}{2Z} \quad \text{und} \quad E_{1s} = -\frac{1}{2} \cdot Z^2$$

Jetzt führen wir den Ansatz von *George Kimball* ein, möchten uns aber vorher, wenigstens im Kleintext, über die Motive zur Verwendung von Modellen einige Gedanken machen. Man wird sonst dem Erfinder nicht gerecht. George Kimball ist Mitautor des berühmten Lehrbuchs *Eyring, Walter and Kimball: Quantum Chemistry*, Wiley, New York, 1944 (von dem wir älteren alles gelernt haben!). Er war Professor für (Physikalische) Chemie an der Columbia University, New York, und ist 1964 viel zu jung gestorben. Deshalb fehlt eine grössere zusammenfassende Darstellung seiner Ideen zu diesem Modell und der Arbeit seiner fünf Doktoranden. Wenn wir im folgenden gelegentlich von "*George*" reden, so impliziert das weder Duz-Freundschaft noch mangelnden Respekt. Schliesslich wurde ja auch Präsident Bush in der Presse so genannt!

Zum Nutzen von Modellen (1. Teil): Kimball hat sich beim Anblick der exakten Gleichung (K) überlegt, ob man eine so einfache Form nicht auf Gleichgewichtszustände komplexerer Systeme als das H-Atom, also auf höhere Atome, Moleküle und feste Gitterverbände übertragen könnte. Wenn es gelänge, die Elektronenzustände in Molekülen durch kugelförmige Aufenthaltsräume genügend gut anzunähern und dabei die eben gegebenen Ausdrücke zu verwenden, so könnte diese stark vereinfachte "Quantenchemie" tatsächlich zum täglich benützten Werkzeug des Chemikers werden. Das war anfangs der fünfziger Jahre, wo die Leistung der Computer noch weit davon entfernt war, chemische Verbände "ab initio" quantenmechanisch berechnen zu können. Heute ist das ganz anders geworden: Es gibt "Workstations", die man auf den Arbeitstisch stellen kann, welche etwa eine Million mal leistungsfähiger und 1000 mal billiger sind, als es der grösste Computer 1952 war. Sie sind in der Lage, in wenigen Stunden grössere Moleküle mit vollausgebauten quantenchemischen Methoden zu berechnen (z.B. mit dem Paket GAUSSIAN-92, das für viele moderne Fragestellungen in der chemischen Forschung nicht mehr wegzudenken ist und *sehr genaue Resultate* liefert!).

In Hinblick auf diesen Sachverhalt kann man sich fragen, ob die Beschäftigung mit einem einfachen Modell von beschränkter (aber für viele Fragen ausreichenden) Genauigkeit noch sinnvoll ist. Wenn man das ursprüngliche Ziel von Kimball betrachtet, so gibt es zwei Bemerkungen: Erstens ist heute trotz der Existenz leistungsstarker, preiswerter Workstations die quantenchemische Rechnung noch bei den wenigsten professionellen Chemikern täglich benütztes Werkzeug. Zweitens sind die ausgebauten Quantenchemie-Programme weder trivial zu bedienen noch bieten die Resultate direkt einsehbare chemische Erkenntnisse an. Solche werden meist erst dadurch gewonnen, dass man das produzierte Zahlenmaterial auf einige einfache Zusammenhänge hin reduziert, also vereinfacht. Dies ist recht arbeitsintensiv und verlangt eine grosse Erfahrung, damit sich nicht Fehler einschleichen. Nach den verschiedenen Stufen der Vereinfachung ist man dann etwa dort angelangt, wo ein primitives Modell mit viel weniger Aufwand die gleiche Einsicht direkt hätte vermitteln können! Dazu kommt, dass viele Kollegen, welche Quantenchemie-Programme routinemässig einsetzen, diese wie eine "black box" verwenden, ohne die "Innereien" gründlich zu verstehen.

Damit sind wir bei den Unterrichtsmotiven angelangt. Im **Unterricht** möchte man doch wohl lieber ein gewisses Verständnis der Zusammenhänge an einfachen Modellen als rigorose Genauigkeit mit einer undurchschaubaren blackbox erreichen. Wir benützen bei der täglichen Arbeit in der Chemie ja ohnehin eine Unzahl von Näherungsvorstellungen und grob definierten Begriffen, um unsere Intuition und unser Gedächtnis zu unterstützen. Chemisch fruchtbare Modelle müssten etwa auf diese Argumentebene passen und Antworten auf viele Fragen in wenigen Minuten als Orientierungshilfe bereitstellen können.

Dieser Anspruch ist natürlich völlig verschieden von jenem der quantenchemischen Forscher, welche ihre Methoden immer weiter entwickeln, um die Eigenschaften chemischer Verbände mit der Quantenchemie so genau zu berechnen, dass die Präzision experimenteller, vor allem spektroskopischer Befunde, erreicht wird. Dies ist bei kleinen Molekülen bereits gelungen, bei solchen aus einigen dutzend (leichten) Atomen mit ausreichender Näherung. Viele Kollegen aus der Zunft quantenchemischer Theoretiker verstehen und kennen heute leider die akuten aber viel primitiveren Bedürfnisse z.B. des synthetisch arbeitenden Chemikers nach Orientierungshilfen nicht mehr. Dies erklärt ihre Arroganz, mit der sie "primitive Modelle" verdammen. Dagegen müsste man anführen, dass die viel toleranteren Physiker das bereits 1926 endgültig als falsch erkannte Atom-Modell von Niels Bohr (1912) immer noch lehren und damit ganzen Generationen von zukünftigen Politikern (usw.) eine völlig falsche Idee vom Mikrokosmos und seinen Wundern beibringen (sie vermitteln immer noch ein fast völlig in der klassischen Physik verankertes Weltbild, siehe Heinz Werner Preuss, *Atome und Moleküle als Bausteine der Materie*, Salle + Sauerländer, 1982, der das kritisiert)! Im Vergleich zum Bohr-Modell ist das, was wir hier behandeln, auf einem hehren Podest!

In diese Reihe "primitiver" Modelle passt das *K(imball)-Modell*, das wir jetzt einführen, neben

anderen "quantenchemischen Karrikaturen", etwa *HMO*- (in \ATOM_MOL) und *EHT-Modell* (EHT = Extended Hückel "Theory", Kontakt: Prof. G. Calzaferri, Institut für physikalische Chemie, Universität Bern, Freiestr.3, 3012 Bern, für sein PC-EHT-Programm).

Wir zeigen zuerst, dass der Ausdruck (K) ein H-Atom im

Kräftegleichgewicht (mechanische Stabilität)

darstellt. Dann leiten wir den Ausdruck für V modellbezogen her:

Im mechanischen Gleichgewicht ist ein System gegen Verschiebungen aus der Gleichgewichtslage stabil, d.h. die Verschiebung mobilisiert Rückstellkräfte, welche das Gleichgewicht nach Entfernen der Verschiebungsursache wieder herstellen (Prinzip von d'Alembert). Im Gleichgewicht verschwinden alle Kräfte und Momente. Aus (K) werden durch Bildung der ersten Ableitung nach r zwei Kräfte gewonnen:

$$\frac{dE}{dr} = -\frac{9}{4r^3} \cdot \frac{\vec{r}}{r} + \frac{3}{2r^2} \cdot \frac{\vec{r}}{r}$$

Die Ableitung misst die Energieänderung bei einer kleinen Verschiebung des Gleichgewichtsradius R um $+dr$. Die kinetische Energie antwortet mit einer Verkleinerung, Stabilisierung, die potentielle Energie mit einer Vergrößerung, Destabilisierung der Gesamtenergie E . Im Gleichgewicht sind diese Kräfte einander entgegengesetzt gleich, d.h.

$$\frac{9}{4r^3} = \frac{3}{2r^2} \quad \text{woraus}$$

$$\frac{9}{4r} = \frac{3}{2} \quad \text{oder} \quad R = \frac{3}{2} \text{ bohr} \quad R \text{ gilt im Gleichgewicht}$$

Das wissen wir eigentlich schon; denn auf S.4 ist R doch so bestimmt worden, dass E zu einem Minimum wird. Neu ist jedoch die Form der Rückstellkräfte: Die Coulomb-Energie treibt r wieder zum Gleichgewichts- R zurück, während die Ableitung der kinetischen Energie den "inneren Druck" des sich bewegenden Elektrons "misst", der sich entspannen möchte, es aber wegen der Coulomb-Anziehung nicht tun kann. Dass sich die mechanische Stabilität des H-Atoms auf dieses Kräftegleichgewicht stützt, war aus der *klassischen Mechanik* nicht vorhersehbar. Sie wird auch aus dem Bohr-Modell des H-Atoms nicht ersichtlich. Bei diesem wird das mechanische Gleichgewicht aus der, mindestens für s-Zustände falschen, Äquivalenz von Zentripetalkraft einer Drehbewegung und Coulomb-Kraft hergeleitet.

Wir wissen, dass $\langle r \rangle_{\psi_{1s}} = R$ der Mittelwert über die r -Koordinate der radialen "Elektronenverteilung" gemäss dem Quadrat der unbegrenzten 1s-Wellenfunktion, Fig.1, ist. Gemäss Bildern 2 und 3 in *KIMBR* versuchen wir jetzt, mit *Kimball* herauszufinden, was geschieht, wenn wir zum Zwecke vereinfachter Bestimmung der Coulomb-Energie die Elektronenladung auf eine Kugel dieses Radius

$\langle r \rangle_{\psi_{1s}} = R$ einschränken und sie *gleichmässig* damit füllen, also *ein* Elektron (eine Punktpartikel!) als negative elektrische Raumladung auf eine Kugel des Volumens $4\pi/3 \cdot R^3$ verteilen mit einer *Ladungsdichte* von $-3e/(4\pi R^3)$. Wie gross ist die potentielle Energie, wenn ein Proton aus $r = \infty$ bis an diese Kugeloberfläche herankommt und dann in das Innere eindringt, bis sie das Zentrum erreicht? Dort ist sie an einem kräftefreien Punkt, da sich zu jeder radial wirkenden Kraft auf Grund der Kugelsymmetrie eine gleichgrosse entgegengesetzte finden lässt (Prinzip von Gauss). *KIMBR* zeigt den Potentialverlauf, den wir jetzt bestimmen wollen. Die Coulomb-Energie setzt sich aus zwei Teilen zusammen, wie schon angedeutet (schauen Sie sich jetzt *KIMBR*, 2. und 3. Bildschirm nochmals an):

1. Teil bis Kugeloberfläche
$$-\int_{r=R}^{r=\infty} \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{R} = -\frac{1}{R} \text{ a.u.}$$

2. Teil bis Kugelzentrum
$$-\int_{r=0}^{r=R} \left[\frac{4\pi r^3}{3} \cdot e \right] \cdot \frac{e}{r^2} dr$$

$$= -\int_{r=0}^{r=R} \frac{e^2 \cdot r \cdot dr}{R^3} = -\frac{e^2}{2R} = -\frac{1}{2R} \text{ a.u.}$$

Summe beider Teile
$$V = -\frac{3e^2}{2R} = -\frac{3}{2R} \text{ a.u.}$$

Dieser Wert ist aber gleich gross wie in Gleichung (K), welche aus dem wellenmechanischen H-Atom hergeleitet wurde. Die nach der klassischen Elektrostatik berechnete Coulomb-Energie eines Protons mit der ausgedehnten (nicht selbst-wechselwirkenden) Ladungswolke innerhalb des *Mittelwertsradius* ergibt somit den korrekten Wert der potentiellen Energie, *ein Punkt für George!*

Wir wollen den 2. Teil des Integrals oben nur bis zu einem Radius $r < R$ führen, also die Rechnung jetzt auf eine *nichtkonzentrische Lage* des Protons erweitern:

2. Teil bis Radius r
$$-\int_{r=r}^{r=R} \frac{r \cdot dr}{R^3} = -\frac{1}{2R} + \frac{r^2}{2R^3} \text{ a.u.}$$

Summe mit äusserem Teil
$$V_r = -\frac{1}{R} \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{r^2}{R^2} \right] \text{ a.u.}$$

Natürlich ist ein exzentrisches Proton nicht im mechanischen Gleichgewicht. Es erfährt durch die innerhalb des Radius r liegende Teilladung eine anziehende Kraft, die es zum Zentrum hin zwingt, wenn das nicht durch eine Gegenkraft verhindert wird....und diese führen wir jetzt ein: Wir stecken ein zweites Proton in die gleiche

1s-Elektronen-Ladungskugel. Die beiden Protonen stoßen einander mit einer potentiellen Energie vom Betrag $+e^2/d$ ab, wenn $d = 2r$, r der Abstand jedes Protons von der Mitte der Ladungskugel:

Das H_2^+ -Molekülion nach Kimball:

Die Energie dieses Dreiteilchen-Systems wird nun durch Zusammensetzen der früheren Ausdrücke wie folgt erhalten:

$$\text{Energie von } H_2^+ \quad E = \frac{9}{8R^2} + \frac{1}{2r} - \frac{2}{R} \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right]$$

$$\text{Minimum mit zwei Variablen !} \quad \frac{\partial E}{\partial r} = -\frac{1}{2r^2} + \frac{2r}{R^3}$$

$$\frac{\partial E}{\partial R} = -\frac{9}{4R^3} + \frac{3}{R^2} - \frac{3r^2}{R^4}$$

$$\text{Nullsetzen der r-Ableitung:} \quad r = \frac{R}{4^{1/3}}$$

Einsetzen von r in R-Ableitung und

$$\text{Nullsetzen derselben:} \quad R = \frac{3}{4} \cdot \frac{4^{2/3}}{(4^{2/3} - 1)} = 1.243472 \text{ bohr}$$

$$r = 0.783338 \text{ bohr}$$

Wir haben vorausgesetzt, dass die beiden Protonen auf einem Durchmesser einander gleichweit vom Zentrum gegenüber sitzen. Dies hätten wir auch vom Modell finden lassen können, sehen aber bei Betrachtung der Symmetrie des Problems leicht ein, dass dies die einzige stabile Position der beiden Protonen ist.

Wir finden eine ganze Reihe interessanter Zahlen:

- Die beiden Protonen befinden sich innerhalb der 1s-Ladungskugel mit $R = 1.2435.. \text{ bohr}$. Dieser Wert ist *kleiner* als jener des H-Atoms. Die "Wolke" ist von $R = 1.5$ auf $1.24.. \text{ bohr}$ geschrumpft, weil sich das Elektron jetzt im anziehenden Feld zweier Protonen bewegt.
- Der Protonenabstand wird $2r = 1.5667.. \text{ bohr} = 0.829 \text{ \AA}$
- Die Gesamtenergie beträgt $E = -0.72758.. [a.u.]$, die kinetische Energie $T = 0.72758..$ und die potentielle Energie $V = -1.455158.. [a.u.]$. Es fällt auf, dass $E = -T$ und $V/T = -2.00000..$ Diesen Zusammenhang, dass der Absolutwert der potentiellen Energie eines Gleichgewichtszustands gerade das Doppelte der kinetischen Energie ist, heisst *Virialtheorem*. Dieses kann man herleiten. Es ist auch schon in der Gleichung (2) oben enthalten. Es gilt in der ganzen Chemie, und beweist, dass Atome, Moleküle, Festkörper.. durch die elektrostatische, die Coulomb-Kraft, zusammenhalten. Deren Wirkung muss aber

im Mikrokosmos mit der Quantenmechanik beschrieben werden. Im K-Modell kommt das in der "nichtklassischen" kinetischen Energie $9/8R^2$ zum Ausdruck, an der wir nichts approximiert haben!

Sind Sie sich im klaren, dass Sie soeben mit dem Taschenrechner in wenigen Minuten das einfachste Molekül(ion) "berechnet" haben? ein *zweiter Punkt für George!* Da man H_2^+ experimentell leicht durch elektrische Entladungen in Wasserstoffgas herstellen kann, sind seine Eigenschaften gut bekannt. Wir vergleichen die experimentellen mit den berechneten Daten:

| Eigenschaft von H_2^+ | Experiment | K-Modell |
|-------------------------|------------|----------|
| Gesamtenergie [a.u.] | -0.602625 | -0.72758 |
| Bindungsenergie [a.u.] | 0.102625 | 0.22758 |
| Bindungsabstand Å | 1.058 | 0.829 |

In quantitativer Hinsicht sieht das nicht besonders gut aus. Die Bindungsenergie gilt für den Vorgang $H + H^+ \rightarrow H_2^+$, entspricht also der Differenz $|E(H_2^+) - E(H)| = 0.72758 - 0.5 = 0.22758$, und ist mehr als zweimal zu gross. Dementsprechend ist der Bindungsabstand um 28% zu klein, ein *Minus-Punkt für George!* Die Gültigkeit des Virialtheorems und der mechanischen Stabilität (die wir durch Bildung und Nullsetzen der ersten Ableitungen von E nach R und r erzwungen haben) ist zwar notwendig aber kein Garant für die Qualität der Resultate. Bemerkenswert: Dieses Ergebnis am einfachsten molekularen Verband ist das schlechteste aller K-Modell-Rechnungen!

