

# Eine weitere Berechnung des Grundzustands des Wasserstoffmoleküls

Von BERNHARD KOCKEL

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Leipzig  
(Z. Naturforsch. **11 a**, 736—751 [1956]; eingegangen am 16. Juli 1956)

Der Grundzustand des Wasserstoffmoleküls wird nach dem Variationsverfahren für eine fünf-konstantige Zustandsfunktion berechnet [Gln. (1) bis (4)]. Die Bindungsenergie wird als Funktion des Kernabstands  $R$  im Bereich  $1 \leq R \leq 2$  BOHRscher Radien bestimmt. (Der Bereich  $R \geq 2$  soll in einer weiteren Arbeit (G. BIESS) untersucht werden.) Die stärkste Bindung ergibt sich beim Kernabstand  $R=1,42$  zu  $0,157 \text{ DRy}=4,265 \text{ eV}$ .

## 1. Der Ansatz für die Zustandsfunktion

Die Tafeln von KOTANI, AMEMIYA und SIMOSE<sup>1</sup> ermöglichen es, die Berechnungen des Grundzustands des Wasserstoffmoleküls, welche mit aus Linearkombinationen von nichtabgeschirmten oder abgeschirmten Wasserstoffatomfunktionen aufgebauten Zustandsfunktionen arbeiten, einen Schritt weiter zu treiben. Die Zustandsfunktion wird also angesetzt als

$$\psi = \sum_m \alpha_m \psi_m = \alpha_0 \psi_0 + \alpha_i \psi_i + \alpha_g \psi_g + \alpha_c \psi_c + \alpha_s \psi_s, \quad (1)$$

wobei

$$\begin{aligned} \psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{0A}(1) \psi_{0B}(2) + \psi_{0B}(1) \psi_{0A}(2)), \\ \psi_i &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{0A}(1) \psi_{0A}(2) + \psi_{0B}(1) \psi_{0B}(2)), \\ \psi_g &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (\psi_{0A}(1) \psi_{cB}(2) + \psi_{0B}(1) \psi_{cA}(2) \\ &\quad + \psi_{cA}(1) \psi_{0B}(2) + \psi_{cB}(1) \psi_{0A}(2)), \\ \psi_c &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{cA}(1) \psi_{cB}(2) + \psi_{cB}(1) \psi_{cA}(2)), \\ \psi_s &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cos(\varphi_1 - \varphi_2) (\psi_{sA}(1) \psi_{sB}(2) \\ &\quad + \psi_{sB}(1) \psi_{sA}(2)) \end{aligned} \quad (2)$$

ist, und die hier auftretenden Funktionen  $\psi_0$ ,  $\psi_c$ ,  $\psi_s$  entweder durch

$$\begin{aligned} \psi_{0A}(1) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{A1}}, \\ \psi_{cA}(1) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-kr_{A1}} r_{A1} \cos \vartheta_{A1}, \\ \psi_{sA}(1) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-kr_{A1}} r_{A1} \sin \vartheta_{A1} \end{aligned} \quad (3)$$

oder durch

$$\begin{aligned} \psi_{0A}(1) &= \frac{k^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-kr_{A1}}, \\ \psi_{cA}(1) &= \frac{k^{5/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-kr_{A1}} r_{A1} \cos \vartheta_{A1}, \\ \psi_{sA}(1) &= \frac{k^{5/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-kr_{A1}} r_{A1} \sin \vartheta_{A1} \end{aligned} \quad (4)$$

gegeben sind. Abb. 1 zeigt die Bedeutung der hier aufgetretenen Bezeichnungen. A und B kennzeichnen also die beiden Kerne, 1 und 2 sind Elektronennummern. Längeneinheit ist in (3) und (4) der Radius der ersten BOHRschen Bahn des Wasserstoffatoms. Die Schreibweisen (3) und (4) unterscheiden sich dadurch, daß in (4) eine „Abschirmungskonstante“  $k$  auftritt, die in (3) fehlt (bzw. = 1 gesetzt ist).

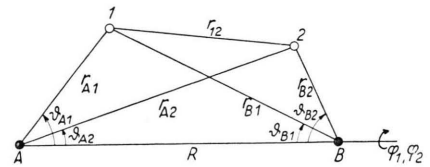


Abb. 1. Bezeichnungen.

Der einzuschlagende Rechengang ist klar. Man hat zunächst den Mittelwert  $E$  der Gesamtenergie zu bilden, der sich als Funktion des Kernabstands<sup>2</sup>  $R$  bei nichtabgeschirmten Atomfunktionen zu

$$E(R) = \frac{\sum_m \sum_n \alpha_m \alpha_n H_{mn}(R)}{\sum_m \sum_n \alpha_m \alpha_n N_{mn}(R)}, \quad (5)$$

bei abgeschirmten Atomfunktionen zu

$$E(R) = \frac{\sum_m \sum_n \alpha_m \alpha_n (k P_{mn}(kR) + k^2 K_{mn}(kR))}{\sum_m \sum_n \alpha_m \alpha_n N_{mn}(kR)} \quad (6)$$

<sup>1</sup> M. KOTANI, A. AMEMIYA u. T. SIMOSE, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **20**, Extra-Nr. 1 [1938]; **22**, Extra-Nr. 1 [1940].

