

Elektrostatik mit Ladungswolken

Orbitale als statische Ladungswolken

Autor: StD: Dr. Arnd Jungermann, Enzbergstr. 7, 7840 Müllheim

Es wird ein didaktisches Modell vorgestellt, mit dem bei der Behandlung des Orbitalmodells die unanschaulichen Begriffe »Aufenthaltswahrscheinlichkeit« und »Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte« vermieden werden können. Aus diesem Konzept werden zwei Modellrechnungen hergeleitet. Die erste, einfache zeigt, daß auch mit einem Punktladungsmodell grundsätzlich ein stabiler Gleichgewichtszustand beim Wasserstoffmolekül erreichbar ist. Die Punktladungen sind hier Ladungsmittelpunkte von Ladungswolken. Die zweite Modellrechnung geht unmittelbar von Ladungswolken aus. Unter Einbeziehung der Elektronenwechselwirkung wird dabei aus dem Kraftintegral die Bindungslänge des Wasserstoffmoleküls errechnet. Die Rechnung führt rein elektrostatisch (also ohne Austauschintegrale) sowohl zur Bindungslänge als auch zur Bindungsenergie des Wasserstoffmoleküls. Die Abweichung von den experimentellen Daten ist für beide Größen geringer als 4 Prozent,

Electrostatics with Charge Clouds

Orbitals as Static Clouds of Negative Charge

A didactic model is presented that can be used to avoid the less helpful terms "probability of residence" and "probability of residence probability" when dealing with the orbital model. From this concept, two model calculations are derived. The first and simpler one shows that even with a point charge model basically a stable equilibrium state in the hydrogen molecule can be achieved. The point charges here are charge centers of charge clouds. The second model calculation is based directly on charge clouds. Taking into account the electron interaction, the binding length of the hydrogen molecule is calculated from the force integral. The calculation leads purely electrostatically (ie without exchange integrals) both to the bond length and to the binding energy of the hydrogen molecule. The deviation from the experimental data is less than 4 percent for both sizes.

1 Einleitung

Für das Phänomen der chemischen Bindung wird heute allgemein die elektromagnetische Wechselwirkung als ursächlich angesehen. Eine sachgerechte Beschreibung dieses Phänomens sollte daher stets mit einer Argumentation aus diesem Wechselwirkungsbereich erfolgen. Für die Ionenbindung liegen solche korrekten elektrostatischen Beschreibungen vor. Bei der Behandlung der Atombindung kommt die elektrostatische Argumentation jedoch zumeist zu kurz. In den verschiedenen Schulbüchern findet man heute in aller Regel drei verschiedene Betrachtungsweisen: eine formal-schematische mit Hilfe der Oktettregel, eine teilchenorientierte mit Wahrscheinlichkeitsaussagen und eine wellenorientierte mit Hilfe von Ladungswolken und Aussagen über Ladungsdichten.

Die formal-schematische Beschreibung mit Hilfe der Oktettregel, für die man auch die Bezeichnung »Edelgasregel« [1] findet, suggeriert, dass auch bei der Atombindung ein Edelgaszustand für die Stabilität der Bindung verantwortlich sei. Die Edelgaskonfiguration ist aber mit einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung verbunden, und eine solche Symmetrie liegt bei der Atombindung gerade nicht vor. Aussagen wie »Bindungselektronen werden zweimal gezählt« [2] zeigen, dass diese Betrachtungsweise nur eine rein formale ist.

Die teilchenorientierte Betrachtungsweise macht Wahrscheinlichkeitsaussagen über »Elektronen als bewegte Teilchen«. Will man in dieser Betrachtungsweise korrekt sein, so kommt man nicht umhin, sauber zwischen den Begriffen »Wahrscheinlichkeit« und »Wahrscheinlichkeitsdichte« zu trennen. Diese be-

1 Introduction

For the phenomenon of chemical bonding, the electromagnetic interaction is generally considered to be the cause today. A proper description of this phenomenon should therefore always be made with an argument from this area of interaction. For ion binding such correct electrostatic descriptions are available. In the treatment of the atomic bond, however, the electrostatic reasoning is usually too short. In the various textbooks, there are usually three different ways of looking at things today: a formal-schematic with the help of the octet rule, a particle-oriented with probability statements, a wave-oriented help of charge clouds and statements about charge densities.

The formal-schematic description with the help of the octet rule, which is also fond as the term "noble gas rule" [1], suggests that even with the atomic bond a noble gas state is responsible for the stability of the bond. However, the noble gas configuration is associated with a spherically symmetric charge distribution, and such a symmetry is just not present in the atomic bond. Statements such as »bonding electrons are counted twice« [2] show that this view is only a purely formal one.

The particle-oriented approach makes probability statements about »electrons as moving particles«. To be correct in this approach, it is necessary to distinguish between the terms »probability« and »probability density«. This conceptual selectivity succeeds only a few textbooks, but even then the description

griffliche Trennschärfe gelingt nur wenigen Schulbüchern [3], aber selbst dann bleibt die Beschreibung der chemischen Bindung sehr abstrakt. Welcher Schüler (vielleicht auch welcher Lehrer) hat schon von einer »Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte« eine anschauliche Vorstellung. Die elektrostatische Argumentation kommt hier einfach zu kurz.

Bei der wellenorientierten Beschreibung findet man Aussagen wie »Verdichtung« [4] oder »Anhäufung« [1] von negativer Ladung. Dies zeigt, daß man sehr um eine elektrostatische Argumentation bemüht ist, aber es bleibt unklar, was mit Verdichtung und Anhäufung gemeint ist, und ob dies überhaupt die geeigneten Begriffe sind. Schließlich kann man von einer Verdichtung der Ladung noch nicht auf eine große elektrische Kraft schließen, da nicht die Konzentration, sondern die Quantität der Ladung für die Kraftwirkung ausschlaggebend ist. Unzureichend erfaßt wird die Frage, warum es trotz der Verdichtung von Ladung zwischen den Kernen zur Abstoßung kommt, wenn der Kernabstand klein wird.

Bei der Beschreibung der kovalenten Bindung ergeben sich aber auch im Rahmen der Hochschuldidaktik ziemliche Schwierigkeiten. In den neueren Lehrbüchern der physikalischen Chemie [5] stößt man bei der quantenmechanischen Behandlung der Atombindung auf die sogenannten Austauschintegrale. Diese Integrale beschreiben aber weder ein elektrostatisches Phänomen, noch repräsentieren sie eine andere der vier bekannten Wechselwirkungsarten. [6] Sie stellen damit im Wesentlichen ein rein quantenmechanisches, recht abstraktes Konstrukt dar. Alle üblichen Beschreibungen der kovalenten Bindung sind daher aus den genannten Gründen mehr oder weniger unbefriedigend, und es bleibt nach wie vor die Aufgabe, auch die Atombindung elektrostatisch angemessen zu beschreiben.

2 Didaktischer Ansatz

In den meisten Schulbüchern findet man bei der Erläuterung des Orbitalmodells die Begriffe »Aufenthaltswahrscheinlichkeit« und »Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte«. Es ist jedoch zweifelhaft, ob diese Begriffe für Schüler genügend anschaulich und ob sie überhaupt sachgerecht sind. Dies soll hier zum Anlaß genommen werden, einen didaktischen Ansatz zu verfolgen, der diese Begriffe vermeidet und von folgender Überlegung ausgeht:

Das statistische Verhalten der Elektronen führt **nicht** zu einer statistischen Streuung im chemischen Verhalten der Elemente, sondern alle Atome eines Elements zeigen gleiche chemische Eigenschaften.