Das He-Atom nach Kimball:

Wir kehren das Problem um und versuchen jetzt, das Drei-Teilchen Problem He-Atom, mit einem He^{+2} -Kern und *zwei* Elektronen zu lösen. Nach Ausführung des Programms `\ATOM_MOL\HFHELIUM` wissen wir, dass die nun zu berechnende *Elektronenwechselwirkung* für die Quantenchemie eine besonders harte Nuss war. Sie ist es im K-Modell vordergründig nicht, bei höherer Anforderung an die Resultate aber auch.

Wir rechnen die elektrostatische Energie der beiden in der gleichen Kugelwolke überlagerten Elektronen nach Kimball wie folgt aus: Einer 1s-Elektronenwolke mit Radius R addieren wir kugelschalenweise die Ladung eines zweiten Elektrons. Die potentielle Energie einer infinitesimalen Kugelschale mit der Ladungsdichte ρ und der Ladung $4\pi r^2 \rho dr$ ist am Ort r in der Ladungswolke:

$$dV = -\frac{e}{R} \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right] \cdot 4\pi r^2 \rho dr \quad (> 0)$$

wobei
$$\rho = -\frac{e}{4\pi R^3/3} = -\frac{3e}{4\pi R^3} \text{ und } 4\pi\rho = -\frac{3}{R^3} \text{ a.u.}$$

Wir integrieren und erhalten:

$$V = \frac{3}{R^4} \int_{r=0}^{r=R} \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right) r^2 dr = \frac{3}{R^4} \left[\frac{3}{2} \int_{r=0}^{r=R} r^2 dr - \frac{1}{2R^2} \int_{r=0}^{r=R} r^4 dr \right]$$

$$= \frac{3}{R^4} \left[\frac{3}{2} \cdot \frac{R^3}{3} - \frac{1}{2R^2} \frac{R^5}{5} \right] = \frac{6}{5R} \text{ [a.u.]}$$

Nun setzen wir das He-Problem wieder aus unseren Bausteinen in Gl.(K) zusammen unter Berücksichtigung, dass zwei Elektronen vorliegen und für Helium $Z = 2$:

$$E_{He} = 2 \cdot \frac{9}{8R^2} - 2 \cdot \frac{3Z}{2R} + \frac{6}{5R} = \frac{9}{4R^2} - \frac{3 \cdot (Z - 0.4)}{R}$$

Wir bilden wieder die erste Ableitung und setzen diese = Null, um das Gleichgewicht zu bestimmen:

$$\frac{dE}{dR} = -\frac{9}{2R^3} + \frac{3 \cdot (Z - 0.4)}{R^2} \Rightarrow R_{He} = \frac{3}{2 \cdot (Z - 0.4)}$$

$$E_{He} = -(Z - 0.4)^2$$

ein weiterer Punkt für George! Es ist ein stabiles He-Atom entstanden. Die Qualität der Rechnung gewinnen wir wieder durch Vergleich mit dem Experiment:

| He und He-ähnliche Ionen | Experiment a.u. | K-Modell a.u. | K'-Modell a.u. |
|--------------------------|-----------------|---------------|----------------|
| H^- | - 0.529 | - 0.36 | - 0.49 |
| He | - 2.903 | - 2.56 | - 2.89 |
| Li^+ | - 7.2796 | - 6.76 | - 7.29 |
| Be^{2+} | - 13.656 | - 12.96 | - 13.69 |
| ... | ... | ... | ... |
| Ar^{16+} | -314.089 | -309.76 | -313.29 |

Die Formel ergibt für die He-(Ionen-)Energie $|(Z-0.4)^2|$, während die H-(Ionen) $|Z^2/2|$ zeigten. Der Faktor 2 kommt vom zweiten Elektron her. Interessanter ist der Subtrahend -0.4, welcher die Kernladung um 0.4 positive Ladungseinheiten vermindert. Beim Nachschauen in der Formel oben sieht man, dass diese Grösse von der Elektronenwechselwirkung herrührt: $3 \cdot 0.4 = 1.2 = 6/5$. Die Elektronenabstossung wirkt sich somit auf die Gesamtenergie so aus, wie wenn jedes Elektron das andere um 0.4 Ladungen der Kernladung *abschirmen* würde. Man nennt deshalb diesen negativen Summanden *Abschirmkonstante* σ . Experimentell findet man den erheblich kleineren Betrag: $\sigma_{1s} = 0.3$ (Slater, s.u.). Die vierte Kolonne der Tabelle wurde mit $\sigma = 0.3$ ausgerechnet. Die Werte stimmen fast perfekt mit den experimentellen Daten überein, während dies für das Kimball σ lange nicht so gut zutrifft, besonders bei kleinem Z .

Die Näherung der übereinandergelagerten Elektronenkugeln gleicher und konstanter Dichte ist also nicht sehr gut. Man kann leicht einsehen, dass der erhaltene Beitrag von $6/5R$ zur potentiellen Energie sicher zu gross ist. In der ganzen Kimball-Kugel ist an jedem Ort die Wahrscheinlichkeit genau gleichgross, Elektron "1" und gleichzeitig Elektron "2" anzutreffen. Das Elektron der Quantenmechanik ist keine "verschmierte Wolke" sondern ein sehr kleiner geladener Massenpunkt, der sich im Atom mit einigen Prozenten der Lichtgeschwindigkeit bewegt. Es ist der kleinste Massenpunkt mit $r = 10^{-18}$ cm, den man ausgemessen hat (Hofstadter, Stanford Linear Accelerator). Weil sich die Elektronen gegenseitig abstossen, werden sie sich immer möglichst weit weg voneinander aber gleichzeitig möglichst nahe dem positiven Kern aufhalten. Ihre Bewegungen sind also *korreliert*. Wenn man grob annimmt, dass sich Elektron "1" bevorzugt in der entgegengesetzten Halbkugel aufhält wie Elektron "2", so erhält man gerade $\sigma = 0.3$. Wir wollen diese *erste Korrektur* an den Annahmen Kimball's anbringen und das korrigierte Modell *K'-Modell* taufen.

Der einzige Fall der obigen Tabelle, wo auch das K'-Modell versagt, ist das Hydrid-Ion H^- , das in der Gasphase, in Kristallgittern, Komplexen und polaren, aprotischen Lösungsmitteln nachgewiesen wird. In der 4. Kolonne wird es als nicht stabil vorausgesagt; denn wir müssen von -0.49 noch -0.5 , die Energie eines H-Atoms, subtrahieren und erhalten dann $+0.01$ a.u., also eine *positive Energie*, einen nicht gebundenen Zustand. Das H-Atom hat aber eine gemessene Elektronenaffinität von 0.0275 also $E = -0.5275$ au für H^- . Wir wollen George diesen kleinen Fehler nicht anrechnen, weil sogar die "Hartree-Fock"-Grenze der Quantenchemie das gleiche Ergebnis, -0.4879 au, ergibt (C.J.Roothaan et al. Rev.Mod.Phys. **32**(1960)186; W.A.Goddard III, J.Chem.Phys. **48**(1968)1008).

Nun sind wir vorbereitet für

Das Wasserstoff-Molekül

$Z = 1$, aber zwei Protonen, wie in H_2^+ , und zwei Elektronen, wie in He.

$$E_{H_2} = 2 \cdot \frac{9}{8R^2} + \frac{6}{5R} + \frac{1}{2r} - \frac{2 \cdot 2}{R} \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right]$$

Die partielle Ableitung nach r und Nullsetzen ergibt $r = R/2$. Dieses eingesetzt in die partielle Ableitung nach R und Nullsetzen derselben schliesslich $R = 1.5/1.1 = 1.3636..[a.u.]$ und $E_{H_2} = -1.1^2 = -1.21 [a.u.]$.

| Eigenschaft von H_2 | Experiment | K-Modell |
|------------------------|------------|----------|
| Gesamtenergie [a.u.] | -1.17447 | -1.21 |
| Bindungsenergie [a.u.] | 0.17447 | 0.21 |
| Bindungsabstand Å | 0.7414 | 0.7216 |

Ein Punkt für George, dass man in diesem Fall sogar ohne Taschenrechner ein Molekül berechnen kann, an dem 1927 W. Heitler und F. London etwa ein halbes Jahr lang rechneten und ohne die Hilfe von Y. Sugiura, der ihnen ein schwieriges Integral auswertete, wohl noch länger gehabt hätten. Ihre Resultate waren $E_{\text{H}_2} = -1.1148$ a.u.; $d_{\text{H}_2} = 0.869$ Å, also schlechter als das K-Modell! Freilich wäre es jetzt Blasphemie, sich darauf etwas einzubilden: Heitler & London haben zum erstenmal in der Menschheitsgeschichte eine, noch unvollkommene aber zur Verallgemeinerung fähige, *Erklärung der kovalenten Atombindung* gegeben, die vor 1926, der Erfindung der Quantenmechanik, ganz unmöglich war. Dafür gebührt ihnen grösste und bleibende Anerkennung.

- An diesem Beispiel können wir zwei Arten von Kräftegleichgewichten überprüfen. Das erste haben wir bei der Minimalisierung der Gesamtenergie schon verwendet: Die Entweichungskraft, welche sich in der Ableitung der kinetischen Energie der Elektronen nach dem Radius manifestiert, und die rücktreibende Kraft der Anziehung der beiden Protonen mit beiden Elektronen. Dies entspricht der impliziten Lösung der Schrödingergleichung. Das zweite Gleichgewicht ist anschaulicher: Die elektrostatische Abstossungskraft zwischen den beiden Protonen muss durch die Anziehung jedes Protons gegen die Mitte der negativen Ladungskugel kompensiert werden. Das *Hellmann-Feynman Theorem* fordert die Existenz des Gleichgewichts dieser beiden Kräfte. Wir wollen es für das K-Modell des H_2 zeigen und anschliessend verallgemeinern:

$$\frac{e^2}{R^2} - \frac{e}{(R/2)^2} \cdot 2e \cdot \frac{(R/2)^3}{R^3} = \frac{e^2}{R^2} - \frac{e^2}{R^2} = 0$$

Der positive Term entspricht der Abstossung je eines der beiden Protonen durch das andere im Abstand R , der negative der Anziehung eines Protons durch die im Zentrum lokalisierte, innerhalb von $R/2$ liegenden Ladung, welche gleich $-2e \cdot \text{Kugelvolumen innerhalb } R/2 / \text{Gesamtkugelvolumen}$ ist.

- Die Verallgemeinerung des Hellmann-Feynman(HF-)-Theorems bedeutet, dass auch in vielatomigen Verbänden (inkl. Kristallgitter) jeder Atomkern in seiner Gleichgewichtslage dadurch stabilisiert wird, dass die Abstossungskraft, die er *durch alle anderen Kerne* erfährt, exakt kompensiert wird durch die Anziehung, die *alle Elektronen* auf ihn ausüben. Wir haben *alle* betont, weil dies die Crux für die Anwendung dieses Theorems bedeutet. Die Kerne sind im schwingungslosen Molekülgerüst fest angeordnet (R_e -Struktur, Born-Oppenheimer Approximation). Wenn die Struktur bekannt ist, so kann man Kern-Kern Kräfte also leicht ermitteln, da man Ladung und Abstände kennt. Die Anziehungskraft bedeutet aber, dass man von einem gewählten Kern aus über *alle* Elektroneneigenfunktionen (im Quadrat) und deren Besetzungszahlen bis nach ∞ integriert. Wenn die Eigenfunktionen nur näherungsweise bekannt sind, so sind diese Integrale nicht sehr gut und das

Kräftegleichgewicht kann nicht bewiesen werden. Z.B. ist das Heitler & London'sche H_2 -Molekül weit weg vom Kräftegleichgewicht. Es erfüllt auch das Virialtheorem nicht!

- Im Rahmen des K-Modells ist es jedoch einfach, das HF-Theorem zu befriedigen, da man elektrostatisch nur über Ladungskugeln und Punktladungen zu *summieren* (nicht integrieren) braucht. Alle unsere Rechnungen werden immer mechanisch und thermodynamisch stabile Verbände liefern.
Zur Anschauung noch: Wie gross ist die negative Ladung effektiv, welche ein Proton im H_2 -Molekül an seinem Ort hält? Die Ladung der Kugel innerhalb $R/2$ ist $2 \times (1/8)$ also genau $1/4$ Elektronenladung! Wie viel ist es bei H_2^+ ?

Die in der Tabelle angegebenen experimentellen Werte beziehen sich, wie jene aus dem K-Modell, auf den tiefsten Energiewert des schwingungslosen H_2 -Moleküls. Heute sind diese Grössen aus der vollständigen Quantenchemie auf mehr Dezimalen gesichert, als man messen kann, aber mit etwa 7 signifikanten Stellen in vollständiger Übereinstimmung mit dem Experiment. Es besteht nicht mehr der geringste Zweifel, dass die Quantenmechanik eine "wahre Theorie" der chemischen Bindung, und anderer Phänomene der Mikrophysik ist. Trotzdem ist ihr Einfluss auf die Gewinnung chemischer Erkenntnisse bescheiden geblieben.

Vgl. dazu H. Primas, *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism*, Springer, Heidelberg, 1981, der u.a. ausführt zu welchen Konzepten der Chemie die Quantenmechanik keine Antworten geben kann. Etwas einfacher, und doch tiefschürfend, haben H. Primas & U. Müller-Herold, *Elemente der Quantenchemie*, Teubner, Stuttgart, 1984, dieses Thema mit anderer Zielsetzung wieder aufgegriffen. Dies ist ein sehr wertvolles Buch. Es geht so sorgfältig mit den Begriffen um, dass es nur bis zur detaillierten Erklärung des H_2^+ -Moleküls, dem einfachsten "chemisch gebundenen System" vorstösst - diese Theorie jedoch in einem dichten Feld hervorragender dargestellter Grundlagen einbettet.- Die Autoren kritisieren die qualitative Verwendung des Orbitalbegriffs in der Mittelschule und explizit ein qualitatives "Kimball-Modell" auf Seite 315, zweitunterster Abschnitt, das in den früheren Büchern von H.R. Christen oder in "Chemical Bond Approach", ein in den sechziger Jahren in Californien entstandenes High School Buch, eine wichtige Rolle spielte. Es sei hier betont, dass G. Kimball's quantitatives Modell mit dem Christen'schen "Kimball-Modell" nichts gemeinsam hat.

Verallgemeinertes Wasserstoff-Molekül: HeH^+ , He_2^{2+} und $Z_1Z_2^{(Z_1+Z_2-2)+}$

Da nur $1/4$ Elektronenladung genügt, um zwei Protonen zu binden und der Rest der Ladung zur Elektroneutralität des H_2 -Moleküls dient, vermuten wir, dass das 2-Elektronensystem auch höher geladene Kerne zu binden vermag.

Das Protonierungsprodukt HeH^+ ist bekannt. Es ist die stärkste (einfach geladene) Brønsted-Säure, die selbst CH_4 in der Gasphase mit Leichtigkeit zur Säure CH_5^+ mit fünfbindigem Kohlenstoff protoniert (HeH^+ wird in der Massenspektroskopie zur *chemischen Ionisation* mit Protonierung des Zielmoleküls verwendet). Wir

haben die gleiche K-Formel wie bei H_2 , nur muss für den He-Kern $Z=2$ gesetzt werden. Ausserdem ist natürlich nicht zu erwarten, dass der He-Kern und das Proton gleichweit vom Zentrum der Ladungskugel entfernt sind:

$$H_{HeH^+} = 2 \cdot \frac{9}{8R^2} + \frac{6}{5R} + \frac{2}{r_1+r_2} - \frac{2}{R} \cdot \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r_1^2}{R^2} \right] - \frac{4}{R} \cdot \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r_2^2}{R^2} \right]$$

also eine Funktion mit *drei* Variablen, welche so gewählt werden müssen, dass E minimal wird. Obwohl man diesen Ausdruck leicht differenzieren und die drei partiellen Ableitungen je Null setzen und damit r_1 , r_2 , und R bestimmen kann, wäre es jetzt sinnvoll, das Funktionen-Minimalisierungsprogramm aller Programme unter \CHEMUNT\KIMBALL zu verwenden. Man könnte die Nullstellen der drei Ableitungen auch mit Hilfe des Newton-Raphson Verfahrens aus \CHEMUNT\SOLUCHEM ermitteln, was wir unten zeigen.