<sup>2</sup> Der Kernabstand  $R$  wird festgehalten!



ergibt. Die hier auftretenden Summen sind wie in (1) über die fünf Indizes 0, i, g, c, s zu erstrecken. Die Größen  $H_{mn}$ ,  $P_{mn}$ ,  $K_{mn}$ ,  $N_{mn}$  sind der Reihe nach Matrixelemente der Gesamtenergie, d. h. des HAMILTON-Operators, der gesamten potentiellen

Energie, der gesamten kinetischen Energie und der Normierungsmatrix. Es erweist sich als praktisch, die potentielle Energie noch in drei Anteile zu unterteilen, so daß folgende Aufstellung zu berechnender Matrixelemente entsteht:

Normierung:	$N_{mn} = \int \int \psi_m \psi_n d\tau_1 d\tau_2,$	}	(7)
Wechselwirkung Kerne – Elektronen:	$V_{mn} = - \int \int \psi_m \left( \frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B2}} \right) \psi_n d\tau_1 d\tau_2,$		
Wechselwirkung der Elektronen:	$W_{mn} = \int \int \psi_m \frac{1}{r_{12}} \psi_n d\tau_1 d\tau_2,$		
Wechselwirkung der Kerne:	$\frac{1}{R} N_{mn},$		
Gesamte potentielle Energie:	$P_{mn} = V_{mn} + W_{mn} + \frac{1}{R} N_{mn},$		
Kinetische Energie:	$K_{mn} = \int \int \psi_m \left( -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{1}{2} \Delta_2 \right) \psi_n d\tau_1 d\tau_2,$		
Gesamtenergie:	$H_{mn} = P_{mn} + K_{mn}.$		

Wie die Formeln (7) zeigen, soll auch die Energie in atomaren Einheiten, d. h. in Doppel-Rydberg (DRy) angegeben werden.

Nach Berechnung dieser Matrixelemente erweist sich der Mittelwert der Energie nach (5) oder (6) als

$$E(R; \alpha_0, \alpha_i, \alpha_g, \alpha_c, \alpha_s)$$

bzw.  $E(R; k, \alpha_0, \alpha_i, \alpha_g, \alpha_c, \alpha_s), \quad (8)$

d. h. als Funktion des Kernabstandes, der Koeffizienten  $\alpha$  und, wenn sie auftritt, der Abschirmungskonstanten  $k$ . Das Ziel ist nun, die Energie als Funktion von  $R$  anzugeben, also ist (8) für einige feste Werte von  $R$  auszuwerten. Einer der Koeffizienten  $\alpha$  ist, da in (1) ein Faktor frei bleibt, willkürlich wählbar;  $\alpha_0$  wird deshalb = 1 gesetzt. Für einen festen Wert von  $R$  wird also schließlich  $E$  eine Funktion von

$$\alpha_i, \alpha_g, \alpha_c, \alpha_s \quad \text{bzw.} \quad k, \alpha_i, \alpha_g, \alpha_c, \alpha_s.$$

Gemäß der Arbeitsweise des Variationsverfahrens sind dann diejenigen Werte dieser vier bzw. fünf Konstanten zu bestimmen, die den tiefsten Wert für  $E(R)$  ergeben. Die sich auf diese Weise ergebenden Kurven  $E(R)$  sind in Abb. 3 aufgezeichnet und in Abschnitt 8 näher diskutiert.

<sup>3</sup> W. HEITLER u. F. LONDON, Z. Phys. **44**, 455 [1927].

<sup>4</sup> Y. SUGIURA, Z. Phys. **45**, 484 [1927].

<sup>5</sup> S. C. WANG, Phys. Rev. **31**, 579 [1928].

## 2. Die Bedeutung der einzelnen Anteile der Zustandsfunktion

Die Bedeutung der einzelnen Anteile der Zustandsfunktion, also der Anteile  $\psi_0$ ,  $\psi_i$ ,  $\psi_g$ ,  $\psi_c$ ,  $\psi_s$ , läßt sich in verhältnismäßig anschaulicher Weise erläutern. Die erste der Funktionen,  $\psi_0$ , ist die wohl-knowne schon 1927/28 von HEITLER, LONDON<sup>3</sup>, SUGIURA<sup>4</sup> (mit  $k=1$ ) und WANG<sup>5</sup> (mit  $k$ -Variation) verwendete, aus 1s-Funktionen des H-Atoms aufgebaute Zustandsfunktion für den Grundzustand des H<sub>2</sub>-Moleküls.  $\psi_i$  ist eine zuerst von WEINBAUM<sup>6</sup> mitverwendete Funktion, deren beide Summanden Ionenzustände bedeuten. Der erste Summand, vgl. (2), bedeutet nämlich Aufenthalt beider Elektronen bei Kern A, der zweite Summand Aufenthalt beider Elektronen bei Kern B. Ihre Bedeutung kann also dadurch gekennzeichnet werden, daß sie zu Molekülsymbolen