Während bei Streuphenomenen von Elektronen an Gittern das statistische Verhalten dieser Elementarteilchen sich auch in einer statistischen Streuung im Phänomen äußert, haben wir in der Chemie es offensichtlich mit einem anders, d. h. einfacher strukturierten Phänomen zu tun. Es ergibt sich damit automatisch die Frage:

of the chemical bond remains very abstract. Which student (or which teacher) already has a vivid idea of a »density of residence probability«. The electrostatic reasoning for the chemical bond phenomenon simply comes too short.

In the wave-oriented description one finds statements such as »compression« [4] or »accumulation« [1] of negative charge. This shows that those authors seriously are endeavored about an electrostatic justification, but it remains unclear what is meant by condensation and accumulation, and whether these terms are the appropriate concepts at all. Finally, it is not correct to conclude that a compression of charge leads to a large electrical force, since it is not the concentration but the quantity of the charge that determines the force effect. The reason why, despite the compression of charge between the cores, repulsion occurs when the core distance becomes small, is insufficiently understood.

The description of the covalent bond, however, leads to serious difficulties even in the context of university didactics. In recent textbooks of physical chemistry, [5] the so-called exchange integrals are encountered in the quantum-mechanical treatment of atomic bonding. However, these integrals do not describe an electrostatic phenomenon, nor do they represent another of the four known modes of interaction. [6] They are thus essentially a purely quantum-mechanical, quite abstract construct. All the usual descriptions of the covalent bond are therefore more or less unsatisfactory for the reasons mentioned, and it remains the task to suitably describe the atomic bond pure electrostatically.

2 Didactic Approach

In most textbooks, the terms »probability of residence« and »density of probability of residence« can be found in the explanation of the orbital model. However, it is doubtful whether these terms are sufficiently descriptive for students and whether they are appropriate at all. This should be taken as an opportunity to pursue a didactic approach that avoids these terms and based on the following consideration:

The statistical behavior of the electrons **does not** lead to a statistical dispersion in the chemical behavior of the elements, but all the atoms of an element show the same chemical properties.

While in scattering phenomena of electrons on lattices the statistical behavior of these elementary particles also manifests itself in a statistical dispersion in the phenomenon, in chemistry we obviously are concerned with a different ie more simple structured phenomena. This automatically results in the question:

Welchen Sinn hat es, daß wir ins Atommodell statistische Begriffe einbringen, die zur Deutung der Phänomene nicht erforderlich sind?

Wäre es nicht wesentlich zweckmäßiger und sachgerechter, diese einfache Struktur der chemischen Phänomene auch in Form einfacherer Modelle an unsere Schüler weiterzugeben, zumal wenn die Modelle dabei gleichzeitig anschaulicher formuliert werden könnten? Eine mögliche Antwort auf die obige Frage könnte sein:

Man benutzt die »Statistik« um aus allen Atomen eines Elements ein »mittleres Atom« (Durchschnittsatom, Prototyp) zu formulieren, und zwar so, daß mit diesem Prototypmodell das chemische Verhalten aller Atome verständlich gemacht werden kann, ohne daß man dabei noch statistische Begriffe benötigt.

Eine quantenmechanische Berechtigung dieses Ansatzes liefert der sogenannte Erwartungswert einer Observablen O mit dem Operator o :

$$O = \int \Psi^* \cdot o \cdot \Psi \cdot dV$$

Für den Erwartungswert der Observablen »Ladung« q ist der zugehörige Operator einfach die Elementarladung e :

$$\bar{q} = \int \Psi^* \cdot e \cdot \Psi \cdot dV$$

Da die Orbitalfunktionen nicht komplex sind:

$$\bar{q} = e \int \Psi^2 \cdot dV$$

Aus diesem Integral lassen sich einfachere Formulierungen herleiten:

- Für die Ladung Δq , die man in einem Teilvolumen ΔV erwartet, mit der man in diesem Teilvolumen rechnen muß und mit der man auch – wie sich weiter unten zeigen wird – korrekt rechnen kann, folgt:

wegen $dq = e \Psi^2 dV$ näherungsweise $\Delta q = e \Psi^2 \Delta V$

- Für die Ladungsdichte folgt:

$$\frac{d\bar{q}}{dV} = e \cdot \Psi^2 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Delta \bar{q}}{\Delta V} = e \cdot \Psi^2$$

Aus diesen Beziehungen folgt anschaulich gesprochen:

- Im gleich großen Raumbereich hat eine große Ladungsdichte auch eine große Ladung zur Folge, und mit gewissen Einschränkungen:
- Je größer ein Raumbereich, desto größer die Ladung in ihm (falls der Mittelpunkt konstant bleibt)

Da dem Schüler Masse und Massendichte vertraut sind, kann er für Ladung und Ladungsdichte viel leichter anschauliche, analoge Vorstellungen entwickeln als z. B. für die der Ladungsdichte entsprechende quantenmechanische Wahrscheinlichkeitsdichte. Schließlich erfährt er im Unterricht sowohl Masse als auch Ladung durch erlebbare Kraftphänomene. Im Vergleich dazu ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte etwas viel Abstrakteres.

What is the point of bringing into the atomic model statistical concepts that are not necessary for the interpretation of the phenomena?

Would it not be much more functional and reasonable to pass on this simple structure of chemical phenomena to our students in the form of simpler models, especially if the models could be formulated more vividly at the same time? A possible answer to the above question could be:

One uses the »statistics« to formulate from all the atoms of an element a »mean atom« (average atom, prototype), so that even without statistical concepts the chemical behavior of all the atoms of this element can be understood.

A quantum-mechanical justification of this approach is provided by the so-called expectation value of an observable O with the operator o :

$$O = \int \Psi^* \cdot o \cdot \Psi \cdot dV$$

For the expectation value of the observable "charge" q , the corresponding operator is simply the elementary charge e :

$$\bar{q} = \int \Psi^* \cdot e \cdot \Psi \cdot dV$$

Since the orbital functions are not complex:

$$\bar{q} = e \int \Psi^2 \cdot dV$$

From this integral simpler formulations can be derived:

- For the charge Δq , which one expects in a partial volume ΔV , with which one must reckon in this partial volume and with which - as will be shown below - one can also calculate correctly, follows:

Because $dq = e \Psi^2 dV$ approximately $\Delta q = e \Psi^2 \Delta V$

- For the charge density follows:

$$\frac{d\bar{q}}{dV} = e \cdot \Psi^2 \quad \text{or} \quad \frac{\Delta \bar{q}}{\Delta V} = e \cdot \Psi^2$$

From these relationships follows vividly:

- In an equal space area, a large charge density also results in a large charge,
(and with certain restrictions:)
- The larger a space area, the larger the charge in it
(if the center remains constant)

Since the student is familiar with mass and mass density, he is much easier to develop vivid and analogous ideas of charge and charge density than, for example for the charge density corresponding quantum mechanical probability density. Finally, in class he experiences both mass and charge as measurable force phenomena. By comparison, a density of probability is a much more abstract idea.