Wenn wir aber schon auf eine Taschenrechner-Lösung verzichten, so ist es interessant, gleich alle möglichen, gebundenen 2-Elektronen/2-Kern Probleme zu behandeln, um zu sehen, wie weit stabile Verbindungen zu erwarten sind:

$$E_{Z_1 Z_2^{(Z_1+Z_2-2)^+}} = 2 \cdot \frac{9}{8R^2} + \frac{6}{5R} + \frac{Z_1 \cdot Z_2}{r_1+r_2} - \frac{2 \cdot Z_1}{R} \cdot \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r_1^2}{R^2} \right] - \frac{2 \cdot Z_2}{R} \cdot \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r_2^2}{R^2} \right]$$

Die Menge der Lösungen enthält Kerne mit kontinuierlichen Ladungszahlen $0 < Z < \infty$. Wir wählen zuerst $Z_1 = Z_2$, das verallgemeinerte H_2 -System. Der vollständige Lösungsweg ist ohne weiteres mit Papier und Bleistift zu finden. Wir benötigen dafür jedoch zwei nützliche Programme, siehe nächste Seite: Zunächst suchen wir die geschlossene algebraische Lösung mit Hilfe von *muMATH*, ein Computer-Algebra Programm, das Sie im \CHEMUNT\KIMBALL-Verzeichnis finden.

Die oberste Zeile der folgenden Seite gibt die obige Formel für gleiche Z der beiden Kerne an. Hierauf leitet man nach $P=r$ ab und setzt die Ableitung Null. Man erhält *eine* reelle Nullstelle, die man in P einsetzt. Mit EXPAND(E) wird der gefundene Wert von P in E substituiert $\rightarrow E1$. $E1$ wird jetzt nach R differenziert, die Ableitung Null gesetzt, wodurch man den Gleichgewichts- R Wert bekommt. $E2$ wird erhalten, indem R in $E1$ substituiert und gleichzeitig die Energie der beiden "Wasserstoff-Atome" je mit Kern $+Z$ subtrahiert wird. Dieser Wert ist ja $-Z^2/2$.

Die für diese Aufgabe nun gefundene geschlossene Formel (wieder *ein Punkt für George*) wird in das Programm *MATHCAD* oder *WINMCAD* eingelesen, untere Hälfte der Seite, in einer i-Schleife von $Z=0.2$ bis $Z=2.2$ ausgewertet und graphisch dargestellt. Der Wert bei $Z=1$ entspricht der oben bestimmten Bindungsenergie des H_2 -Moleküls. He_2^{2+} ist gerade noch knapp gebunden, aber mehr als 4 mal weniger stabil als H_2 . Der ganze Kurvenverlauf entspricht sehr gut der *ab initio* Rechnung von J. Dunitz & T-K. Ha (1965). Da das H_2 mit dem K-Modell etwas zu stabil ist, wird auch He_2^{2+} hier gerade noch als gebunden gemeldet. Wenn man die Kurve durch das "richtige" H_2 -Ergebnis führt, ist das He_2^{2+} nicht mehr gebunden. Dies scheint dem experimentellen Befund eher zu entsprechen. Die Energiebilanz der Prozesse wird zusammenfassend auf S. 17 gezeigt.

% Dies ist das verallgemeinerte H2-Problem mit muMATH %

E: $9/(4R^2)+6/(5R)+Z^2/(2P)-(2Z)/R*(3-P^2/R^2)$

? DIF(E,P);

@: $4 Z P/R^3 - Z^2/(2 P^2)$

? SOLVE(@,P);

@: {P == R #E^(4/3 #I #PI) Z^(1/3)/2,
P == R #E^(2/3 #I #PI) Z^(1/3)/2,
P == R Z^(1/3)/2}

? P: R Z^(1/3)/2 \$

? E1: EXPAND(E);

@: $-6 Z/R + 3/2 Z^{(5/3)}/R + 9/4/R^2 + 6/5/R$

? DIF(E1,R);

@: $6 Z/R^2 - 3/2 Z^{(5/3)}/R^2 - 9/4/R^3 - 6/5/R^2$

? SOLVE(@,R);

@: {R == $15/(-4 + 20 Z - 5 Z^{(5/3)})$ }

? R: $15/(-4 + 20 Z - 5 Z^{(5/3)})$ \$

? E2: EXPAND(E1) + Z^2;

@: $-4/25 + 8/5 Z - 3 Z^2 - 2/5 Z^{(5/3)} + 2 Z^{(8/3)} - Z^{(10/3)}/4$

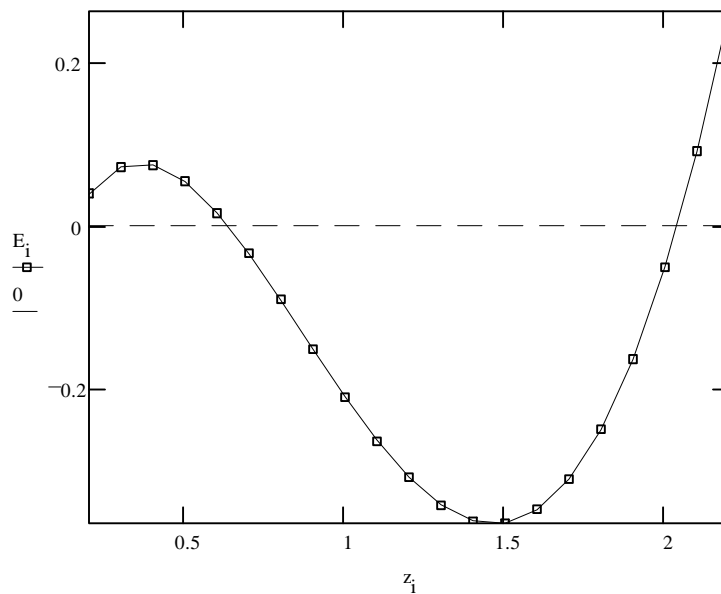
i := 0..20

$z_0 := 0.2$

$z_{i+1} := z_i + 0.1$

$$E_i := -0.16 + 1.6 \cdot z_i - 3 \cdot (z_i)^2 - 0.4 \cdot (z_i)^3 + 2 \cdot (z_i)^{5/3} - 0.25 \cdot (z_i)^{10/3}$$

Verallgemeinertes Wasserstoffmolekül mit $0.2 < Z < 2.2$
Bindungsenergie aufgetragen gegen Z



| E_i | z_i |
|-----------|-------|
| 0.03883 | 0.2 |
| 0.07237 | 0.3 |
| 0.075072 | 0.4 |
| 0.054185 | 0.5 |
| 0.015916 | 0.6 |
| -0.034276 | 0.7 |
| -0.091522 | 0.8 |
| -0.151427 | 0.9 |
| -0.21 | 1 |
| -0.263599 | 1.1 |
| -0.308885 | 1.2 |
| -0.342792 | 1.3 |
| -0.362498 | 1.4 |
| -0.365407 | 1.5 |
| -0.349124 | 1.6 |
| -0.311445 | 1.7 |
| -0.250341 | 1.8 |
| -0.163948 | 1.9 |
| -0.050555 | 2 |
| 0.091405 | 2.1 |
| 0.263361 | 2.2 |

Prozesse für das He_2^{2+} Molekül: Energieangaben in a.u.

| | $He^+ + He^+ \rightarrow HeHe^{2+}$ | $\rightarrow He^{2+} + He$ | |
|------------------|-------------------------------------|----------------------------|--|
| <i>K-Modell</i> | -2.0 - 2.0 | -4.0506 | -2.56 <i>knapp stabil</i> |
| <i>K'-Modell</i> | -2.0 - 2.0 | -4.4631 | -2.89 |

Analog für das HHe^+ Molekül: Energieangaben in a.u.

| | $H + He^+ \rightarrow HHe^+$ | $\rightarrow H^+ + He$ | |
|------------------|------------------------------|------------------------|--|
| <i>K-Modell</i> | -0.5 - 2.0 | -2.9805 | -2.56 <i>stabil</i> |
| <i>K'-Modell</i> | -0.5 - 2.0 | -3.3358 | -2.89 |

Gegenüber $H + He^+$ ist HHe^+ sehr stabil. Für die Protonenübertragung geht es aber um den Energieunterschied nach rechts. Dieser ist nur ca. 0.1 a.u. = 2.7 eV \cong 60 kcal/Mol (wir nehmen zu dieser Schätzung die HHe^+ -Energie vom K, die He-Energie vom K'-Modell, was dem guten H_2 -(K), und dem guten He-(K') Resultat entspricht). Der experimentelle Wert ist nahezu gleich gross. Es ist die kleinste *Protonenaffinität* irgend eines Verbands, weshalb HeH^+ die stärkste Brønsted-Säure ist.

Hier die Pascal-Routinen für HeH^+ und alle ähnlichen Probleme, für welche man die ersten Ableitungen nach den zu bestimmenden Parametern leicht algebraisch zu ermitteln vermag:

```
{FTheH.pas INCLUDE-File in SOLUMAT.PAS}
var z1,z2 : extended;
procedure input;
begin
  n:=3;
  z1:=1.0;
  z2:=2.0;
  symbol[1]:='r1';
  symbol[2]:='r2';
  symbol[3]:='R';
end;
{Der beta[]-Array enthält die 1. Ableitungen nach  $r_1=x[1]$ ,  $r_2=x[2]$  und  $R=x[3]$ ,
deren Nullstellen zu finden sind. Die Gesamtenergie e wird ebenfalls hier
bestimmt, damit alle problemspezifischen Grössen in diesem INCLUDE-File un-
tergebracht sind}

procedure mfunction(x : RealArrayNP; Var beta : RealArrayNP);
begin
  beta[1]:=-z1*z2/sqr(x[1]+x[2])+2*z1*x[1]/x[3]/sqr(x[3]);
  beta[2]:=-z1*z2/sqr(x[1]+x[2])+2*z2*x[2]/x[3]/sqr(x[3]);
  beta[3]:=-3.0/sqr(sqr(x[3]))*(z1*sqr(x[1])+z2*sqr(x[2]));
  beta[3]:=beta[3]+3*(z1+z2)/sqr(x[3])-4.5/x[3]/sqr(x[3])-1.2/sqr(x[3]);
  e:=2.25/sqr(x[3])+1.2/x[3]+z1*z2/(x[1]+x[2]);
  e:=e-z1/x[3]*(3.0-sqr(x[1])/sqr(x[3]));
  e:=e-z2/x[3]*(3.0-sqr(x[2])/sqr(x[3]));
end;
```

Zusatz zu **SOLUMAT.PAS** für Kimball-Rechnungen (mit Editor anbringen):

```

.....
    usrfun(x,n,alpha,beta);
    gotoxy(1,3);
Ändern: writeln('i':5,'          Grösse          Wert          Nullstelle');
        FOR i := 1 TO n DO
Ändern: writeln(i:5,' ',symbol[i]:10,' =',x[i]:10:7,' ',-beta[i]:14);
        writeln;
Neu:    Writeln('          Energie Etot ',e:10:7);
{die nächsten 4 Zeilen sind normalerweise nicht nötig. Hier dienen sie nur
gerade der besseren Illustration der Bestandfähigkeit von HeH+ }
Neu:    writeln('          Kin.Energ. T ',2.25/sqr(x[3]):10:7);
"      writeln('          Kraft H - El ',-2.0*z1*x[1]/x[3]/sqr(x[3]):10:7);
"      writeln('          Kraft He- El ',-2.0*z2*x[2]/x[3]/sqr(x[3]):10:7);
"      writeln('          Kraft H - He ',z1*z2/sqr(x[1]+x[2]):10:7)
        END;
.....

```

Der **Aufruf** ist wie in \SOLUCHEM: **NEWTON FTHEH**↵

Hier sind die **Resultate für die Zusammenfassung** oben:

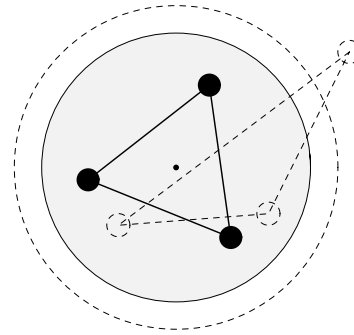
| i | Grösse | Wert(Bohr) | Nullstelle | |
|---|--------------|-----------------|----------------|---|
| 1 | r1 = | 0.6630568 | -0.00000E+0000 | H ⁺ genau doppelt so- weit von Mitte wie He ²⁺ |
| 2 | r2 = | 0.3315284 | -0.00000E+0000 | |
| 3 | R = | 0.8688502 | -3.25261E-0019 | |
| | Energie Etot | -2.9805244 a.u. | Virial- | |
| | Kin.Energ. T | 2.9805244 | prinzip | |
| | Kraft H - El | -2.0218363 | Kräfte- | |
| | Kraft He- El | -2.0218363 | gleich- | |
| | Kraft H - He | 2.0218363 | gewicht | |

H₃⁺, ein dreiatomiger Verband mit zwei Elektronen

Zum Abschluss der Zweielektronen-Probleme wollen wir das H₃⁺-Molekülion berechnen, die zu H₂ konjugate Brønsted-Säure. Dieses Teilchen ist jedem bekannt, der Wasserstoffgas in die Ionenquelle des Massenspektrometers bei relativ hohem Druck (ca. 1e-4 mbar) einströmen lässt. Seine Struktur ist vor kurzem erfolgreich mit der Methode der *Coulomb-Explosion* als gleichseitiges Dreieck bestimmt worden. Man "schießt" dazu ein auf > 6 MeV beschleunigtes H₃⁺ durch eine sehr dünne Graphitfolie, in der es die beiden Elektronen (adiabatisch) verliert. Das geht so rasch, dass die drei nackten Protonen unmittelbar danach noch in der genau gleichen relativen Position wie im Molekül zueinander stehen. Nun beginnt ihre Abstossung frei zu wirken, was zu einer schnellen "Explosion" unter Wahrung der ursprünglichen relativen Lagen führt. Nach einer Laufzeit durch ein feldfreies Rohr ist das Dreieck soweit gedehnt, dass man die Löcher, welche die drei Protonen in eine Detektorfolie schießen, direkt unter dem Mikroskop ausmessen, oder Protonen mit einem Vieldraht-Zählrohr zeit- und orts aufgelöst detektieren kann. Man

sieht derart die Molekülgestalt direkt und kann sie auf die ursprüngliche Dimension zurückrechnen (Z. Vager et al., Weizman Institute of Science, Rehovot, Israel, seit 1986).

Wenn man die drei Protonen an willkürlichen Orten auf einer Ebene durch den Mittelpunkt der Zwei-Elektronen Kimballkugel anordnet und das Modell die Gleichgewichtskonfiguration selbst finden lässt (z.B. mit der Energieminimalisierungsroutine in `\CHEMUNT\KIMBALL` oder mit `FindMinimum[func, x1,y1,x2,y2,x3,y3,R]` aus `MATHEMATICA`), so führt dies vom gestrichelten Start-Dreieck zum gleichseitigen Dreieck um den Kugelmittelpunkt.



Wir nehmen ein gleichseitiges Dreieck an, bei dem der Abstand r der Protonen vom Mittelpunkt und der Kugelradius R die Parameter der Minimalisierung sind:

$$E_{H_3^+} = 2 \cdot \frac{9}{8R^2} + \frac{6}{5R} + 3 \cdot \frac{1}{r\sqrt{3}} - \frac{3 \cdot 2}{R} \cdot \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right]$$

Die Taschenrechner-Lösung ergibt:

Prozesse für das H_3^+ Molekül: Energieangaben in a.u.

| | | | | |
|------------------|---------------|---------------------|-------------------------|---------------|
| | $H^+ + H + H$ | $\rightarrow H_3^+$ | $\rightarrow H_2 + H^+$ | |
| Energie a.u. | -0.5 - 0.5 | -1.66314 | -1.21 | <i>stabil</i> |
| HH-Abstand a.u. | | 1.33144 | 1.3636 | |
| Kugelradius a.u. | | 1.16312 | 1.3636 | |

Das Molekül wird etwas stabiler berechnet als das experimentelle Ergebnis, wie schon H_2^+ und H_2 . Die Struktur stimmt jedoch gut mit dem israelischen Experiment überein - *George bekommt einen Punkt*. Wenn man die drei Protonen beliebig auf einen Durchmesser setzt, so findet `FindMinimum` ein *Nebenminimum*, das *kollineare H_3^+* , bei dem ein Proton in der Kugelmitte sitzt, die beiden anderen je gleichweit rechts und links davon:

Kollineares H_3^+ Molekül: Energieangaben in a.u.

| | | | | |
|------------------|---------------|---------------------|-------------------------|---------------|
| | $H^+ + H + H$ | $\rightarrow H_3^+$ | $\rightarrow H_2 + H^+$ | |
| Energie a.u. | -0.5 - 0.5 | -1.29502 | -1.21 | <i>stabil</i> |
| HH-Abstand a.u. | | 1.12697 | 1.3636 | |
| Kugelradius a.u. | | 1.31811 | 1.3636 | |

Nocheinmal *ein Punkt für George*, weil er die grössere Stabilität des dreieckigen gegenüber dem linearen H_3^+ richtig voraussagt.

Zusammenfassung der ersten Fingerübungen mit George Kimball's Ansatz

Die bisherigen Ausführungen haben es klar gemacht, dass das K-Modell kein eigenständiger, von der Quantenchemie unabhängiger, Ansatz ist. Die kinetische Energie entspricht dem korrekten Wert eines 1s-Zustands. Dieser lässt sich korrekt charakterisieren durch Angabe des mittleren radialen Abstands R des Elektrons vom Proton eines H-Atoms. T wird dadurch $9/8R^2$ und $V = 3Z/2R$ a.u. Kimball führt *zwei Modellannahmen* ein:

1) R wird als Parameter gebraucht, dessen Variation eine Verdichtung oder Dehnung der 1s-Funktion ermöglicht, wie sie zur Beschreibung der wechselwirkenden Teilchen nötig ist. So bekommt man z.B. korrekte Energien aller 1-Elektronensysteme mit beliebigem Z , was jedoch nicht überrascht, da dies in den Lösungen des H-Atom-Problems schon enthalten ist, wenn man statt der Protonladung e einfach Ze schreibt.

2) Die Flexibilität von R kommt erst in nichttrivialer Weise zur Wirkung, wenn man die potentielle Energie einbezieht: Kimball versucht die Lösung der Schrödinger-Gleichung zu umgehen, indem er für V einen *klassischen Ansatz* macht, der komplizierte Integrale über Wellenfunktionen vermeidet: Kugeln mit flexiblem R werden mit homogener Ladungsdichte ρ gefüllt, wobei $(4\pi/3)\rho R^3$ der Ladung von *einem* oder *zwei* Elektronen (maximal) entspricht. Für dieses Gebilde lassen sich mit einfachen Formeln aus der klassischen Elektrostatik alle potentiellen Energieterme angeben: Überlagerung zweier Elektronen(ladungen), zentrale oder exzentrische Lage von positiven Atomkernen, und dazu die triviale Atomkern-Atomkern Wechselwirkung. Für die Ladungsdichte gilt die implizite Zuordnung zu je einem Elektron. Die durch *ein* Elektron erzeugte Ladungsdichte soll keine Wechselwirkung ihrer einzelnen Raumladungselemente besitzen, während diese zum *anderen* Elektron voll zur Geltung kommt.

Mit Hilfe dieser beiden Annahmen, kann man die Beschreibung atomarer Verbände aus einzelnen Termen zusammensetzen, welche nur noch vom Parameter R abhängen. Dieser wird durch Aufsuchen des *Energieminimums* bestimmt. Es entspricht dem *mechanischen und thermodynamischen Gleichgewicht* des behandelten Systems.

Soweit sind dies Rechenübungen in klassischer Elektrostatik mit kugeligen Raumladungswolken, und Stabilität verleihenden nichtklassischen Kräften aus der kinetischen Energie der (des) Elektron(en).

Haben nun diese Übungen irgendetwas mit atomaren und molekularen Verbänden gemeinsam, welche sie näherungsweise zu beschreiben vorgeben ?

Dies können wir anhand der Stichproben sicher noch nicht entscheiden. Die folgenden Bemerkungen führen uns aber weiter:

Man geht nicht fehl, wenn man erwartet, dass so ein Schema für weitere kugelsymmetrische Verbände wohl etwa stimmen könnte, wenn es doch für H-ähnliche Ionen exakt ist. Gesamtenergien, Ionisationsarbeiten und Dimensionen

von He und He-ähnlichen Ionen kommen tatsächlich gut heraus, besonders, wenn man die plausible Korrektur vom K- zum K'-Modell anbringt. Ganz ähnlich gut kommen wir, wie unten gezeigt wird (siehe CNOFHYDR), mit nahezu kugelförmigen 10-Elektronen-Molekülen zurecht und besonders erfolgreich mit Kohlenwasserstoffen, welche praktisch gleich grosse C-C und C-H-Wolken besitzen (siehe ALKOMP und ALKCOR-Programme).

Bei den zylindersymmetrischen H_2^- und H_2^+ -Molekülen ist die numerische Präzision weniger gut oder nicht überzeugend. Wir wissen aus der quantenchemischen Lösung, dass in beiden Molekülen der energetisch tiefste Zustand, neben einer genügenden "Ladungsdichte" ($-e\psi^2 dV$) in der Mitte, zwei starke Spitzen des Wellenfunktionsquadrats je bei den beiden Protonen aufweist. Diesem Geschehen vermag sich weder die einparametrische kinetische Energieform noch die Ladungskugel genügend anzupassen. Ganz im Sinne Kimball's (siehe Lit. am Schluss) könnte man nun versuchen, das bekannte "Ladungsmuster" bei diesen Molekülen mit Hilfe von (zunächst) drei Kugeln besser zu modellieren: Wenn zwei gleiche Teilladungen in zwei kleineren Kugeln mit R_2 um je ein Proton als Zentrum plaziert und der Rest der Ladung in einer diese einbettenden Kugel mit $R_1 \gg R_2$ untergebracht würde, so wäre die zylindrische Gestalt geschaffen. Jetzt wären jedoch vier Parameter durch eine Optimierung zu finden: R_1 , R_2 , d_{HH} und die Grösse der *Teilladung*. Wir reproduzieren das tatsächlich viel "bessere" Resultat für H_2^+ hier nicht, da man für die Rechnung mehrere Parametrisierungen mit bekannten Daten des H_2^+ ausführen muss, die nur gerade für diesen Fall anwendbar sind.

Die Beschreibung ist etwas künstlich und soll nur zeigen, dass sich das Modell anpassen lässt. Der Vorgang ist zwar elementar aber analog zu den Prozeduren des GAUSSIAN-Pakets, bei dem man die schlecht handhabbaren atomaren Teilfunktionen durch Superposition von mehreren Gauss'schen Glockenkurven optimal anpasst. Es gibt jedoch einen sehr wichtigen Unterschied zur Quantenchemie, der uns davor warnt, zum Zwecke besserer numerischer Präzision allzu künstliche Gebilde zu konstruieren: In der Quantenchemie geschehen alle diese raffinierten Funktionsanpassungen unter einem übergeordneten Prinzip, das Entgleisungen zuverlässig verhindert: Das sogenannte *Variationsprinzip*. Dieses steht nur bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung zur Verfügung und bewirkt, dass man aus einer geeigneten Basis von Startfunktionen für die zu findenden Eigenfunktionen wählen darf, ohne befürchten zu müssen, ein Resultat zu bekommen, das einen stabileren Verband ergibt, als der experimentelle Wert. Ein derartiges Prinzip gibt es beim K-Modell nicht, wie bereits das H_2^+ -Problem zeigt: Wir haben ja ein Molekülion gefunden, das *stabiler* ist als das wirkliche! Die Anpassung mit drei Kugeln soll nun etwas weniger stabiles produzieren - wieviel weniger stabil? Wo liegt die Grenze? In der Quantenchemie ergibt jede Flexibilisierung der Startfunktionen eine Verbesserung des Ergebnisses im Sinne einer Energieverminderung, die *von oben her asymptotisch dem wahren Wert näher kommt*. Im K-Modell muss eine Flexibilisierung des Ansatzes über anzupassende Parameter vorgenommen

werden: Im Falle des H_2^+ wären dazu die drei experimentellen Grössen Gesamtenergie, Bindungsabstand und Kraftkonstante der Kern-Schwingung geeignet, die zusammen mit der Energieminimalisierung die vier erwähnten Parameter bestimmen liessen.

Man nennt in der Quantenchemie Methoden, welche nicht ohne experimentelle Grössen auskommen, *semiempirische Methoden*. Dazu gehören u.v.a. das *HMO*- und auch das *EHT-Verfahren*. Beim letzteren benötigt das Rechenprogramm eine riesige Datenbank experimenteller atomarer Befunde. Beim HMO-Programm eicht man die wenigen Modell-Parameter mit geeigneten Messwerten an ganzen *Stoffklassen*.

Kimball und seine Schüler versuchten, ein *ab initio*, also *eichfreies*, Verfahren zu schaffen. Ein solches vermag wegen der zu geringen Anpassbarkeit der kugelförmigen "Kimball-Funktionen" nur in einem kleinen Teil der Chemie zu befriedigen. Wir werden auch die im Prinzip triviale Erweiterung zu elliptischen Funktionen nicht ausführen, weil der Gewinn nur klein ist, die Einfachheit des Rechenverfahrens jedoch fast ganz verloren geht. Nach einigen kritisch diskutierten Beispielen mit mehr als einem Elektronenzustand werden wir das Postulat der Eichfreiheit aufgeben.

Ein *semi-empirisches K-Modell* ergibt Resultate mit brauchbarer Präzision und erlaubt, über die *Eichung* chemische Intuition und Erfahrung in die Modellgestalt einzubringen. Wichtiger und sogar notwendig ist jedoch die *Parametrisierung als Ersatz des fehlenden Variationsprinzips*. Es überrascht, dass diese Einsicht in Kimball's Schriften nicht diskutiert wird.

Parametrisierungen sind natürlich nur interessant, wenn man mit wenigen experimentellen Daten geeigneter Eichmoleküle ganze Stoffklassen zuverlässig beschreiben kann. Das Modell bekommt dadurch den Charakter einer inter- und extrapolierenden, also einer *Regelmässigkeiten abbildenden Instanz*, welche im Alltag nützliche Entscheidungshilfen bietet. Man erhält aus semi-empirischen Modellen keine "Naturgesetze", wohl aber erklärende Regeln. Mehr kann man in der Chemie, die aus einem System von Regeln und Analogieschlüssen besteht, ohnehin nicht erhoffen. Die einzigen strengen Gesetze der Chemie sind Symmetrieaussagen, und diese werden wir voll zur Geltung bringen.

Weiterentwicklung des Ansatzes von George Kimball

Mehrelektronensysteme und Quantenzahlen

Die höheren Zustände des H-Atoms geben uns Hinweise für das weitere Vorgehen: Die folgenden Formeln sind in vollständiger Übereinstimmung mit den Energieniveaus der Fig.2; n ist die *Hauptquantenzahl*.

ns-Zustände
$$E_{ns} = n^2 \frac{9}{8R^2} - \frac{3Z}{2R} \quad E\text{-Minimalisierung:}$$

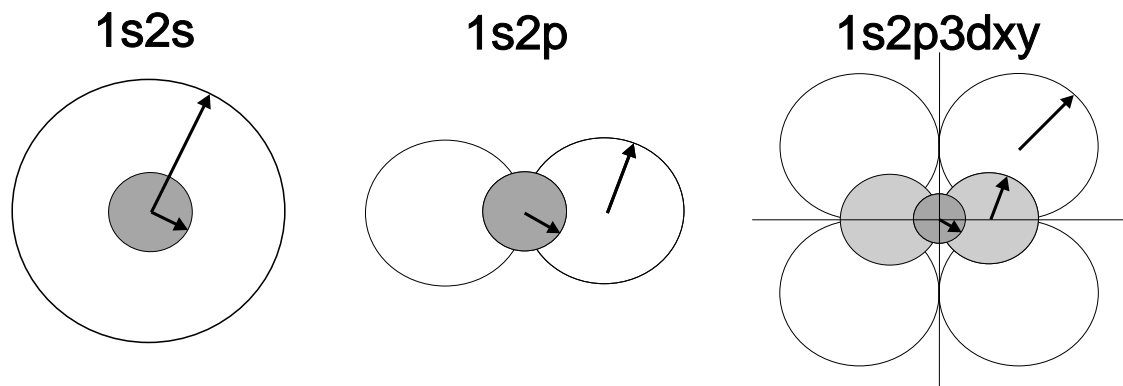
$$R_{ns} = \frac{3n^2}{2Z} \quad E_{ns} = -\frac{Z^2}{2n^2}$$

np-Zustände
$$E_{np} = \frac{n^2}{2R^2} - \frac{Z}{R} \quad E\text{-Minimalisierung:}$$

$$R_{np} = \frac{n^2}{Z} \quad E_{np} = -\frac{Z^2}{2n^2}$$

nd-Zustände
$$E_{nd} = \frac{n^2}{R^2} - \frac{Z \cdot \sqrt{2}}{R} \quad E\text{-Minimalisierung:}$$

$$R_{nd} = \frac{n^2 \sqrt{2}}{Z} \quad E_{nd} = -\frac{Z^2}{2n^2}$$

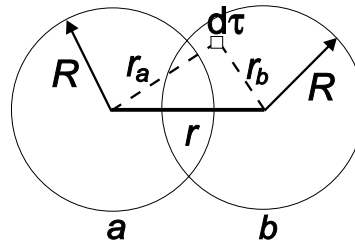


Die Darstellungen zeigen Superpositionen von $1s$ - mit $2s$ -, $1s$ - mit $2p$ -, bzw. $1s$ -, $2p$ - mit $3d_{xy}$ -Zuständen. Für diese Art Überlagerungen von Ladungskugeln müssen wir die V-Integrale noch ausrechnen. Es handelt sich dabei stets um exzentrische Überlagerungen zweier Kugeln mit zwei verschiedenen Radien. Solche Integrale ermittelt man zweckmässig in bipolaren Koordinaten, deren Ursprünge um die Distanz der beiden Kugelmittelpunkte verschoben sind.

Partielle "Überlappung" zweier gleich grosser Kugeln mit Radius R im Abstand r :

Bipolare Koordinaten:

$$d\tau = 2\pi \frac{r_a r_b}{r} dr_a dr_b$$



$$V_{ab} = \int \frac{\rho_a}{e} \cdot V_b d\tau_a = \int \frac{\rho_b}{e} V_a d\tau_b = \frac{2\pi}{r} \cdot \frac{\rho_b}{e} \int \int V_a r_a r_b dr_a dr_b$$

$$\frac{\rho_b}{e} = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{1}{R^3}$$

$$V_a = \frac{1}{R} \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{r_a}{R} \right)^2 \right] \quad r_a \leq R$$

$$= \frac{1}{r_a} \quad r_a > R$$

Daraus wird das folgende Integral erhalten:

$$V_{ab} = \frac{3}{2r} \cdot \frac{1}{R^3} \left\{ \int_{r-R}^R r_a dr_a \int_{r-r_a}^R \frac{1}{2R} \left[3 - \left(\frac{r_a}{R} \right)^2 \right] r_b dr_b + \int_R^r dr_a \int_{r-r_a}^R r_b dr_b + \int_r^{r+R} dr_a \int_{r_a-r}^R r_b dr_b \right\}$$

Das ist nicht schwierig auszuwerten. Da es aber dutzende von Termen gibt, macht man meist arithmetische Fehler. Deshalb geben wir den Ausdruck in muMATH ein und erhalten: (P = r, muMATH kann keine kleinen Buchstaben verarbeiten!)

```
% Dies sind die Integrale über je zwei überlappende Ladungs-
kugeln; File KIMBINT.MAT
DEFINT: Definite Integral, bestimmtes Integral; Aufruf:
DEFINT(expression, variable, lowerlimit, upperlimit)
EXPAND(expression): multipliziert Polynome aus, trägt Terme zusammen %
```

```
% Zwei gleichgrosse Kugeln mit Radius P im Abstand R:
X = Ra, Y = Rb (sonst wie Integral oben) %
```

```
(3/2/R)*(1/P^3)*((1/2/P)*
DEFINT(X*DEFINT((3-X^2/P^2)*Y,Y,R-X,P),X,R-P,P) +
DEFINT(DEFINT(Y,Y,R-X,P),X,P,R) +
DEFINT(DEFINT(Y,Y,X-R,P),X,R,R+P));
```

```
@: -3/32 R*(R - P)^4/P^6 + 9/16 R*(R - P)^2/P^4 - 15/32 R/P^2 -
(R - P)^6/(16 R P^6) + 3/8 (R - P)^4/(R P^4) - (R + P)^3/(4 R P^3) -
9/16 (R - P)^2/(R P^2) - 3/4 R^2/P^3 + 3/20 (R - P)^5/P^6 -
3/4 (R - P)^3/P^4 + 3/4 (R + P)^2/P^3 + 1/(2 R) + 3/5/P
```

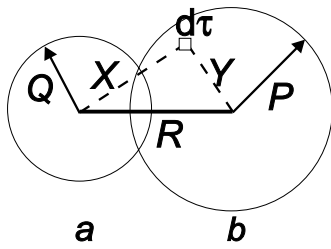
```
IRP: EXPAND(@);
```

```
@: -R^2/(2 P^3) + 3/16 R^3/P^4 - R^5/(160 P^6) + 6/5/P
```

$$V_{ab} = \frac{1}{R} \left[\frac{6}{5} - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{R} \right)^2 + \frac{3}{16} \left(\frac{r}{R} \right)^3 - \frac{1}{160} \left(\frac{r}{R} \right)^5 \right]$$

Wenn $r \rightarrow 0$ geht der Ausdruck in $6/5R$, unsere alte Elektronenabstossung zweier vollständig überlappender Kugeln über. Mit $r = 2R$ ist es noch $1/2R$, wie es sein soll.