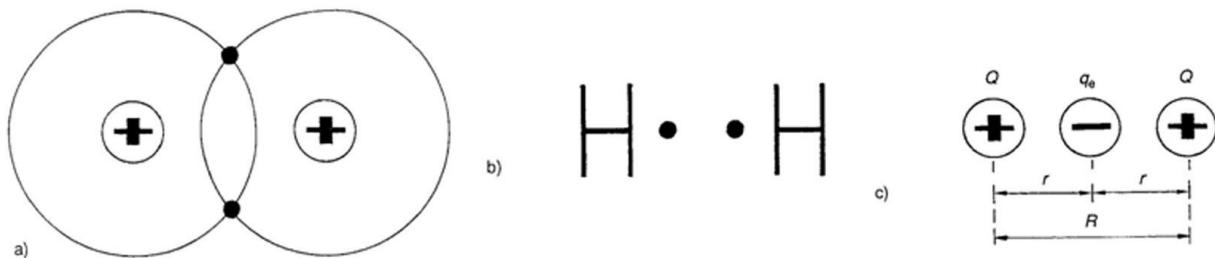


Abb. 1: a), b) Übliche Darstellungen des Wasserstoffmoleküls; c) Punktladungsmodell des Wasserstoffmoleküls
Fig. 1: a), b) Common representations of the hydrogen molecule; c) Point charge model of the hydrogen molecule

Es mag auf den ersten Blick vielleicht fremd sein daß man so zu Ladungen Δq kommt, die kleiner als eine Elementarladung sind: Auf der anderen Seite gehört dies aber zum chemischen Alltag. Schreiben wir $\delta +$ und $\delta -$ an eine polare Atombindung, so meinen wir damit ja gerade Teilladungen in einem bestimmten Raumbereich, die eben kleiner sind als eine Elementarladung.

3 Reduzierung von Ladungswolken auf Ladungsmittelpunkte

Da nun einmal die Gravitation und die elektrostatische Wechselwirkung völlig analogen Gesetzmäßigkeiten gehorchen, liegt es nahe, das Konzept des Massenmittelpunktes, das bei vielen Massenphänomenen so erfolgreich ist, auch bei der Ladung anzuwenden und so zu einer leicht durchführbaren Näherung zu kommen.

Zum ersten stark vereinfachten Ansatz führen übliche Formulierungen [1, 4] des Wasserstoffmoleküls. (Abb. 1 a, b) Überträgt man diese auf punktförmige Ladungen bzw. Ladungsmittelpunkte, so ergibt sich das Bild in Abbildung 1 c. Wir versetzen uns gedanklich in den linken Atomkern und betrachten von dort aus die Relativbewegung des anderen Atomkerns, d. h. wir untersuchen, in welche Richtung die elektrostatischen Kräfte diesen Kern bewegen würden.

Annahme 1: $q_e = -2e$ und $Q = +e$ führt zur Anziehung durch negative Ladung:

$$F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e \cdot (-2e)}{r^2} = -8 \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R^2}$$

Abstoßung durch positive Ladung:

$$F_K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R^2}$$

Somit ist die Anziehung durch die Elektronen 8 mal so stark wie die Abstoßung der Kerne.

Da $F_e = -8 F_K$ unabhängig von R (also bei jedem Kernabstand) gilt, führt diese Annahme nicht zu einem stabilen Bindungsabstand, sondern die drei Ladungen müßten miteinander verschmelzen, und zwar weil die negative Ladung in der Mitte zu groß ist.

Sucht man ein Kräftegleichgewicht zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften, so darf zwischen den Kernen nicht soviel negative Ladung sein.

It may be strange at first glance that this approach leads to charges Δq that are smaller than an elementary charge: On the other hand, this is part of everyday chemical life. If we write $\delta +$ and $\delta -$ on a polar atomic bond, we mean that it is just partial charges in a certain space, which are just smaller than the elementary charge e.

3 Reduction of charge clouds to charge centers

Since gravitation and the electrostatic interaction obey completely analogous laws, it makes sense to apply the concept of the center of mass, which is so successful in many mass phenomena, also in the case of charge, and thus to achieve an easily feasible approximation.

The first simplistic approach is that of common formulations [1, 4] of the hydrogen molecule. (Fig. 1 a, b) If these are transferred to punctiform charges or charge centers, the picture in Figure 1 c results. Now we investigate the movement of the right atomic nucleus relative to the left atom due to the electrostatic forces.

Assumption 1: $q_e = -2e$ and $Q = +e$ leads to attraction by the negative charge:

$$F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e \cdot (-2e)}{r^2} = -8 \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R^2}$$

Repulsion by positive charge:

$$F_K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R^2}$$

Thus, the attraction by the electrons is 8 times as strong as the repulsion of the nuclei.

Since $F_e = -8 F_K$ is independent of R (i.e. at every nuclear distance), this assumption does not lead to a stable bond distance, but the three charges would have to fuse together, because the negative charge in the middle is too large.

If looking for an equilibrium between attractive and repulsive forces it is necessary not to have so much negative charge in the mid-region. This leads

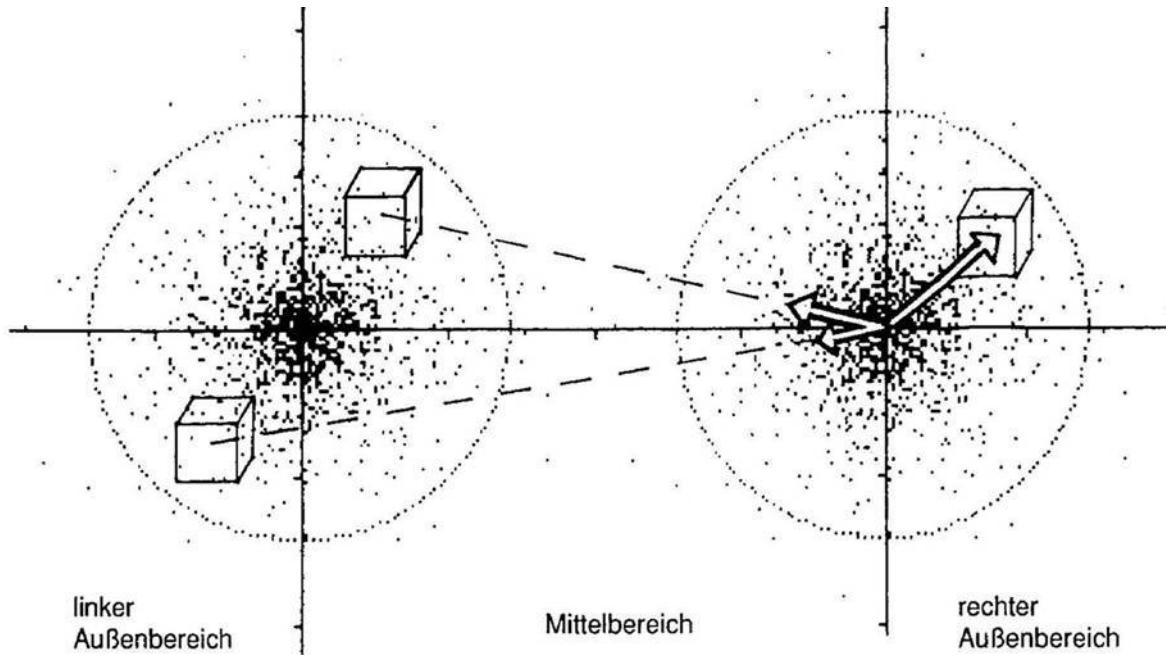


Abb. 2. Elektrostatische Kräfte zwischen Kern und negativen Ladungswolken
Fig. 2. Electrostatic forces between core and negative charge clouds