Für die Überlappung von s - und p -Zuständen müssen wir noch die partielle Überlagerung von Kugeln verschiedener Grösse behandeln. Es dient uns der gleiche Ansatz wie vorher, nur müssen jetzt die oberen und unteren Integrationsgrenzen verschieden gewählt werden:



$$R = \text{Abstand} \quad P = R_b \quad Q = R_a$$

$$R \geq P \geq Q \quad X = r_a \quad Y = r_b$$

$$V_{ab} = \frac{3}{2R} \cdot \frac{1}{Q^3} \left\{ \int_{R-Q}^P X dX \int_{R-X}^Q \frac{1}{2P} \left[3 - \left(\frac{X}{P} \right)^2 \right] Y dY + \int_P^R dX \int_{R-X}^Q Y dY + \int_R^{Q+R} dX \int_{X-R}^Q Y dY \right\}$$

Auch hier benutzen wir wieder muMATH und erhalten

```
% Zwei Kugeln mit Radius P und Q im Abstand R: %
(3/2/R)*(1/Q^3)*((1/2/P)*
DEFINT(X*DEFINT((3-X^2/P^2)*Y,Y,R-X,Q),X,R-Q,P) +
DEFINT(DEFINT(Y,Y,R-X,Q),X,P,R) +
DEFINT(DEFINT(Y,Y,X-R,Q),X,R,R+Q));
@: 9/32 R P/Q^3 - 3/32 R*(R - Q)^4/(P^3 Q^3) + 9/16 R*(R - Q)^2/(P Q^3) -
3/4 R/Q^2 - 9/32 P/(R Q) - (R - Q)^6/(16 R P^3 Q^3) +
3/32 (R - Q)^4/(R P^3 Q) + 9/32 (R - Q)^4/(R P Q^3) -
9/16 (R - Q)^2/(R P Q) + P^3/(32 R Q^3) - (R + Q)^3/(4 R Q^3) -
3/4 R^2/Q^3 + 3/20 (R - Q)^5/(P^3 Q^3) - 3/4 (R - Q)^3/(P Q^3) -
3/20 P^2/Q^3 + 3/4 (R + Q)^2/Q^3 + 3/4/R + 3/4/Q
IRPQ: EXPAND(@);
@: 9/32 R P/Q^3 + 9/32 R Q/P^3 - 9/16 R/(P Q) - 9/32 P/(R Q) +
Q^3/(32 R P^3) - 9/32 Q/(R P) + P^3/(32 R Q^3) - R^2/(4 P^3) -
R^2/(4 Q^3) + 3/32 R^3/(P^3 Q) + 3/32 R^3/(P Q^3) -
R^5/(160 P^3 Q^3) - 3/20 Q^2/P^3 - 3/20 P^2/Q^3 + 1/(2 R) + 3/4/P
+ 3/4/Q
```

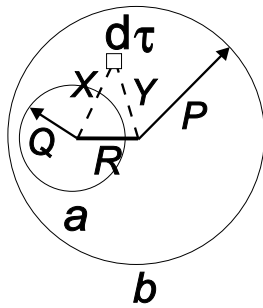
$$V_{ab} = \frac{1}{32} \cdot \left\{ \frac{1}{R} \cdot \left[16 - 9 \left(\frac{P}{Q} \right) - 9 \left(\frac{Q}{P} \right) + \left(\frac{P}{Q} \right)^3 + \left(\frac{Q}{P} \right)^3 \right] + \right.$$

$$\frac{1}{Q} \cdot \left[24 - \frac{24}{5} \left(\frac{P}{Q} \right)^2 + 9 \left(\frac{R}{Q} \right) \left(\frac{P}{Q} \right) - 8 \left(\frac{R}{Q} \right)^2 + 3 \left(\frac{R}{P} \right)^3 \right] +$$

$$\frac{1}{P} \cdot \left[24 - \frac{24}{5} \left(\frac{Q}{P} \right)^2 + 9 \left(\frac{R}{P} \right) \left(\frac{Q}{P} \right) - 8 \left(\frac{R}{P} \right)^2 + 3 \left(\frac{R}{Q} \right)^3 \right] -$$

$$\left. \frac{1}{5} \cdot \frac{R^5}{P^3 Q^3} - 18 \cdot \frac{R}{QP} \right\}$$

Schliesslich müssen wir noch eine kleinere Kugel vollständig mit einer grösseren überlagern. Dieser Ausdruck ist wieder mit dem gleichen Integral bestimmbar, mit anderen Grenzen. Man erhält:



$$P \geq R \geq Q \quad \text{oder} \quad P \geq Q \geq R$$

$$V_{ab} = \frac{1}{P} \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{R}{P} \right)^2 - \frac{3}{10} \left(\frac{Q}{P} \right)^2 \right]$$

Wenn die Kugeln konzentrisch ($R=0$) und gleich gross sind ($P=Q$), geht dieser Ausdruck wieder in $6/5P$ über. Wenn sie konzentrisch ($R=0$), aber nicht gleich gross sind ($P \neq Q$, z.B. $1s2s$), so bekommt man:

$$V_{1s2s} = \frac{1}{R_{2s}} \left[\frac{3}{2} - \frac{3}{10} \left(\frac{R_{1s}}{R_{2s}} \right)^2 \right]$$

% Aus dem Integral IRPQ können die folgenden Resultate gewonnen werden:

1. Spezialfall: $Q = P \rightarrow$ geht in Ausdruck S. 24, unten, über %

Q : P; % Substitution %

@: P

EXPAND(IRPQ);

@: $-R^2/(2 P^3) + 3/16 R^3/P^4 - R^5/(160 P^6) + 6/5/P$ q.e.d.

% 2. Spezialfall: $Q = R \rightarrow$ ergibt V_{1s2p} (jeder $2p$ -lobe hat $1/2$ Elektron %

Q : R; % Substitution %

@: R

EXPAND(IRPQ);

@: $P^3/(32 R^4) - 3/20 P^2/R^3 + 1/R$

Die Elektronenwechselwirkung zwischen einem $1s$ -Zustand mit beiden je 0.5 Elektronen besitzenden Kugeln eines $2p$ -Zustands gemäss Skizze auf S.23 und eben gegebenem muMATH-Resultat wird somit:

$$V_{1s2p} = \frac{1}{R_{2p}} \left[1 - \frac{3}{20} \cdot \left(\frac{R_{1s}}{R_{2p}} \right)^2 + \frac{1}{32} \cdot \left(\frac{R_{1s}}{R_{2p}} \right)^3 \right]$$

Angeregte Zustände des Helium-Atoms und von dessen Homologen

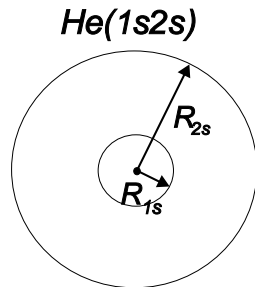
Diese Übung dient dem Test der eben entwickelten Zustände mit Quantenzahlen $n > 1$ sowie der Integrale überlappender Kugeln. Da die angeregten Zustände zwei Orbitale mit den Besetzungszahlen 1 haben, braucht es weder eine Berücksichtigung des *Pauli*-Prinzips noch des Elektronenspins, mindestens, wenn nur Singlett-Zustände betrachtet werden.

Mit (elektrischer Dipol-Strahlung, also) Licht kann man den ersten Zustand anregen

$He(1s2p) \Leftarrow He(1s^2)$ erlaubter Übergang

$He(1s2s) \Leftarrow \neq He(1s^2)$ verbotener Übergang.

Der zweite ist nicht direkt anregbar. Man kennt ihn aber von indirekten Übergängen oder von stossangeregten Teilchen. Die Daten sind nur bis Al bekannt; $Al(1s2p)^{11+}$ liegt 1.6 kV über dem Grundzustand $Al(1s^2)^{11+}$, benötigt also weiche Röntgenstrahlung (die Präparation des Grundzustands braucht schon 2.22 kV). Im folgenden werden vier Modelle geprüft. Dazu werden jeweils eine Skizze, die Kimball-Energie-Formel, ein Pascalprogramm und eine Resultattabelle gezeigt.



$$E_{1s2s} = \frac{9}{8R_1^2} + \frac{9 \cdot 4}{8R_2^2} - \frac{3Z}{2R_1} - \frac{3Z}{2R_2} + \frac{1}{R_2} \cdot \left[\frac{3}{2} - \frac{3}{10} \cdot \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 \right]$$

{Hels2sov.pas; Aufruf: NEWTLS HE1S2SOV(⊕)}

```
procedure input;
```

```
begin
```

```
  n:=2; symbol[1]:='R1'; symbol[2]:='R2';
```

```
end;
```

```
procedure mfunction(x : RealArrayNP; Var beta : RealArrayNP);
```

```
begin
```

```
  beta[1]:=-2.25/x[1]/sqr(x[1])+1.5*z/sqr(x[1])-0.6*x[1]/x[2]/sqr(x[2]);
```

```
  beta[2]:=-9/x[2]/sqr(x[2])+1.5*z/sqr(x[2])
```

```
    -1.5/sqr(x[2])+0.9*sqr(x[1])/sqr(sqr(x[2]));
```

```
  t:=1.125/sqr(x[1])+4.5/sqr(x[2]);
```

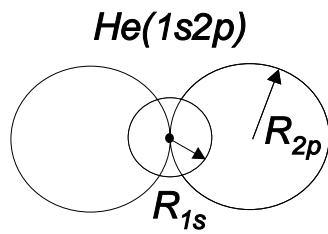
```
  v:=-1.5*z/x[1]-1.5*z/x[2]+1/x[2]*(1.5-0.3*sqr(x[1])/sqr(x[2]));
```

```
  e:=t+v
```

```
end;
```

Anregungsenergie El(1s2s) <- El(1s) (keine Parameter!)

| El | R1 | R2 | E(1s) | E(1s2s) | Delta E | Exper. | Diff % |
|----|----------|----------|---------|-------------|------------|---------|----------|
| He | 0.750302 | 5.943166 | -2.00 | -2.125793 | -0.125793 | -0.1459 | -13.7933 |
| Li | 0.500317 | 2.974756 | -4.50 | -5.002815 | -0.502815 | -0.5468 | -8.0374 |
| Be | 0.375253 | 1.985818 | -8.00 | -9.130333 | -1.130333 | - | - |
| B | 0.300196 | 1.490933 | -12.50 | -14.508078 | -2.008078 | - | - |
| C | 0.250153 | 1.193709 | -18.00 | -21.135943 | -3.135943 | - | - |
| N | 0.214408 | 0.995382 | -24.50 | -29.013879 | -4.513879 | - | - |
| O | 0.187600 | 0.853609 | -32.00 | -38.141861 | -6.141861 | - | - |
| F | 0.166749 | 0.747209 | -40.50 | -48.519874 | -8.019874 | - | - |
| Ne | 0.150069 | 0.664407 | -50.00 | -60.147908 | -10.147908 | - | - |
| Na | 0.136422 | 0.598133 | -60.50 | -73.025959 | -12.525959 | - | - |
| Mg | 0.125051 | 0.543886 | -72.00 | -87.154021 | -15.154021 | - | - |
| Al | 0.115429 | 0.498664 | -84.50 | -102.532093 | -18.032093 | - | - |
| Si | 0.107181 | 0.460387 | -98.00 | -119.160173 | -21.160173 | - | - |
| P | 0.100034 | 0.427568 | -112.50 | -137.038258 | -24.538258 | - | - |



$$E_{1s2p} = \frac{9}{8R_1^2} + \frac{2}{R_2^2} - \frac{3Z}{2R_1} - \frac{Z}{R_2} + \frac{\alpha^3 - 4.8\alpha^2 + 32}{32R_2}$$

$$\alpha = \left(\frac{R_1}{R_2} \right)$$

```

program Helium_excited_states;
uses crt;
const exp : array[1..14] of extended =
  (0.77972,2.2864,4.5448,7.5545,11.3145,15.8278,21.0922,
   27.1097,0,0,49.6973,58.7398,0,0); {Aus Ch. Moore, Atomic Energy Levels}
var i : integer;                       {National Bureau of Standards 1947 }
    a,b,bold,c,de,del,e,r1,r2,t,x :extended;
    ch : char;

function alpha(b : extended):extended;
begin
  alpha:=b*(b*(b*(b*(b-3.2)+0.75)-2.7)+16.0*a)-6.0*(a-1.0)
end;

procedure root;
begin
  del:=0.01;
  x:=alpha(b);
  repeat
    c:=x;
    bold:=b;
    b:=b-del;
    x:=alpha(b);
    del:=x*(b-bold)/(x-c);      {regula falsi für Nullstelle alpha: 5.Grad}
  until abs(del/b)<1e-14
end;

begin {main}
  clrscr;
  writeln;
  writeln;
  b:=0.2;
  a:=1.0;
  writeln('Anregungsenergie He(1s2p) <- He(1s^2) ');
  writeln(' Z      R1      R2      E(1s^2)      E(1s2p)      Delta E      Exper. Diff %');
  writeln('-----');
  for i:=2 to 15 do begin
    a:=a+1.0;
    write(a:3:0);
    root;
    r1:=24.0/(16.0*a+b*b*b*b-3.2*b*b*b);
    r2:=32.0/(8.0*(a-1.0)-b*b*b+3.6*b*b);
    t:=1.125/sqr(r1)+2.0/sqr(r2);
    e:=t-1.5*a/r1-a/r2+(b*b*b*b-4.8*b*b+32.0)/(32.0*r2);
    de:=sqr(a-0.3)+e;                                     {K'-Modell}
    write(r1:10:6,r2:10:6,-sqr(a-0.3):9:2,e:13:6,de:12:6);
    if exp[i-1]<>0 then begin
      write(exp[i-1]:10:4);
      writeln(100*((de-exp[i-1]))/exp[i-1]:10:4)
    end
    else writeln('      -      -')
  end
end

```

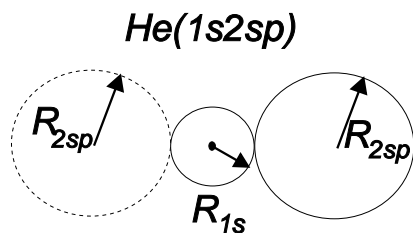
```

end;
ch:=readkey
end.