Dies führt zur Annahme 2: $q_e = -\frac{1}{4}e$; $Q = +e$

Anziehung durch negative Ladung:

$$F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e \cdot \left(-\frac{1}{4}e\right)}{r^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R^2}$$

Abstoßung durch positive Ladung:

$$F_K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R^2} = -F_e$$

Da $F_e = -F_K$ wiederum unabhängig von R (also bei jedem Kernabstand) ist, führt auch diese Annahme nicht zu einem eindeutigen stabilen Bindungsabstand. Außerdem fragt sich natürlich, wo der Rest der insgesamt zwei Elementarladungen angenommen werden soll:

Dieser Frage soll mit Abbildung 2 nachgegangen werden. Untersucht man die Kraftwirkung aus zwei 1s-Orbitalen bei beliebigen Abstand, so kann man differenzieren:

- Alle Teilladungen Δq , die sich im Raumbereich zwischen den Kernen befinden (also im gesamten Mittelbereich, nicht nur auf der Kernverbindungsgeraden), erteilen dem rechten Kern eine Beschleunigung, die tendenziell den Kernabstand verringert.
- Teilladungen, die sich im linken Außenbereich befinden, würden den rechten Kern auf den linken Kern hin beschleunigen, also den Kernabstand verringern.
- Teilladungen, die sich im rechten Außenbereich befinden, erteilen dem rechten Kern eine Beschleunigung, die tendenziell die Kernabstoßung vom linken Kern unterstützt, also den Kernabstand vergrößert.

to the assumption 2: $q_e = -\frac{1}{4}e$; $Q = +e$

Attraction by negative charge:

$$F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e \cdot \left(-\frac{1}{4}e\right)}{r^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R^2}$$

Repulsion by positive charge:

$$F_K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R^2} = -F_e$$

Since $F_e = -F_K$ is independent of R (again, at each core spacing), this assumption does not lead to a unique stable bond distance. In addition, of course, the question is where the rest of the total of two elementary charges should be assumed:

This question should be illustrated with Figure 2. Examining the force effect of two 1s-orbitals leads to the following consequences:

- All partial charges Δq located in the space between the cores (i.e. the entire mid-range, not just the core connecting line) will give the right core an acceleration that tends to decrease the core spacing.
- Partial charges located in the left exterior area would accelerate the right core towards the left core, thus decreasing the core spacing.
- Partial charges located in the right outer area give acceleration to the right core, which tends to support core rejection from the left core, thus increasing the core spacing.

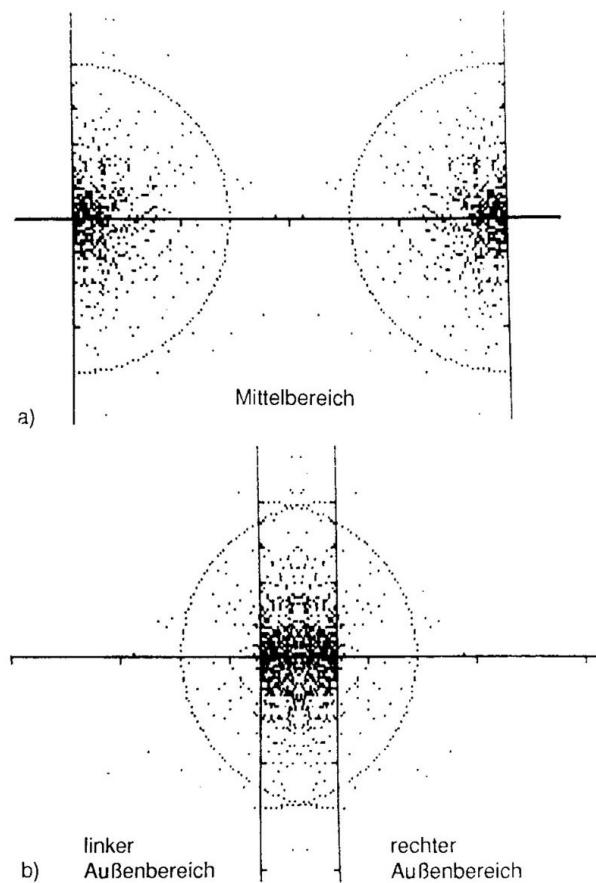


Abb.3. Annäherung (a) und Durchdringung (b) von zwei 1s-Ladungswolken (nur Mittelbereich)
 ← Fig.3. Overlapping and pervasion of two 1s charge clouds

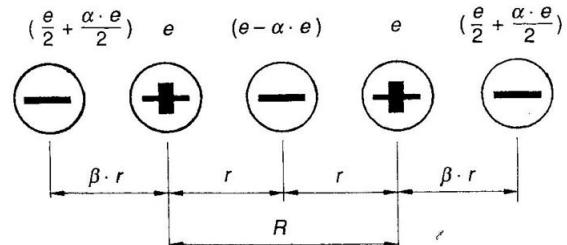


Abb. 4. Differenziertes Punktladungsmodell des Wasserstoffmoleküls
 Fig. 4. Refined point charge model of the H₂-molecule

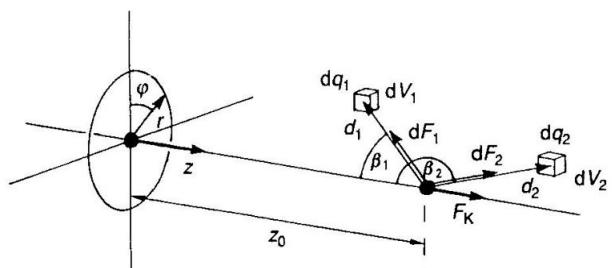


Abb. 5. Elektrostatische Kräfte zwischen Kern und negativen Ladungswolken (zylindrische Polarkoordinaten)
 Fig. 5. Electrostatic forces between nucleus and negative charge clouds (cylindrical polar coordinates)

Wesentlich für das Verständnis der chemischen Bindung ist nun, daß die Ladungen im Mittel und in den Außenbereichen während der Annäherung der Kerne nicht konstant sind. Bei starker Annäherung der Kerne verlagert sich nämlich Ladung vom kleiner werdenden Mittelbereich in die Außenbereiche, d. h. die anziehende Tendenz geht in abstoßende Tendenz über. Um die Ladungsverlagerung deutlich zu machen, ist in Abbildung 3 nur die Ladung des Mittelbereichs gezeichnet.

Überträgt man diese Situation nun wieder vereinfachend auf Ladungsmittelpunkte, so kommt man zu Abbildung 4. Der Ladungsmittelpunkt im Mittelbereich liegt aus Symmetriegründen in der Mitte auf der Kernverbindungsstrecke. Für die Teilladungen in den Außenbereichen müssen die Ladungsmittelpunkte zwar auf der Verlängerung der Kernverbindungsstrecke liegen, aber mit variablem Faktor β angenommen werden. Der Anteil $\alpha \cdot e$ der Ladung, die aus dem Mittelbereich sich auf die beiden Außenbereiche verteilt, muß in der Mitte subtrahiert und außen jeweils als $0,5 \alpha \cdot e$ addiert werden.

Folgende Kraftbeträge ergeben sich:

Anziehend:

$$F_M = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e(e-\alpha \cdot e)}{r^2} = 4 \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R^2} \cdot (1-\alpha)$$

$$F_L = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e \cdot \left(\frac{e}{2} + \frac{\alpha \cdot e}{2} \right)}{(2 \cdot r + \beta \cdot r)^2}$$

$$= 4 \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R^2} \cdot \frac{0,5 \cdot (1+\alpha)}{(2+\beta)^2}$$

Essential for the understanding of the chemical bond is that the charges in the middle and in the outer regions are not constant during the approach of the cores. In fact, when the nuclei approach strongly, the charge shifts from the decreasing central area to the outer areas, ie the attractive tendency is turning into a repulsive tendency. Figure 3 illustrates the charge transfer by showing only the charge of the mid-range.

Figure 4 shows that the center of charge in the middle region lies in the middle on the core connecting line for reasons of symmetry. For the partial charges in the outer regions, the charge centers must be assumed on the extension of the core connecting line but with variable factor β . The fraction $\alpha \cdot e$ of the charge, which is distributed from the central region to the two outer regions, must be subtracted in the middle and added as $0,5 \alpha \cdot e$ in both outer regions.

The following forces result:

Attractive:

$$F_M = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e(e-\alpha \cdot e)}{r^2} = 4 \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R^2} \cdot (1-\alpha)$$

$$F_L = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e \cdot \left(\frac{e}{2} + \frac{\alpha \cdot e}{2} \right)}{(2 \cdot r + \beta \cdot r)^2}$$

$$= 4 \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R^2} \cdot \frac{0,5 \cdot (1+\alpha)}{(2+\beta)^2}$$

Abstoßend:

$$\begin{aligned} F_R &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e \cdot \left(\frac{e}{2} + \frac{\alpha \cdot e}{2} \right)}{(\beta \cdot r)^2} \\ &= 4 \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R^2} \cdot \frac{0,5 \cdot (1+\alpha)}{\beta^2} \\ F_K &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R^2} = 4 \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R^2} \cdot \frac{1}{4} \end{aligned}$$

Die Gleichgewichtsbedingung: $F_M + F_L \stackrel{!}{=} F_R + F_K$ führt zu:

$$(1-\alpha) + \frac{1+\alpha}{2 \cdot (2+\beta)^2} \stackrel{!}{=} \frac{1+\alpha}{2\beta^2} + \frac{1}{4} \quad (\text{I})$$

Daraus ergibt sich:

$$\alpha = \frac{0,75 - B}{1 + B} \quad \text{mit} \quad B = \frac{1}{\beta^2} - \frac{0,5}{(2+\beta)^2}$$

Die Rechnung zeigt, dass es zur Erfüllung der Gleichgewichtsbedingung physikalisch sinnvolle Lösungen ($B < 0,75 \wedge \alpha > 0$) gibt, wenn $1/\beta < 0,89$ wird. Setzt man einmal beispielsweise in Gleichung I näherungsweise $\beta = 1$, so sieht man leicht, dass bei großem Abstand ($\alpha \approx 0$) die linke Seite (Anziehung) größer als die rechte Seite (Abstoßung) ist. Bei Annäherung wird α größer (β geringfügig kleiner), da ja mehr Ladung vom Mittelbereich in die Außenbereiche gelangt und somit die linke Seite abnimmt, während die rechte Seite zunimmt, bis beide Seiten gleich werden.

Diese Rechnung lässt sich in folgende sprachliche Formulierung übertragen:

- Bei Annäherung der Wasserstoffatome wird die Ladungsdichte ψ^2 zwischen den Kernen größer, aber sie strebt nicht gegen unendlich. Da aber der Raum ΔV zwischen den Kernen (Mittelbereich) bei Annäherung kleiner wird und schließlich gegen null geht, muß auch die Ladung im Mittelbereich bei Annäherung der Atome kleiner werden, bis sie schließlich die Kernabstoßung nicht mehr kompensieren kann:
- Die Anziehung wird durch immer weniger Ladung im Mittelbereich beim Annähern immer kleiner, die vermehrte Ladung in den Außenbereichen unterstützt die zunehmende Abstoßung durch die Kernladungen. Bei einem bestimmten Kernabstand werden beide Effekte gleichgroß. Dies ist der stabile Bindungsabstand, um den das Molekül schwingt.

Man vergleiche damit die sprachliche Formulierung, zu der ATKINS [5, S. 387] aus quantenmechanischen Überlegungen kommt.

Im Gegensatz zu ATKINS wurde hier jedoch ein anderes wichtiges Ziel erreicht: Ausschließlich mit dem Coulombgesetz und den Größen Ladung und Ladungsdichte wurde hier eine rein elektrostatische Beschreibung der Atombindung des Wasserstoffatoms durchgeführt. Die obige sprachliche Formulierung, in Zusammenhang mit Bildern wie

Repulsive:

$$\begin{aligned} F_R &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e \cdot \left(\frac{e}{2} + \frac{\alpha \cdot e}{2} \right)}{(\beta \cdot r)^2} \\ &= 4 \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R^2} \cdot \frac{0,5 \cdot (1+\alpha)}{\beta^2} \\ F_K &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R^2} = 4 \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R^2} \cdot \frac{1}{4} \end{aligned}$$

The equilibrium condition: $F_M + F_L \stackrel{!}{=} F_R + F_K$ leads to:

$$(1-\alpha) + \frac{1+\alpha}{2 \cdot (2+\beta)^2} \stackrel{!}{=} \frac{1+\alpha}{2\beta^2} + \frac{1}{4} \quad (\text{I})$$

This results in:

$$\alpha = \frac{0,75 - B}{1 + B} \quad \text{mit} \quad B = \frac{1}{\beta^2} - \frac{0,5}{(2+\beta)^2}$$

The calculation shows that there are physically reasonable solutions ($B < 0,75 \wedge \alpha > 0$) to satisfy the equilibrium condition when $1/\beta < 0,89$. If, for example, in equation I we approximate $\beta = 1$, we can easily see that at a large distance ($\alpha \approx 0$) the left side (attraction) is greater than the right side (repulsion). When approaching, α becomes larger (β slightly smaller) as more charge gets from the center area to the outside areas and thus the left side decreases while the right side increases until both sides become equal.

This calculation can be translated into the following verbal formulation:

- As the hydrogen atoms approach each other, the charge density ψ^2 between the nuclei increases, but not ad infinitum. However, since the space ΔV between the cores (mid-range) decreases at the approach and finally goes to zero, the charge in the central region must be smaller as the atoms approach, until it finally can not compensate for the core repulsion:
- When approaching, the attraction becomes smaller and smaller with less and less charge in the middle area, the increased charge in the outer areas supports the increasing repulsion by the nuclear charges. At a certain core distance, both effects become equal. This is the stable bond distance around which the molecule vibrates.

Compare this with the verbal formulation used by ATKINS [5, p. 387] based on quantum mechanical considerations.

In contrast to ATKINS, however, another important goal was achieved here: a purely electrostatic description of the atomic bond of the hydrogen atom was carried out here exclusively with the Coulomb law and the variables charge and charge density. The above verbal formulation, in connection with images as shown in Figure 3, can probably also

sie Abbildung 3 zeigt, kann wohl auch für die Schüler in Chemie Leistungskursen als angemessen bezeichnet werden.