```

Anregungsenergie He(1s2p) <- He(1s²) (keine Parameter! K'-Modell)

| Z | R1 | R2 | E(1s ²) | E(1s2p) | Delta E | Exper. | Diff % |
|----|----------|----------|---------------------|-------------|-----------|---------|---------|
| 2 | 0.750488 | 3.939061 | -2.89 | -2.126297 | 0.763703 | 0.7797 | -2.0542 |
| 3 | 0.500501 | 1.973452 | -7.29 | -5.004536 | 2.285464 | 2.2864 | -0.0409 |
| 4 | 0.375395 | 1.318570 | -13.69 | -9.133524 | 4.556476 | 4.5448 | 0.2569 |
| 5 | 0.300303 | 0.990621 | -22.09 | -14.512844 | 7.577156 | 7.5545 | 0.2999 |
| 6 | 0.250236 | 0.793520 | -32.49 | -21.142339 | 11.347661 | 11.3145 | 0.2931 |
| 7 | 0.214473 | 0.661924 | -44.89 | -29.021935 | 15.868065 | 15.8278 | 0.2544 |
| 8 | 0.187652 | 0.567808 | -59.29 | -38.151597 | 21.138403 | 21.0922 | 0.2191 |
| 9 | 0.166792 | 0.497146 | -75.69 | -48.531301 | 27.158699 | 27.1097 | 0.1807 |
| 10 | 0.150105 | 0.442137 | -94.09 | -60.161037 | 33.928963 | - | - |
| 11 | 0.136453 | 0.398096 | -114.49 | -73.040795 | 41.449205 | - | - |
| 12 | 0.125077 | 0.362038 | -136.89 | -87.170571 | 49.719429 | 49.6973 | 0.0445 |
| 13 | 0.115451 | 0.331973 | -161.29 | -102.550359 | 58.739641 | 58.7398 | -0.0003 |
| 14 | 0.107201 | 0.306521 | -187.69 | -119.180158 | 68.509842 | - | - |
| 15 | 0.100052 | 0.284694 | -216.09 | -137.059965 | 79.030035 | - | - |



$$E_{1s2sp} = \frac{9}{8R_1^2} + \frac{9}{8R_2^2} - \frac{Z-1}{R_1+R_2} - \frac{3Z}{2R_1}$$

{FTHe1s2s.pas. 1s und "2sp" Kugeln tangentiell, keine Polarisationsverschiebung des He-Kerns; keine Quantenzahlen. Entweder *eine* "2sp"-Kugel mit 1 Elektron oder *zwei* "2sp"-Kugeln je mit 1/2 Elektron. Aufruf mit NEWTLS FTHE1S2S(←)}

```

procedure input;
begin
  n:=2;
  symbol[1]:='R1';
  symbol[2]:='R2';
end;

procedure mfunction(x : RealArrayNP; Var beta : RealArrayNP);
begin
  beta[1]:=-2.25/x[1]/sqr(x[1])+(z-1.0)/sqr(x[1]+x[2])+1.5*z/sqr(x[1]);
  beta[2]:=-2.25/x[2]/sqr(x[2])+(z-1.0)/sqr(x[1]+x[2]);
  t:=1.125/sqr(x[1])+1.125/sqr(x[2]);
  v:=- (z-1.0)/(x[1]+x[2])-1.5*z/x[1];
  e:=t+v
end;

```

Anregungsenergie El(1s2s) <- El(1s²) (keine Parameter!)

| El | R1 | R2 | E(1s) | E(1s2sp) | Delta E | Exper. | Diff % |
|----|----------|----------|---------|-------------|------------|----------|---------|
| He | 0.741891 | 3.355078 | -2.00 | -2.143902 | -0.143902 | -0.1238 | 16.2169 |
| Li | 0.490149 | 1.814767 | -4.50 | -5.024298 | -0.524298 | -0.4933 | 6.2882 |
| Be | 0.365659 | 1.252044 | -8.00 | -9.131610 | -1.131610 | -1.1106 | 1.8873 |
| B | 0.291527 | 0.957274 | -12.50 | -14.464848 | -1.964848 | -1.9772 | -0.6235 |
| C | 0.242363 | 0.775314 | -18.00 | -21.023746 | -3.023746 | -3.0947 | -2.2931 |
| N | 0.207380 | 0.651654 | -24.50 | -28.808200 | -4.308200 | -4.4607 | -3.4187 |
| O | 0.181217 | 0.562093 | -32.00 | -37.818163 | -5.818163 | -6.0772 | -4.2631 |
| F | 0.160914 | 0.494214 | -40.50 | -48.053609 | -7.553609 | -7.9440 | -4.9139 |
| Ne | 0.144700 | 0.440983 | -50.00 | -59.514523 | -9.514523 | -10.1610 | -6.3627 |
| Na | 0.131455 | 0.398117 | -60.50 | -72.200897 | -11.700897 | - | - |
| Mg | 0.120430 | 0.362853 | -72.00 | -86.112724 | -14.112724 | -15.0470 | -6.2091 |
| Al | 0.111111 | 0.333333 | -84.50 | -101.250000 | -16.750000 | -17.9179 | -6.5181 |
| Si | 0.103131 | 0.308258 | -98.00 | -117.612723 | -19.612723 | - | - |
| P | 0.096220 | 0.286694 | -112.50 | -135.200890 | -22.700890 | - | - |

{Hels2spo.pas, tangentielle Berührung der kleinen 1s-Innenkugel mit der grösseren "2sp"-Aussenkugel, ohne Quantenzahlen. Unsymmetrisch, daher Polarisation: He-Kern ist um r vom Zentrum entfernt.
Aufruf: NEWTLP HELS2SPO(←) }

```
procedure input;
```

```
begin
```

```
  n:=3;
```

```
  symbol[1]:='R1';
```

```
  symbol[2]:='R2';
```

```
  symbol[3]:='R ';
```

```
end;
```

```
procedure mfunction(x : RealArrayNP; Var beta : RealArrayNP);
```

```
begin
```

```
  beta[1]:=-2.25/x[1]/sqr(x[1])-1.0/sqr(x[1]+x[2])+z/sqr(x[1]+x[2]-x[3]);
```

```
  beta[1]:=beta[1]+1.5*z/sqr(x[1])*(1-sqr(x[3])/sqr(x[1]));
```

```
  beta[2]:=-2.25/x[2]/sqr(x[2])-1.0/sqr(x[1]+x[2])+z/sqr(x[1]+x[2]-x[3]);
```

```
  beta[3]:=z*x[3]/x[1]/sqr(x[1])-z/sqr(x[1]+x[2]-x[3]);
```

```
  t:=1.125/sqr(x[1])+1.125/sqr(x[2]);
```

```
  v:=1.0/(x[1]+x[2])-z/(x[1]+x[2]-x[3])-  
      z/x[1]*(1.5-0.5*sqr(x[3])/sqr(x[1]));
```

```
  e:=t+v
```

```
end;
```

Anregungsenergie El(1s2s) <- El(1s) (keine Parameter!)

| El | R1 | R2 | R | E(1s) | E(1s2sp) | Delta | Exper. | Diff % |
|----|--------|--------|---------|---------|------------|-----------|----------|---------|
| He | 0.7423 | 3.2944 | 0.02542 | -2.00 | -2.14541 | -0.14541 | -0.1238 | 17.4384 |
| Li | 0.4906 | 1.7762 | 0.02346 | -4.50 | -5.03091 | -0.53091 | -0.4933 | 7.6281 |
| Be | 0.3661 | 1.2240 | 0.01989 | -8.00 | -9.14677 | -1.14677 | -1.1106 | 3.2526 |
| B | 0.2919 | 0.9353 | 0.01698 | -12.50 | -14.49198 | -1.99198 | -1.9772 | 0.7489 |
| C | 0.2427 | 0.7573 | 0.01472 | -18.00 | -21.06626 | -3.06626 | -3.0947 | -0.9194 |
| N | 0.2077 | 0.6363 | 0.01297 | -24.50 | -28.86949 | -4.36949 | -4.4607 | -2.0448 |
| O | 0.1815 | 0.5488 | 0.01157 | -32.00 | -37.90163 | -5.90163 | -6.0772 | -2.8896 |
| F | 0.1611 | 0.4825 | 0.01044 | -40.50 | -48.16265 | -7.66265 | -7.9440 | -3.5413 |
| Ne | 0.1449 | 0.4305 | 0.00950 | -50.00 | -59.65254 | -9.65254 | - | - |
| Na | 0.1316 | 0.3886 | 0.00872 | -60.50 | -72.37128 | -11.87128 | - | - |
| Mg | 0.1206 | 0.3541 | 0.00805 | -72.00 | -86.31887 | -14.31887 | -15.0470 | -4.8390 |
| Al | 0.1113 | 0.3253 | 0.00748 | -84.50 | -101.49531 | -16.99531 | -17.9179 | -5.1490 |
| Si | 0.1033 | 0.3008 | 0.00699 | -98.00 | -117.90058 | -19.90058 | - | - |
| P | 0.0964 | 0.2798 | 0.00655 | -112.50 | -135.53470 | -23.03470 | - | - |

Die Inspektion zeigt, dass das $He(1s2p) \leftarrow He(1s^2)$ Modell am besten abschneidet. Die Resultate sind ganz ausgezeichnet, *ein grosser Punkt für George!* Ausser der Verwendung des K'-Modells für $He(1s^2)$ ist hier nichts angepasst worden. Man kann diesen Funken Semi-empirik auch noch weglassen, indem man die Energiedifferenz zwischen $He(1s2p)$ und $He(1s^1)^+$ prüft. Das letztere ist als H-ähnliches Teilchen ja fehlerfrei berechenbar.

| Anregungsenergie $El(1s2s) \leftarrow El(1s)$ (keine Parameter!) | | | | | | | |
|--|----------|----------|--------|-------------|------------|----------|--------|
| El | R1 | R2 | E(1s) | E(1s2p) | Delta E | Exper. | Diff % |
| He | 0.750488 | 3.939061 | -2.00 | -2.126297 | -0.126297 | -0.1238 | 1.9986 |
| Li | 0.500501 | 1.973452 | -4.50 | -5.004536 | -0.504536 | -0.4933 | 2.2818 |
| Be | 0.375395 | 1.318570 | -8.00 | -9.133524 | -1.133524 | -1.1106 | 2.0597 |
| B | 0.300303 | 0.990621 | -12.50 | -14.512844 | -2.012844 | -1.9772 | 1.8040 |
| C | 0.250236 | 0.793520 | -18.00 | -21.142339 | -3.142339 | -3.0947 | 1.5390 |
| N | 0.214473 | 0.661924 | -24.50 | -29.021935 | -4.521935 | -4.4607 | 1.3728 |
| O | 0.187652 | 0.567808 | -32.00 | -38.151597 | -6.151597 | -6.0772 | 1.2235 |
| F | 0.166792 | 0.497146 | -40.50 | -48.531301 | -8.031301 | -7.9440 | 1.0993 |
| Ne | 0.150105 | 0.442137 | -50.00 | -60.161037 | -10.161037 | - | - |
| Na | 0.136453 | 0.398096 | -60.50 | -73.040795 | -12.540795 | - | - |
| Mg | 0.125077 | 0.362038 | -72.00 | -87.170571 | -15.170571 | -15.0446 | 0.8376 |
| Al | 0.115451 | 0.331973 | -84.50 | -102.550359 | -18.050359 | -17.9205 | 0.7245 |

Der systematische Fehler von +1-2% - ausser He - zeigt eine geringfügig höhere Stabilität des angeregten Zustands gegenüber dem Experiment. Eine zu starke Berücksichtigung der Elektronenabstossung hätte den umgekehrten Fehler zur Folge, wie es He selbst zeigt. Mit ein wenig Phantasie sieht man, dass die experimentellen und berechneten Werte mit guter Präzision der folgenden Formel gehorchen:

$$|E_{1s2p} - E_{1s}| \approx -\frac{(Z-1)^2}{8} = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{Z_{eff}}{2} \quad a.u.$$

Wir haben diese Werte auf der folgenden Seite mit Di , als Modell 0. Ordnung, bezeichnet. Es ergibt eine einfache Interpretation des Geschehens: Das "innere" Elektron im $1s$ -Zustand *schirmt* die Kernladung um 1 gegenüber dem "äusseren" Elektron im $2p$ -Zustand ab. Dieser ist wegen der Quantenzahl $n=2$ um n^2 mal weniger stabil. Das angeregte Elektron benimmt sich also wie bei einem H-Atom ähnlichen Ion mit Kernladung $Z-1$ und $n=2$. Die Regressionen auf der nächsten Seite zeigen dementsprechend eine quadratische Fit-Parabel. Daraus erhält man ferner die Information, dass die Abschirmung nicht genau 1 sondern 1.035 ± 0.03 Elektronenladungen beträgt. Im K-Modell wird durch die *Penetration des 2p-Elektrons* zum kernnahen Gebiet die Abschirmkonstante etwas kleiner, 0.985 ± 0.03 .- Das ist natürlich kein neuer Befund: Die Helium-Spektroskopiker haben das schon in den dreissiger Jahren diskutiert (siehe z.B. die ausführliche Beschreibung in W. Kauzmann, Quantum Chemistry, New York, 1957, p. 291-304). Es ist aber befriedigend, festzustellen, dass das K-Modell die physikalischen Zusammenhänge vollständig erklärt.

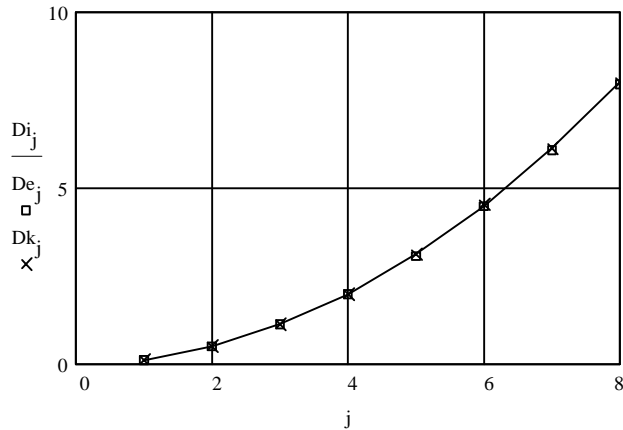
**Energiedifferenz von Helium-ähnlichen Teilchen: He(1s2p) - He(1s)
Vergleich von Kimball-Modell mit Experiment von He bis Al, bzw. He bis F**

```
x := READPRN(hez)      N := length(x)      u := READPRN(hecz)      M := length(u)
y := READPRN(heexp)   N = 10           v := READPRN(hekim)    M = 12
```

```
j := 1..8
```

| | | |
|-----------|-----------|-----------|
| $De_j :=$ | $Dk_j :=$ | $Di_j :=$ |
| 0.1238 | 0.1263 | 0.125 |
| 0.4933 | 0.5045 | 0.5 |
| 1.1106 | 1.1335 | 1.125 |
| 1.9772 | 2.0128 | 2.0 |
| 3.0947 | 3.1423 | 3.125 |
| 4.4607 | 4.5219 | 4.5 |
| 6.0772 | 6.1516 | 6.125 |
| 7.9448 | 8.0313 | 8.0 |

Di Modell 0.Ordnung, De experimentelle Daten; Dk Kimball-Modell von He bis F



```
x2 :=  $\overrightarrow{(x^2)}$       i := 0..N - 1
```

```
Xi,0 := 1      X<1> := x      X<2> := x2
```

$$b := (X^T \cdot X)^{-1} \cdot (X^T \cdot y)$$

$$b = \begin{pmatrix} 0.1432 \\ -0.2588 \\ 0.1251 \end{pmatrix}$$

Quadratische Regression der exper. Daten von He bis Al

$$\text{para1p}(x) := b_0 + b_1 \cdot x + b_2 \cdot x^2$$

$$\sigma_2 := -4 \cdot b_1 \quad \sigma_2 = 1.035$$

```
u2 :=  $\overrightarrow{(u^2)}$       k := 0..M - 1
```

```
Uk,0 := 1      U<1> := u      U<2> := u2
```

$$c := (U^T \cdot U)^{-1} \cdot (U^T \cdot v)$$

$$c = \begin{pmatrix} 0.118 \\ -0.2462 \\ 0.1251 \end{pmatrix}$$

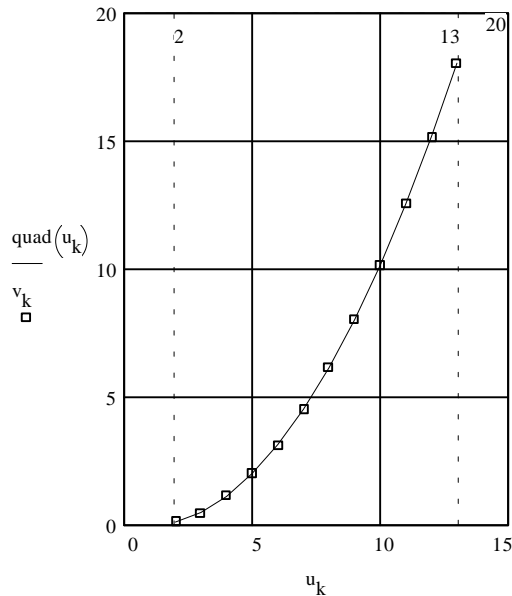
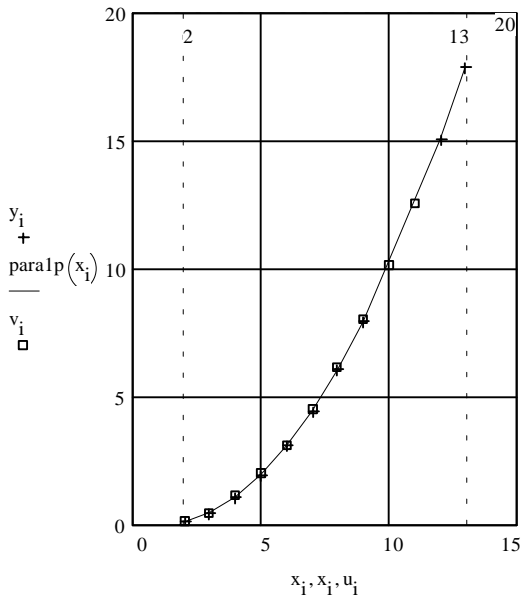
Quadratische Regression der K-Modell-Daten von He bis Al