4 Das Kraftintegral beim Wasserstoffatom

Will man Bindungsabstand und Bindungsenergie gleichzeitig rein elektrostatisch ermitteln, so reicht die vereinfachende Betrachtung mit Ladungsmittelpunkten nicht mehr aus. Man muß zu einer integralen Methode übergehen. Die wichtigsten Voraussetzungen des vorigen Abschnitts bleiben jedoch unverändert, einige werden allerdings erweitert:

- Die Kräfte aus den Ladungswolken werden mit Hilfe des Erwartungswertes der Ladung $d\bar{q}$ berechnet.
- Am Bindungsabstand R sollen sich alle elektrostatischen Kräfte kompensieren.
- Man versetzt sich in einen der beiden Atomkerne und betrachtet von dort aus die Relativbewegung des anderen Atomkerns bei verschiedenen Kernabständen z_0 .
- Jetzt allerdings berechnet man diese Kräfte tatsächlich nach Betrag und Richtung!
- Wenn bei einem bestimmten Kernabstand keine resultierende Kraft mehr wirkt, so wird auch in keine Richtung mehr beschleunigt. (Kräftegleichgewicht) Dieser Abstand z_0 ist dann der Bindungsabstand: $z_0 = R$

4.1 Die Kräfte

Der erste Atomkern befindet sich im Zentrum eines Koordinatensystems hier zylindrische Polarkoordinaten r, φ, z . (Abb. 5) Folgende Kräfte wirken dann auf den zweiten Kern:

- dF_1, dF_2 Kräfte der Teilladungen dq_1, dq_2 . Diese wirken jedoch nur zum Teil anziehend oder abstoßend, denn von diesen Kräften sind nur die Komponenten in der z -Richtung (Abb. 6 a) von Bedeutung.
- Wird der Winkel $\beta > 90^\circ$, so wird $\cos \beta < 0$, die Kraftwirkung wechselt von Anziehung auf Abstoßung und unterstützt die Kernabstoßung F_K .

Für die Teilkräfte dF_z ergibt sich:

$$dF_z = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e \cdot d\bar{q}}{d^2} \cdot \cos \beta \quad (\text{Coulomb - Gesetz})$$

und da $d\bar{q} = e \cdot \varphi^2 \cdot dV$ (Erwartungswert)

$$\text{folgt: } dF_z = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\varphi^2 \cdot \cos \beta}{d^2} \cdot dV$$

Mit $\cos \beta$ gemäß Abbildung 6b ergibt sich:

$$dF_z = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\varphi^2 \cdot (z_o - z)}{d^3} \cdot dV$$

Das führt zu dem Integral:

$$F_z = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi^2 \cdot (z_o - z)}{d^3} \cdot dV$$

Dieses Integral liefert die resultierende Kraft aus der gesamten Ladungswolke. Zu dieser Kraft muß dann noch die Kernabstoßungskraft F_K addiert werden. Dann ergibt sich bei jedem z_0 eine Gesamtkraft und man erhält eine Funktion $F(z_0)$.

be described as appropriate for the students in chemistry advanced courses.

4 The Force Integral of the Hydrogen Molecule

For a determining of bond distance and bond energy at once and purely electrostatically, the simplifying view with charge centers is no longer sufficient. An integral method will be a more adequate choice. However, the main requirements of the previous section remain unchanged, but some are widened:

- The forces from the charge clouds are calculated with the help of the expectation value of the charge $d\bar{q}$.
- At the bond distance R all electrostatic forces are expected to compensate.
- One of the two atomic nuclei is considered to be at rest and the relative motion of the other atomic nucleus is assessed at different core distances z_0 .
- Now, however, the accelerating forces are actually calculated according to amount and direction!
- The core distance z_0 at which the sum of all forces yields zero, indicates that no more acceleration occurs and force equilibrium is reached. $z_0=R$

4.1 The Forces

The first nucleus is in the center of a coordinate system, here cylindrical polar coordinates r, φ, z (Fig. 5). The following forces then act on the second core:

- dF_1, dF_2 : forces of the partial charges dq_1, dq_2 . However, these are only partially attractive or repulsive, because only the components in the z -direction (Fig. 6 a) of these forces are of importance.
- If the angle $\beta > 90^\circ$, then $\cos \beta < 0$, the force effect changes from attraction to repulsion and supports the core repulsion F_K .

For the partial forces dF_z arises:

$$dF_z = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e \cdot d\bar{q}}{d^2} \cdot \cos \beta \quad (\text{Coulomb's - Law})$$

and with $d\bar{q} = e \cdot \varphi^2 \cdot dV$ (expectation value)

$$\text{yields: } dF_z = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\varphi^2 \cdot \cos \beta}{d^2} \cdot dV$$

With $\cos \beta$ according to Figure 6b we get:

$$dF_z = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\varphi^2 \cdot (z_o - z)}{d^3} \cdot dV$$

This leads to the integral:

$$F_z = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi^2 \cdot (z_o - z)}{d^3} \cdot dV$$

This integral provides the resulting force from the entire charge cloud and must be added to the core repelling force F_K . For every z_0 yields a total force and the calculations leads at last to a function $F(z_0)$.

4.2 Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung

Setzt man für $\psi^2 = N_0 \cdot (\phi_1(1s) + \phi_2(1s))^2$, wobei N_0 eine Normierungsfunktion [5] der Linearkombination darstellt, so ist auf Folgendes zu achten:

In beiden 1s-Funktionen geht die (effektive) Kernladungszahl Z_{eff} ein. Da aber für $z_0 \rightarrow 0$ das System, besonders die Ladungswolken, dem Heliumatom immer ähnlicher wird (d.h. die Ladungswolke unterliegt innen der Anziehung von zwei positiven Elementarladungen, sie wird also stärker angezogen – vgl. [7, 5, S 386] –), muß dies in der Kernladungszahl Z_{eff} nachvollzogen werden.

$$\text{Bei: } Z_{\text{eff}} = \left(1 + \frac{0,81}{1 + (z_o \cdot a_o^{-1})^n} \right) \quad (a_o: \text{Bohrscher Radius})$$

n: Einflussparameter

folgt:

$$z_o \rightarrow 0 \quad \delta Z_{\text{eff}} = 1,81 = Z_{\text{eff}}(\text{He})$$

$$z_o \rightarrow \infty \quad \delta Z_{\text{eff}} = 1 = Z_{\text{eff}}(\text{H})$$

Der Einflussparameter n sagt etwas darüber aus, wie stark die Elektronenwechselwirkung mit zunehmendem Kernabstand abnimmt.

4.3 Bindungsenergie

Die berechnete Funktion $F(z_o)$ ist in Abbildung 7 dargestellt. Ausgehend von der Stelle $F(R) = 0$ wurde die Fläche zwischen Kurvenverlauf und der z-Achse in beiden Richtungen ermittelt.