$$\text{quad}(u) := c_0 + c_1 \cdot u + c_2 \cdot u^2$$

$$\sigma_2 := -4 \cdot c_1 \quad \sigma_2 = 0.985$$

Kreuz: Experiment; Kurve: Fitparabel; Box: K-Modell

Box: K-Modell; Kurve: Fitparabel

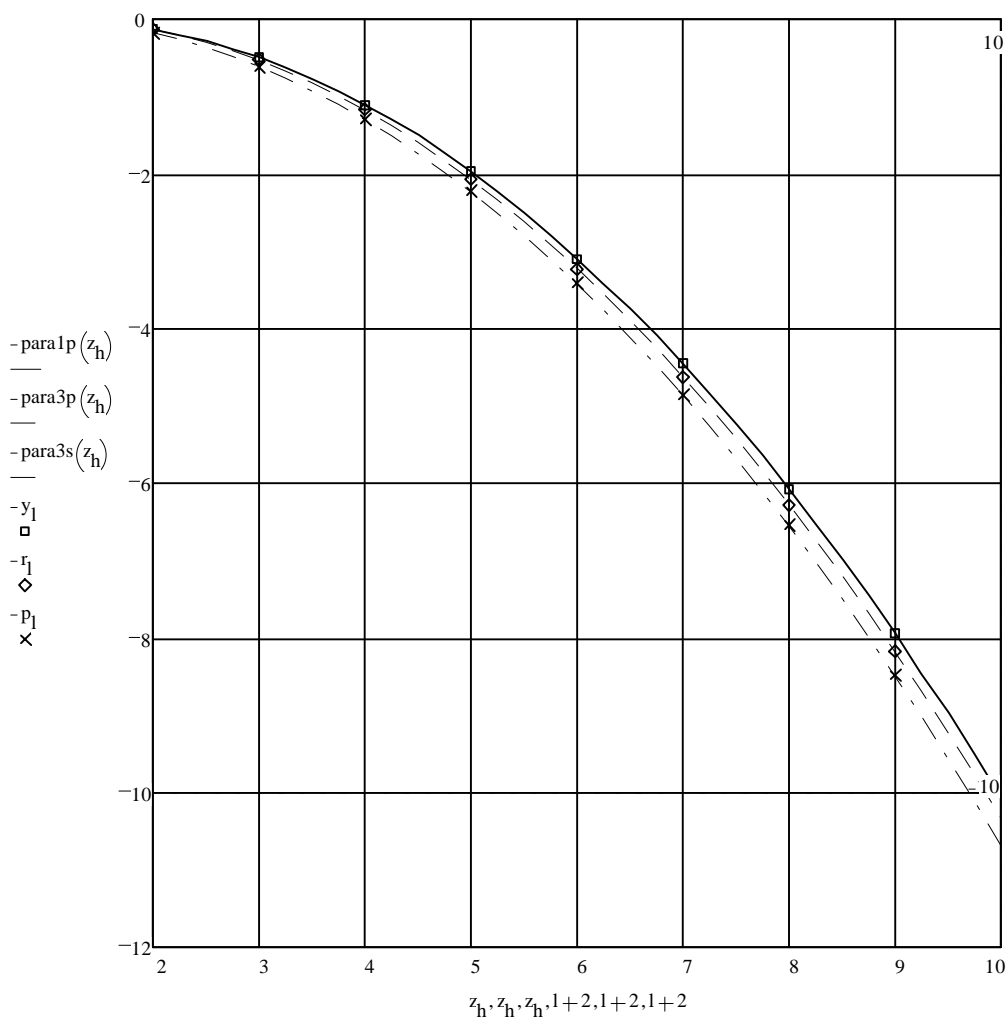


```

r := READPRN(he3p)      O := length(r)      p := READPRN(he3s)
s := READPRN(he3z)      O = 8              h := 0..32
s2 :=  $\overrightarrow{(s^2)}$       l := 0..O-1      z_0 := 2      z_{(h+1)} := z_h + 0.25
S_{1,0} := 1      S^{<1>} := s      S^{<2>} := s2
d :=  $(S^T \cdot S)^{-1} \cdot (S^T \cdot r)$       d =  $\begin{pmatrix} 0.0934 \\ -0.2314 \\ 0.1255 \end{pmatrix}$ 
para1p(z) := b_0 + b_1 \cdot z + b_2 \cdot z^2
 $\sigma_2 := -4 \cdot b_1$        $\sigma_2 = 1.035$ 
para3p(z) := d_0 + d_1 \cdot z + d_2 \cdot z^2
 $\sigma_2 := -4 \cdot d_1$        $\sigma_2 = 0.926$ 
e :=  $(S^T \cdot S)^{-1} \cdot (S^T \cdot p)$       e =  $\begin{pmatrix} 0.0556 \\ -0.191 \\ 0.1254 \end{pmatrix}$ 
para3s(z) := e_0 + e_1 \cdot z + e_2 \cdot z^2
 $\sigma_2 := -4 \cdot e_1$        $\sigma_2 = 0.764$ 

```

**Experiment: Fitparabeln für 1P, 3P, 3S und Messpunkte
Energiedifferenz zum 1s+ He-Ion**



Mehrere Elektronen, Pauli-Prinzip

Das letzte Diagramm auf S. 33 enthält *experimentelle Daten* der tiefsten, angeregten Zustände der He-ähnlichen Zweielektronenteilchen von He bis F^{7+} . Wie auf S. 32 ist der Energieunterschied gegenüber dem zugehörigen $1s$ -Ion gegen die Ordnungszahl aufgetragen, jetzt aber als Energieabnahme, wenn ein zweites Elektron von ∞ bis in einen der folgenden angeregten Zustände hinein gelangt:

1P : Das ist der Zustand, den wir auf S. 32 zeigen und mit der K-Rechnung vergleichen. Bei diesem haben die beiden Elektronen im $1s$ - und $2p$ -Zustand "kompensierte" Spins $\uparrow\downarrow$ (sie nehmen die einzige, *Singlett*, Spinfunktion $1/\sqrt{2} \cdot (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$ ein). Das Diagramm zeigt, dass 1P unter den drei zu vergleichenden die geringste Energieerniedrigung bringt.

3P : Dieser liegt *unter* dem vorherigen ist also stabiler. Es ist der *Triplett-P*-Zustand, bei dem die beiden Elektronen in zwei Raumorbitalen eine der drei "parallelen" Spinfunktionen $\uparrow\uparrow$, $\downarrow\downarrow$ oder $1/\sqrt{2} \cdot (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)$ annehmen, sonst aber gleich angeordnet sind wie bei 1P (die drei Triplett-funktionen sind fast entartet miteinander, werden im Magnetfeld aber aufgespalten: Zeeman-Effekt).

3S : Bei diesem sind die Elektronen im $1s$ - und $2s$ -Orbital mit "*parallelen*" Spins untergebracht, also ein *Triplett-S*-Zustand, wie bei 3P . 3S ist der stabilste, tiefste, angeregte Zustand des Helium-Atoms und seiner Homologen.

Wir haben also (experimentell) die Stabilitätsreihenfolge:

$$\textit{Singlett-S} < \textit{Singlett-P} < \textit{Triplett-P} < \textit{Triplett-S}$$

Den angeregten 1S -Zustand haben wir auf S. 27 berechnet. Es sind nur zwei experimentelle Werte bekannt.

Diese Energieunterschiede haben praktisch nichts mit der (vernachlässigbar kleinen) magnetischen Spin-Spin-Wechselwirkung zu tun, sondern sind Auswirkungen des **Pauli-Prinzips**. Dieses verbietet die örtliche Superposition zweier Elektronen mit gleicher Spinfunktion. Während sich demnach im $^1S(1s^2)$ -Grundzustand wie im $^1S(1s2s)$ -angeregten Zustand die beiden Elektronen mit $\uparrow\downarrow$ -Spins beliebig "durcheinander" bewegen dürfen, müssen sie sich in den drei Triplett-Zuständen mit parallelen Spins "aus dem Weg" gehen. Dadurch wird die elektrostatische Abstossungsenergie zwischen ihnen kleiner als wir für Singlett-Zustände berechnet haben, wodurch insgesamt eine Stabilisierung resultiert.

Wie müssen wir das Pauli-Prinzip im K-Modell behandeln? G. Kimball hat dies mit seiner Doktorandin G.F. Neumark (1951) erarbeitet. Man muss natürlich wieder bei der Quantenchemie nachschauen, wie das Pauli-Prinzip manipuliert wird, und es analog machen.

Das Pauli-Prinzip ist eine notwendige Ergänzung zur Quantenmechanik der Elektronen, weil es die *Nichtunterscheidbarkeit* der Partikel in der Mikrophysik berücksichtigt. Teilchen mit Spin $1/2 \hbar$ (oder einem anderen "halbganzen" Spin) heissen *Fermionen*. Von solchen dürfen in einem *Spinorbital* = *Raumorbital* \times *Spinfunktion* nur je *ein* Teilchen sitzen. In der anderen Teilchenklasse sind die

Bosonen mit ganzzahligem Spin inkl. 0. Von diesen dürfen beliebig viele Teilchen im gleichen Orbital untergebracht werden (z.B. Photonen mit Spin $1 \hbar$ gehören dazu: Heutige "single-mode" Laser können 1 Mol Photonen im genau gleichen Energiezustand enthalten! He-Atome mit dem Kern ${}^4\text{He}$ sind Bosonen mit Spin 0: Man kann beliebig viele von ihnen bei $< 4.2 \text{ K}$ in den sogenannten superfluiden Quantenzustand stecken.)

Zurück zum Fermion Elektron: Ein Raumorbital kann zwei Elektronen mit kompensierten (also verschiedenen) Spins aber kein drittes Elektron aufnehmen, weil dieses notwendig mit einem der beiden andern das gleiche Spinorbital besetzen würde. Ein drittes Elektron *muss* also in ein anderes Raumorbital gelangen, weil es für Elektronen nur zwei Spinzustände gibt.

Allgemein: Für jeden Verband mit n -Elektronen braucht es mindestens $n/2$ verschiedene Raumorbitale, wenn n =gerade, oder $n/2+1$ Raumorbitale für n =ungerade.

1) Wenn man den Verband so "konstruieren" kann (in der Mikrophysik gibt es keine "Backsteine"!), dass sich die Raumorbitale nicht überlappen (sogenannte *orthogonale Orbitale*), dann ist die gegebene Vorschrift bereits alles, was wir zur korrekten Behandlung des Pauli-Prinzips vorzukehren haben. Wir werden versuchen, wenn immer möglich, diese einfachste Lösung anzuwenden.

2) Wenn zwei Orbitale räumlich überlappen und Elektronen mit je gleicher Spinfunktion (also *up* $\uparrow\uparrow$ oder *down* $\downarrow\downarrow$) enthalten, so müssen wir die sogenannte *Austauschenergie*-Korrektur an ihrer elektrostatischen Wechselwirkung vornehmen. Diese Korrektur ist ein ganz normaler *Coulomb*-Energie Term, der die unberücksichtigte Nichtunterscheidbarkeit wieder gutmacht (Der Begriff hat viel Verwirrung gestiftet. Es gibt die Austauschenergie, weil der Austausch zweier Elektronen nicht möglich ist: denn man kann nicht vertauschen, was nicht unterscheidbar, z.B. numerierbar, ist!). Konkret bedeutet dies, dass man die positive elektrostatische Wechselwirkungsenergie zweier *up*- oder *down*-Elektronen *im Überlappungsgebiet subtrahieren* muss. Physikalisch *schliesst* man damit *aus* (Pauli's *Ausschliessungs*-Prinzip!), dass sie sich *gleichzeitig* im Überlappungsgebiet aufhalten. Diese Vorschrift führt im K-Modell zur Notwendigkeit, alle Überlappungsräume zweier K-Ladungskugeln zu ermitteln und die Wechselwirkung der *Austauschdichten* dann zu subtrahieren, wenn mindestens einer der Räume mit zwei Elektronen besetzt ist. Dies entspricht der Berechnungsweise in der Quantenchemie.

Da sich die 1s- und 2s-Elektronenzustände besser überlappen als die 1s- und 2p-Zustände, ist der Singlett-Triplett Energieunterschied bei den S- grösser als bei den P-Zuständen.

Wir zeigen zu diesen Zusammenhängen einige ausgeführte K-Beispiele:

Das neutrale H_3 -Molekül

wird auf der nächsten S. 36 berechnet. Wir benützen hierzu das verbreitete Programm *Mathematica*, das eine hervorragende Funktion für das Auffinden von

In[1]:=

(* Lineares H3-Molekül *)

```
func=9/(8*P^2)+9/(4*Q^2)-3/(2*P)-1/P*(3-(R+Q)^2/P^2)-
2/(R+2*Q)-(1/Q)*(3-R^2/Q^2)-2/Q+1/(2*Q)+
(2/Q)*(1-(3/20)*(P/Q)^2+(1/32)*(P/Q)^3)+
2/(R+Q)+1/(2*(R+Q))
```

Out[2]=

$$\frac{9}{8 P^2} - \frac{3}{2 P} + \frac{9}{4 Q^2} - \frac{3}{2 Q} + \frac{2 \left(1 + \frac{P^3}{32 Q} - \frac{3 P^2}{20 Q}\right)}{Q} + \frac{5}{2 (Q + R)} - \frac{1}{P} \left(3 - \frac{(R + Q)^2}{P^2}\right) - \frac{2}{R + 2 Q} - \frac{1}{Q} \left(3 - \frac{R^2}{Q^2}\right) - \frac{2}{Q} + \frac{1}{2 Q} + \frac{2}{Q} \left(1 - \frac{3}{20} \left(\frac{P}{Q}\right)^2 + \frac{1}{32} \left(\frac{P}{Q}\right)^3\right) + \frac{2}{R + Q} + \frac{1}{2 (R + Q)}$$

In[3]:=

```
FindMinimum[func, {P, 1.5}, {Q, 1}, {R, 0.2}]
```

Out[3]=

```
{-1.70896, {P -> 1.72538, Q -> 1.30001, R -> 0.235209}}
```

In[4]:=

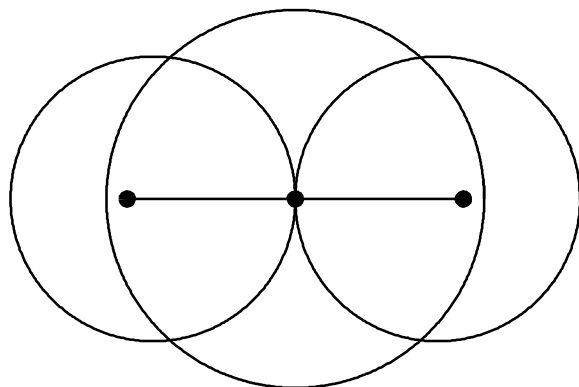
```
plot1=Graphics[{
Circle[{0,0},1.72538],Circle[{-1.30001,0},1.30001],
Circle[{1.30001,0},1.30001],Disk[{1.30001+0.23521,0},0.08],
Disk[{-1.30001-0.23521,0},0.08],Disk[{0,0},0.08],
Line[{{-1.30001-0.23521,0},{1.30001+0.23521,0}}]}]
```

Out[4]=

-Graphics-

In[5]:=

```
Show[plot1, {AspectRatio->Automatic}]
```



Minima vieler Variablen besitzt. Die Figur zeigt das berechnete H_3 -Modell, bei dem zwei Kugelradien und ein Abstand so zu bestimmen sind, dass die Gesamtenergie ein Minimum wird. Wir kommen mit der gewählten Struktur um die Berechnung einer Austausch-Energie herum. Falls man der mittleren Kugel Spin-up zuteilt, können die beiden gleichgrossen Aussenkugeln beide Spin-down haben. Da sie einander nicht überlappen, haben wir dem Pauli-Prinzip Genüge getan. Die einzelnen Terme der Funktion *func*, welche in *Out[2]* übersichtlich dargestellt werden, haben die folgende, leicht verständliche, Bedeutung:

$9/8P^2 E_{kin}$ der Zentralwolke w_1 mit Radius P ;
 $-3/2P E_{pot}$ des Zentralprotons in w_1 ;
 $9/4Q^2 E_{kin}$ der beiden Aussenwolken w_2 mit Radius Q ;
 $-3/2Q$ ist ein Summenterm aus *In[1]*: $-2/Q$, der E_{pot} des Zentralprotons mit den beiden Wolken w_2 und der Abstossung $+1/2Q$ der beiden Aussenwolken w_2 ;
 der grosse Bruchstrich ist zweimal die elektrostatische Wechselwirkung Zentral-Aussenkugel inkl. Überlappungsvolumen (s.S.26);
 $5/2/(Q+R)$ ist die Summe von $2/(Q+R)$, zweimal Abstossung eines Aussen- mit dem Zentralproton, und $1/(2*(Q+R))$, Abstossungsenergie der beiden Aussenprotonen, wobei R der Abstand eines Aussenprotons vom Zentrum "seiner" Aussenkugel ist;
 $-2/(2Q+R)$ Anziehungsenergie jedes Aussenprotons mit der anderen Aussenkugel;
 $-1/Q*(3-R^2/Q^2)$ Anziehungsenergie jedes Aussenprotons mit "seiner" Aussenkugel;
 $-1/P*(3-(Q+R)^2/P^2)$ Anziehungsenergie jedes Aussenprotons mit der Zentralkugel.

Die *FindMinimum*-Funktion wird auf *func* angesetzt, wobei für die drei Variablen, P , Q , R Startwerte anzugeben sind. Die Lösung in *Out[3]* ergibt den Funktionswert am Minimum, d.h. die Gesamtenergie des H_3 , sowie die Werte der drei Variablen beim Minimum. Schliesslich kann mit dem gleichen Programm eine Skizze der Minimum-Struktur gezeichnet werden. Wir fassen zusammen:

Prozesse für das H_3 Molekül: Energieangaben in a.u.

| | | | | | | |
|-----------------|--------------------|---------------|------------|---------------|---------------|-----------------|
| | $H + H + H$ | \rightarrow | H_3 | \rightarrow | $H_2 + H$ | |
| Energie a.u. | $-0.5 - 0.5 - 0.5$ | | -1.70896 | | $-1.21 - 0.5$ | <i>instabil</i> |
| HH-Abstand a.u. | | | 1.53522 | | 1.3636 | |

Ein Punkt für George! Die Voraussage ist richtig: H_3 ist zwar stabil gegenüber dem Zerfall in drei H-Atome, nicht aber gegenüber $H_2 + H$. Das Ergebnis gibt freilich nur etwa 2.73 kJ/mol für die Stabilisierung zu $H_2 + H$, während das Experiment etwa 35 kJ/mol bestimmt hat...aber, das Vorzeichen ist wenigstens richtig und auch die Struktur: Dieses Problem ist natürlich mit ausserordentlich hoher Genauigkeit quantenchemisch berechnet worden, da es sich ja um das berühmte Beispiel der *einfachsten chemischen Reaktion* handelt: $H + H_2 \rightarrow H_3 \rightarrow H_2 + H$. Die ersten Rechnungen von H. Eyring et al. 1935 ergaben dafür ein stabiles Zwischenprodukt H_3 (in dem längst ausgetrockneten "Lake Eyring" als Potentialtopf), das sich in der Folge als Artefakt der benutzten Heitler-London Näherung entpuppte. H_3 ist im

elektronischen Grundzustand ein lokales Energiemaximum, also prinzipiell instabil. In höher angeregten (sogenannten *Rydberg*-) Zuständen, wenn ein Elektron schon weiter weg ist und sich im Zentrum eine Annäherung an das dreieckige H_3^+ ausbildet, wird H_3 stabil (G. Herzberg, 1978-85).

Man könnte sich auch ein asymmetrisches H_3 vorstellen, bei dem man ohne Austausch-Korrektur auskäme: Ein H_2 -Molekül mit einem tangentiellen H-Atom. Wie man jedoch leicht erkennt, ergibt das K-Modell dafür überhaupt keine Wechselwirkung, falls die Protonen an ihren Gleichgewichtsorten in den beiden Teilpartikeln festgehalten werden. Eine Wechselwirkung tritt erst ein, wenn die Elektronenwolken von H und H_2 ineinander dringen. Das dürfen sie aber wegen des Pauli-Prinzips nicht tun, ohne Austausch-Korrektur.- Eine dreieckige Anordnung ist zwar so konstruierbar, dass es nur Überlappungsregionen von je zwei Wolken gibt. Man kommt aber wegen der Existenz von nur zwei Spinzuständen nicht darum herum, zwei Nachbar-H-Atomen den gleichen Spinzustand zuzuordnen. Wir schliessen somit, dass die Rechnung auf S.36 die einzig mögliche Anordnung von drei H-Atomen zur Bildung eines H_3 darstellt.- Sie sollten jetzt ein lineares und dreieckiges H_3 mit Hilfe des HMOGRA-Programms in CHEMUNT\ATOM_MOL ausrechnen, um zu sehen, wie man mit einer ganz anderen Methode zum gleichen Schluss gelangt und warum das so ist!

Das Lithium-Atom und seine Homologen

Wir wissen, dass die drei Elektronen des Li-Atoms im Grundzustand etwa wie folgt beschrieben werden können: $Li(1s^2 2s^1)$. Daraus folgt eine sehr einfache Erweiterung der Rechnung von $He(1s 2s)$, S. 27, indem ein zweites Elektron in das 1s-Orbital gesteckt und die Kernladung von 2 auf 3 erhöht wird. Zusätzlich muss jetzt die Austausch-Energie für die Überlappung der zwei Elektronen gleichen Spins im Überlappungsvolumen 1s2s bestimmt und subtrahiert werden.

Wir benützen wieder *Mathematica* und zeigen die Resultate auf den folgenden Seiten:

Seite 39 oben: $Li(1s^2 2s)$ ohne Austauschkorrektur, S. 39 Mitte und Figur: mit Austauschkorrektur. Da das Überlappungsvolumen sehr klein ist, hat man beinahe orthogonale Funktionen und die Austauschkorrektur beträgt nur -0.05 eV oder -4.8 kJ/mol.

Seite 40 oben: Die Rechnung mit Austauschkorrektur ist auf die Li-ähnlichen Ionen bis P ausgedehnt worden. Vergleich mit drei experimentellen Werten:

| Atom | E_{tot} (au ber.) | E_{tot} (au exp.) | Differenz % | IP (eV ber.) | IP (eV exp.) |
|-----------|---------------------|---------------------|-------------|--------------|--------------|
| Li | -7.418 | -7.478 | -0.80 | 3.48 | 5.39 |
| F^{7+} | -81.903 | -82.397 | -0.60 | 169.06 | 185.18 |
| P^{13+} | -237.443 | -238.815 | -0.57 | 581.05 | 611.85 |

Diese Werte sind ganz hervorragend, *ein grosser Punkt für George!* (Forts. S.40)

$$\text{func} = 9/(4 \cdot P^2) + 9 \cdot 4/(8 \cdot Q^2) - 3 \cdot (3 - 0.3)/P - 3 \cdot 3/(2 \cdot Q) + (2/Q) \cdot ((3/2) - (3/10) \cdot (P/Q)^2)$$

$$\frac{9}{4 P^2} - \frac{8.1}{P} + \frac{9}{2 Q^2} - \frac{9}{2 Q} + \frac{2 \left(\frac{3}{2} - \frac{3 P^2}{10 Q^2} \right)}{Q}$$

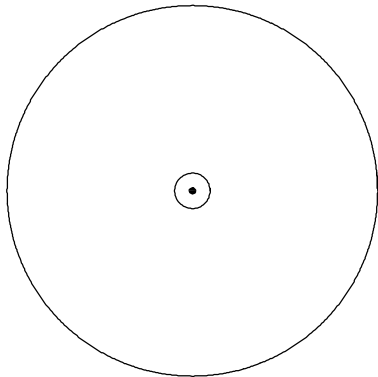
```
FindMinimum[func, {P, 0.5}, {Q, 1}]
{-7.41587, {P -> 0.555625, Q -> 5.93746}}
```

(* Li-Atom mit Austausch-Energie 1s(2)2s *)

$$\text{func} = 9/(4 \cdot P^2) + 9 \cdot 4/(8 \cdot Q^2) - 3 \cdot (3 - 0.3)/P - 3 \cdot 3/(2 \cdot Q) + (2/Q) \cdot ((3/2) - (3/10) \cdot (P/Q)^2) - 6 \cdot P^2/(5 \cdot Q^3)$$

```
FindMinimum[func, {P, 0.5}, {Q, 1}]
{-7.4177, {P -> 0.555773, Q -> 5.80844}}
```

```
plot1=Graphics[
Circle[{0,0},0.5558],Circle[{0,0},5.8084],
Disk[{0,0},0.12]]
Show[plot1,{AspectRatio->Automatic}]
```



$$\text{func} = 9/(4 \cdot P^2) + 9 \cdot 4/(8 \cdot Q^2) - 3 \cdot (z - 0.3)/P - 3 \cdot z/(2 \cdot Q) + (2/Q) \cdot ((3/2) - (6/10) \cdot (P/Q)^2) - 9/10 \cdot P^2/Q^3$$

$$\frac{9}{4 P^2} + \frac{9 P^2}{10 Q^3} + \frac{9}{2 Q} + \frac{2 \left(-\frac{3}{2} - \frac{3 P^2}{5 Q^2} \right)}{Q} - \frac{3 (-0.3 + z)}{P} - \frac{3 z}{2 Q}$$

```
Table[FindMinimum[func, {P, 0.6}, {Q, 4}], {z, 3, 15}]
```

- {(-7.41818, {P -> 0.555813, Q -> 5.77534}),
- {-14.2036, {P -> 0.405835, Q -> 2.87967}},
- {-23.2433, {P -> 0.319585, Q -> 1.92536}},
- {-34.5354, {P -> 0.263547, Q -> 1.44969}},
- {-48.0789, {P -> 0.224216, Q -> 1.16371}},
- {-63.8732, {P -> 0.195091, Q -> 0.972607}},
- {-81.9181, {P -> 0.172659, Q -> 0.835741}},
- {-102.213, {P -> 0.154853, Q -> 0.732473}},
- {-124.759, {P -> 0.140374, Q -> 0.652202}},
- {-149.555, {P -> 0.128369, Q -> 0.587888}},
- {-176.601, {P -> 0.118251, Q -> 0.535441}},
- {-205.897, {P -> 0.109619, Q -> 0.491083}},
- {-237.443, {P -> 0.10215, Q -> 0.453958}}

Wenn man jedoch die letzten beiden Kolonnen der Tabelle auf S. 38 betrachtet, sieht man, dass sich (fast) der gesamte (kleine) Fehler in einer Abweichung der IP = *Ionisierungsarbeit* ausdrückt. Diese beträgt nun für Li -35%, F⁷⁺ -8.7% und P¹³⁺ -5.0%.

Auch dem Kimball-Modell bleibt somit die Crux der gesamten Quantenchemie nicht erspart: Da es nur allgemein gültige Methoden zur Berechnung von *Gesamtenergien* E_{tot} gibt, werden die kleinen Energie-*Differenzen*, welche als Bindungsenergien, Ionisationsarbeiten, Gitterenergien usw. interessieren, mit dem gesamten Fehler der Rechnung behaftet. Deshalb sind nur die genauesten Methoden in der Lage, die experimentellen Grössen der Chemie befriedigend zu berechnen. Z.B. beträgt bei P¹³⁺ die Gesamtenergie -6498.55 eV, jene des P¹⁴⁺ -5886.71. Unser K'-Modell ergibt für diese beiden Grössen -6461.22 bzw. -5880.17 eV. Da der letztere Wert nur um 6.5, der vorletzte jedoch um 37.3 eV vom experimentellen Wert abweichen, kommt fast der gesamte Fehler auf das IP, das jetzt um etwa 31 eV auf 611.85 also um 5.0% zu tief gefunden wird. *Dies ist für unser Ziel nicht genau genug!*

Man kann meist nicht mit einer Kompensation der Fehler bei Bildung der Differenzen rechnen, wie es bei vielen quantenchemischen Näherungs-Methoden stillschweigend immer dann vorausgesetzt wird, wenn die Resultate zufällig gut stimmen! Was heisst aber "gut stimmen"? Diese Aussage ist doch nur möglich, wenn der Vergleich mit bereits bekannten experimentellen Daten erfolgt. Der Nutzen einer *Theorie* besteht jedoch darin, das noch nicht Beobachtete *vorauszusagen*. Diesen Anspruch erfüllen nur die besten *ab initio* quantenchemischen Verfahren, welche auf Supercomputer angewiesen sind.

Auf S. 22 haben wir als Hauptgrund für die *Parametrisierung* des K-Modells das fehlende Variationsprinzip genannt. Nun erkennen wir, dass eine "*ab initio*"-Kimball-Methode wohl in den meisten Fällen für chemische Anwendungen nicht genau genug ist, was in den fünf unter Kimball's Leitung entstandenen Dissertationen offensichtlich wird. Dies ist der zweite Grund, zu parametrisieren. Die Frage, der wir uns jetzt zuwenden wollen, heisst natürlich: Lässt sich das K-Modell mit für die Chemie ausreichender Genauigkeit so parametrisieren, dass man seinen Aussagen auch bei der Extrapolation auf noch nicht Bekanntes vertrauen darf?

Die Li₂- und LiH-Moleküle, ab initio und parametrisiert.

Dieses und die weiteren Kapitel zum Thema Parametrisierung sind unter KimballP.pdf, Kimball.zip und Kimball.htm in meiner Website <http://www.chemsoft.ch/index.html> zu finden

Literaturverzeichnis zum "Kimball-Modell"

Es fehlen noch alle Querbezüge zu anderen, verwandten, Modellen der Quantenchemie; es gibt sehr viele solche, welche z.T. den Kimball-Ansatz schon in den 30iger Jahren vorweg genommen haben (siehe H. Hellmann: Einführung in die Quantenchemie, Leipzig, 1937, z.B. p. 285 ff.). Die Entwicklung der Density Functional Methoden (DFT) durch Walter Kohn und unzählige andere Autoren macht es deutlich, dass Kimball Ende der 50iger Jahre ein Vorläufer dieser Richtung war.

- 1 G.E. Kimball & G.F. Neumark, J.Chem.Phys. **26**(1957)1285
- 2 G.E. Kimball & E.M. Loebel, J.Chem.Educ. **36**(1959)233
- 3 J.P. Platt, "Chemical Bond and Distribution of Electrons in Molecules", Hdb.der Physik, Bd. 37/2(1961) p. 258.
- 4 H.A. Bent, J.Chem.Educ. **40**(1963)446,523, **45**(1968)768
- 5 L.E. Strong et al. "Chemical Systems", McGraw Hill Book Co., New York. **1964**, pp.229-81 (Lehrbuch der 60iger Jahre: "Chemical Bond Approach to High School Chemistry"); J.Chem.Educ.**39**(1962)126.
- 6 F. Rioux, J.Chem.Educ. **50**(1973)550. (falsche Arbeit!)
F. Rioux & P. Kroger, Am.J.Phys. **44**(1976)56.(")
- 7 Ch.K. Jørgensen, Chimia **31**(1977)445.(kritisiert Rioux)
- 8 M.P. Teter, "Ab initio based studies of Borate Glasses with Kimball's Ansatz", Proc. of a conference in England, ca. **1989**, and M.P. Teter in A.C. Wright et al. (eds.), Proc. 2nd Int.Conf. **1996**: Borates II, Borate Glasses
- 9a G.F. Neumark, Diss. Columbia University **1951**(Free Cloud Approximation to Molecular Orbital Calculations), CA **46**(1952)1867b; Microfilm Abstracts **11**(1951)834, University Microfilms, Ann Arbor Michigan, no.2845(1951)
- 9b L.M. Kleiss, Diss. Columbia University **1952** (Calculations of Properties of Hydrides of Second Row Elements, CA **49**(1955)3584e, University Microfilms, Ann Arbor, Michigan, no. 9526(1952)
- 9c J.L. Birman, Diss. Columbia University **1952** (A Simplified Molecular Orbital Calculation of Total Energy and Lattice Constant in Crystals of the Elements), University Microfilms, Ann Arbor, Michigan, no 10'258(1952)
- 9d H.R. Westerman, Diss. Columbia University **1952** (Simplified Calculations of the Energies of the Second Row Elements), CA **49**(1955)7303d, University Microfilms Ann Arbor, Michigan, no. 10'815(1952)
- 9e J.D. Herniter, Diss. Columbia University **1956** (The Kinetic Energy of Localized Electrons), CA **51**(1957)9285g; University Microfilms, Ann Arbor Michigan, no. 19'245(1956)
- 10 E. Schumacher, Skript "Einführung in die Quantenchemie I", Universität Bern (1976) (darin "Kimball-Modell" ca. 80 Seiten)

- 11 W. Heinzelmann, Diplomarbeit Universität Zürich **1963** (Quantenchemische Berechnungen nach der Methode von G.E. Kimball: Anwendungen des Modells auf Atome und Ionen der zweiten und dritten Periode)
- 12 S. Perego, Diplomarbeit Universität Bern **1989** (Untersuchungen eines heuristischen quantenchemischen Modells: Ansatz von G.E. Kimball), incl. Rechenprogramm in Modula-2 für alle Kimball-Probleme (132 Seiten)
- 13 M. Hehlen, Vorgerückten-Arbeit Universität Bern **1988** (Kimball-Modell: Elektronegativitäten von Li bis Ni; zweidimensionales Metallmodell: Lithium)

10 bis 13 sind unveröffentlicht, aber offizielle Dokumente.

Zusätzlich gibt es noch ca. 6 Publikationsentwürfe von E. Schumacher und Schülern