Wegen $W = \int F(z_o) dz_o$ erhält man eine Funktion $W(z_o)$

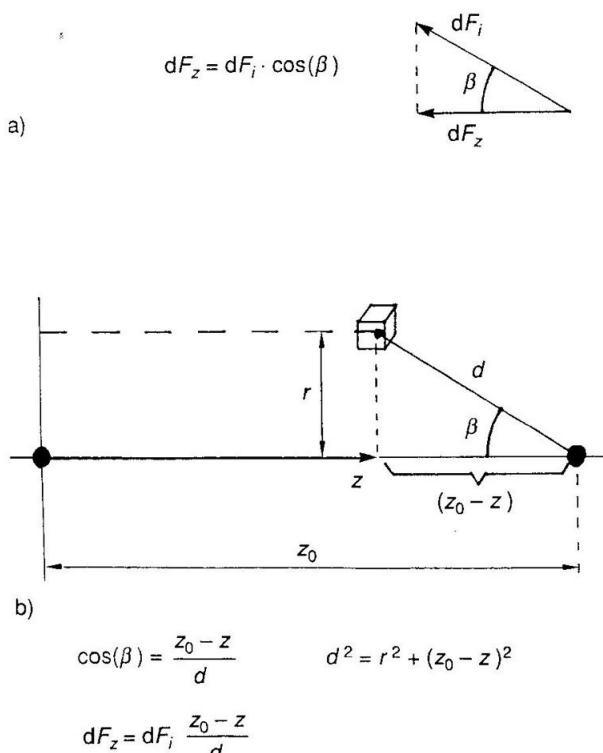


Abb.6. Darstellung der wirksamen Kraftkomponenten, a) allgemein, b) mit Bezug auf die zylindrischen Polarkoordinaten

Fig.6. Representation of the effective force components, a) generally, b) with reference to the cylindrical polar coordinates

4.2 The Electron Electron interaction

Using $\psi^2 = N_0 \cdot (\phi_1(1s) + \phi_2(1s))^2$, where N_0 represents a normalization function [5] within the linear combination, the following should be taken into account:

The effective atomic number Z_{eff} affects the function values in both 1s functions. But since for $z_o \rightarrow 0$ the system, in particular the charge cloud, is becoming more and more similar to the helium atom, this should be taken into account by the atomic number Z_{eff} . [7; 5,p386] The charge cloud is subject to the stronger internal attraction of two positive elementary charges.

$$\text{From: } Z_{\text{eff}} = \left(1 + \frac{0,81}{1 + (z_o \cdot a_o^{-1})^n} \right) \quad (a_o: \text{Bohr radius})$$

n: influence parameter

follows:

$$z_o \rightarrow 0 \quad \delta Z_{\text{eff}} = 1,81 = Z_{\text{eff}}(\text{He})$$

$$z_o \rightarrow \infty \quad \delta Z_{\text{eff}} = 1 = Z_{\text{eff}}(\text{H})$$

The influence parameter n indicates how strongly the electron interaction decreases with increasing core distance.

4.3 Bond Energy

The calculated function $F(z_o)$ is shown in Figure 7. Starting from the point $F(R) = 0$, the area between the curve and the z-axis was determined in both directions.

Because of $W = \int F(z_o) dz_o$ yields a function $W(z_o)$

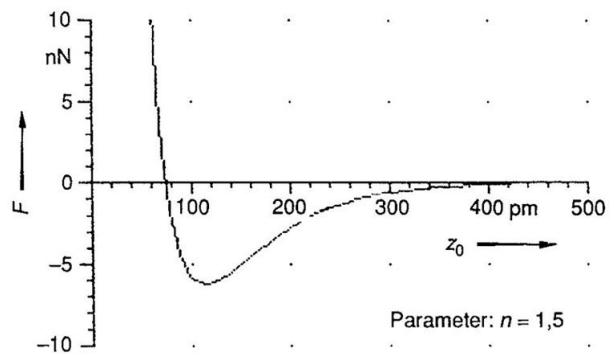


Abb.7. Berechnete Kraft-Kernabstandsfunktion $F(z_0)$ beim H_2 -Molekül

Fig.7. Calculated force-core-distance-function $F(z_o)$ for the H_2 -molecule

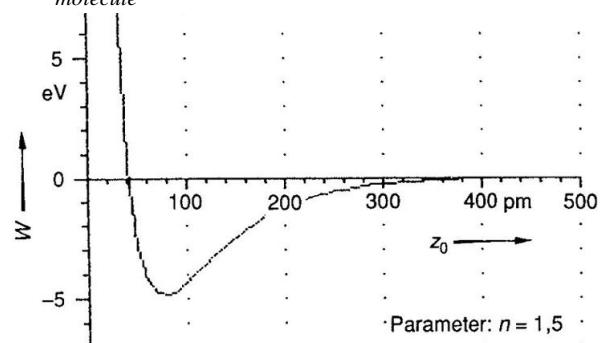


Abb.8. Berechnete Energie-Kernabstandsfunktion $W(z_0)$ beim H_2 -Molekül

Fig.8. Calculated energy-core-distance-function $W(z_o)$ for the H_2 -molecule

die ihr Minimum beim Gleichgewichtsabstand R hat, und die in Abbildung 8 dargestellt ist. Man sucht die waagerechte Asymptote, die in Abbildung 8 bereits als z_0 -Achse eingezeichnet ist. Der Abstand zwischen Asymptote und dem Minimum ist die Bindungsenergie W_b .

4.4 Ergebnisse

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Es zeigt sich, dass für verschiedene Werte des Einflussparameters n (1; 1,5; 2) die experimentellen Daten mit Abweichungen, die kleiner als 5% sind, erreicht werden können, während die in den Lehrbüchern der physikalischen Chemie mitgeteilten, quantenmechanisch berechneten Werten Abweichungen von bis zu 30 % aufweisen. [6]

4.5 Ladung im Mittelbereich $q_M(z_0)$ bei verschiedenen Kernabständen

Summiert man alle Ladungsteile $dq_i(z_0)$, die sich in den Teilvolumina dV_i des Mittelbereichs ($0 < z < z_0$) befinden, so kommt man zu dem Funktionsverlauf, der in Abbildung 9 dargestellt ist.

Man erkennt, daß man bei großem Kernabstand z_0 gerade eine Elementarladung in diesem Mittelbereich findet. Rücken die Kerne näher zusammen, so wird nicht nur die Ladungsdichte, sondern auch die Gesamtladung in diesem Mittelbereich erhöht, jedoch bereits bevor der Gleichgewichtsabstand zwischen 70 und 80 pm erreicht ist, wird schon ab etwa 140 pm wieder Ladung aus diesem Mittelbereich herausgedrängt in die Außenbereiche. Wird der Kernabstand kürzer als der Gleichgewichtsabstand, nimmt die Ladung sehr stark ab, obwohl die Ladungsdichte im Mittelbereich weiter ansteigt: Der Raum zwischen den Kernen wird so klein, daß er nicht mehr genügend Ladung aufnehmen kann, um die Kernabstoßung zu kompensieren.

Das Herausdrängen der Ladung aus dem Mittelbereich ist ganz wesentlich für das Verständnis der chemischen Bindung. Würde nämlich mit steigender Ladungsdichte auch die Gesamtladung im Mittelbereich ansteigen, so käme es auch bei noch so kleinem Kernabstand nie zu einem Überwiegen der Kernabstoßung (vgl. Abschnitt 3), sondern die Ladungen müßten zusammenfließen. Das ist aber nicht der Fall.

5 Zusammenfassung

- Die Beschreibung von Orbitalen als Ladungswolken lässt sich wesentlich anschaulicher und sachgerechter mit den Begriffen Ladung und Ladungsdichte anstelle der Begriffe Wahrscheinlichkeit und Wahrscheinlichkeitsdichte durchführen. Diese anschaulicheren Begriffe lassen sich quantenmechanisch aus dem Erwartungswert der Ladung begründen.
- Bei der Rechnung mit Ladungsmittelpunkten wurden keine expliziten Voraussetzungen über die verwendete ψ^2 -Funktion gemacht, sondern nur bestimmte Symmetrievoraussetzungen angenommen. Deshalb war mit dieser Rechnung kein Bindungsabstand erreichbar. Allerdings konnte aufgezeigt werden, daß ein elektrostatischer Gleichgewichtszustand auch in diesem einfachen Modell grundsätzlich erreichbar ist. Die sprachliche Formulierung dieses Modells liefert zu-

which has its minimum at the equilibrium distance R , and which is shown in Figure 8. This figure simultaneously shows the z_0 -axis as the horizontal asymptote. The distance between asymptote and the minimum is the binding energy W_b .

4.4 Results

The results of these calculations are shown in Table 1. It turns out that for different values of the influence parameter n (1, 1.5, 2) the experimental data can be obtained with deviations less than 4%. Quantum mechanically calculated values reported in the textbooks of physical chemistry have deviations of up to 30%. [6]

4.5 Charge in the Middle Range $q_M(z_0)$ at Different Core Distances

Summing up all charge portions $dq_i(z_0)$, which are located in the partial volumes dV_i of the middle range ($0 < z < z_0$), yields a course of the function, which is shown in Figure 9.

It can be seen that at a large core distance z_0 the mid-region contains just one elementary charge. If the nuclei get closer together, not only the charge density, but also the total charge in this central region increases. However, even before the equilibrium distance between 70 and 80 pm is reached, charge is already pushed out of this mid-region, namely if the core distance becomes smaller than 140 pm. When the core distance becomes even shorter than the equilibrium distance, the charge decreases very much, although the charge density in the center region continues to increase: the space between the cores becomes so small that it can no longer absorb enough charge to compensate the core repulsion.

The crowding out of the mid-region charge is essential to understanding the chemical bond. If the total charge in the central region would increase with increasing charge density, even if the core distance is very small, the core repulsion would never predominate the attraction between negative and positive charges (see Section 3), but rather the charges would have to flow together.

5 Conclusion

- The description of orbitals as charge clouds can be performed much clearer and more appropriate with the terms charge and charge density instead of the terms probability and probability density. These more descriptive concepts can be derived quantum mechanically from the expectation value of the charge.
- In the calculation with charge centers, no explicit assumptions were made about the used ψ^2 -function, but only certain symmetry requirements were assumed. Therefore, no bond distance was calculable with this approach. However, it could be shown that an electrostatic equilibrium state is basically achievable even in this simple model. The verbal

n	1		1,5		2		exp. Dat.
$\frac{R}{pm}$	74,2	0,3%	76,5	3,3%	78,9	6,6%	74
$\frac{W_B}{eV}$	5,11	8,3%	4,89	3,6%	4,61	-2,3%	4,72

Tab 1.: Bindungslängen R und Bindungsenergien W_B bei verschiedenen Werten des Einflußparameters n beim Wasserstoffmolekül

Bond lengths R and binding energy W_B for different values of the influence parameter n in the hydrogen molecule

treffende Aussagen über den elektrostatischen Charakter der Atombindung. insbesondere wird deutlich, daß bei Kernabständen, die kleiner als der Gleichgewichtsabstand sind, der Raum zwischen den Kernen so klein wird, daß er nicht mehr genügend negative Ladung aufnehmen kann, um die Kernabstoßung zu kompensieren. Die negative Ladung wechselt vom Mittelbereich in die Außenbereiche und unterstützt dort die Kernabstoßung.

- Das hier vorgestellte integrale Rechenverfahren beschreibt die kovalente Bindung am Beispiel des Wasserstoffmoleküls rein elektrostatisch und liefert ohne Austauschintegrale aber mit geeigneter Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung Bindungslänge und Bindungsenergie mit weniger als 4% Abweichung von den experimentellen Daten.

Literatur

- [1] W. BECK - K. HÄUSLER: Chemie, Ausgabe für Baden-Württemberg. - München: R. Oldenbourg 1984
- [2] M. JÄCKEL u. a.: Chemie heute, Sekundarbereich II, Hannover: Schroedel 1988.
- [3] W. AMANN u. a.: elemente - Chemie II. - Stuttgart: Klett 1989.
- [4] W. EISNER u. a.: elemente - Chemie I. - Stuttgart: Klett 1986.
- [5] P.W. ATKINS: Physikalische Chemie. - Weinheim: VCH 1987/88.
- [6] G. M. BARROW: Physikalische Chemie. - Wien: Bohmann 1973.
- [7] L. PAULING - J. SHERMAN: Screening Constants for Manyelectron Atoms. The Calculation and Interpretation of X-ray Term Values, and the Calculation of Atomic Scattering Factors. - Zeitschr. f. Kristallographie **81** (1931) S. 1. El

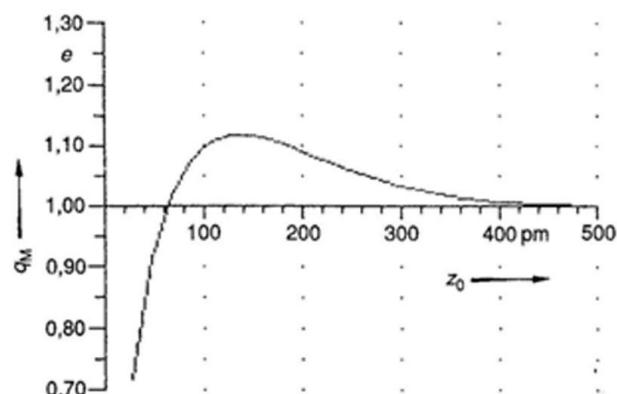


Abb. 9. Ladung des Mittelbereichs als Funktion des Kernabstands $q_M(z_0)$ der Wasserstoffmodellrechnung mit $n=1,5$

Fig. 9. Charge of the midrange as a function of the core distance $q_M(z_0)$ in the model calculation with $n = 1.5$

formulation of this model provides accurate information about the electrostatic character of the atomic bond. In particular, it becomes clear that at core spacings smaller than the equilibrium distance, the space between the cores becomes so small that it can no longer accept enough negative charge to compensate the core repulsion. The negative charge flows from the mid-range to the out-side areas and assists there the core repulsion.

- The integral calculation method presented here describes the covalent bond by the example of the hydrogen molecule purely electrostatically and provides without exchange integrals bond length and binding energy with less than 4% deviation from the experimental data. These results are chiefly due to an appropriate consideration of the electron interaction.

Literature

- [1] W. BECK - K. HÄUSLER: Chemie, Ausgabe für Baden-Württemberg. - München: R. Oldenbourg 1984
- [2] M. JÄCKEL u. a.: Chemie heute, Sekundarbereich II, Hannover: Schroedel 1988.
- [3] W. AMANN u. a.: elemente - Chemie II. - Stuttgart: Klett 1989.
- [4] W. EISNER u. a.: elemente - Chemie I. - Stuttgart: Klett 1986.
- [5] P.W. ATKINS: Physikalische Chemie. - Weinheim: VCH 1987/88.
- [6] G. M. BARROW: Physikalische Chemie. - Wien: Bohmann 1973.
- [7] L. PAULING - J. SHERMAN: Screening Constants for Manyelectron Atoms. The Calculation and Interpretation of X-ray Term Values, and the Calculation of Atomic Scattering Factors. - Zeitschr. f. Kristallographie **81** (1931) S. 1. El