gehören.  $\psi_g$  ist – ungefähr – die Zusatzfunktion, die zuerst von ROSEN<sup>7</sup> verwendet wurde. ROSEN setzte

$$\begin{aligned} \psi_{\text{ROSEN}} \propto & \{ (\psi_{0A}(1) + \beta \psi_{cA}(1)) \\ & \cdot (\psi_{0B}(2) + \beta \psi_{cB}(2)) \\ & + (\psi_{0A}(2) + \beta \psi_{cA}(2)) (\psi_{0B}(1) + \beta \psi_{cB}(1)) \} \end{aligned}$$

<sup>6</sup> S. WEINBAUM, J. Chem. Phys. **1**, 593 [1933].

<sup>7</sup> N. ROSEN, Phys. Rev. **38**, 2099 [1931].

an. Das bedeutet in der Schreibweise von Abschnitt 1, daß

$$\psi_{\text{ROSEN}} \text{ prop. } \{\psi_0 + 2\beta\psi_g + \beta^2\psi_c\} \quad (10)$$

ist. In (9) bedeutet der erste Summand bei positivem  $\beta$ , daß sich die zunächst um den Kern A symmetrische „Verteilung“ des Elektrons (1) mit ihrem „Schwerpunkt“ etwas in Richtung auf den Kern B verschiebt und daß der Verteilungsschwerpunkt des Elektrons (2) sich etwas von Kern B in Richtung auf den Kern A verschiebt. Der zweite Summand von (9) bedeutet dasselbe nach Vertauschung der Elektronenziffern.

Die letzten beiden Anteile  $\psi_c$  und  $\psi_s$  wurden zuerst von HIRSCHFELDER und LINNET<sup>8</sup> verwendet, die eine Zustandsfunktion  $\psi = \psi_0 + \alpha_i\psi_i + \alpha_c\psi_c + \alpha_s\psi_s$  untersuchen, also die in der vorliegenden Arbeit benutzte Zustandsfunktion ohne das  $\psi_g$ -Glied.

Die Bedeutung von  $\psi_c$  macht man sich am besten an Hand von Abb. 2 klar, in der der Kernabstand R

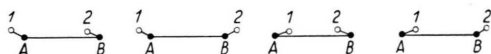


Abb. 2. Zur Diskussion über das Vorzeichen von  $\alpha_c$ .

groß (gegen 1) sein soll. Wegen des großen Kernabstands überwiegt der erste Summand von  $\psi_c$  in allen vier gezeichneten Elektronenlagen den zweiten, und das Vorzeichen von  $\psi_c$  ergibt sich deshalb für die vier Lagen der Reihe nach zu negativ, positiv, positiv, negativ. Die erste und vierte Lage sind aber die energetisch günstigeren, wie man sofort sieht, wenn man Kern A und Elektron 1, Kern B und Elektron 2 zu Dipolen zusammenfaßt und jeden dieser Dipole unter der Kraftwirkung des anderen betrachtet. Damit sollten die erste und vierte Lage in der Zustandsfunktion des Moleküls anteilmäßig stärker beteiligt sein, womit von vornherein zu erwarten ist, daß der Koeffizient  $\alpha_c$  für große Kernabstände negativ sein muß. Die Bedeutung von  $\alpha_s$  schließlich erkennt man, wenn man bedenkt, daß das Vorzeichen von  $\psi_s$  durch das Vorzeichen von  $\cos(\varphi_1 - \varphi_2)$  gegeben ist. Da es energetisch günstiger ist, wenn sich die beiden Elektronen, von der Kernverbindungsline aus gesehen, einander gegenüber befinden, muß die Zustandsfunktion des Moleküls größer sein, wenn  $\cos(\varphi_1 - \varphi_2) < 0$  ist, als wenn dieser  $\cos > 0$  ist. Damit ist von vornherein für alle Kernabstände R der Koeffizient  $\alpha_s$  als negativ zu erwarten.

### 3. Die bei der Berechnung der Energie auftretenden Matrixelemente

Für die Auswertung von (5) oder (6) ist die Berechnung der in der Aufstellung (7) enthaltenen 90 Matrixelemente nötig. Sie sind im folgenden zusammengestellt.

#### a) Elemente der Normierungsmatrix

$$N_{00} = 1 + \left\{ \int \psi_{0A} \psi_{0B} d\tau \right\}^2$$

$$N_{0i} = 2 \int \psi_{0A} \psi_{0B} d\tau$$

$$N_{0g} = \int \psi_{0A} \psi_{0B} d\tau \int \psi_{0A} \psi_{cB} d\tau$$

$$N_{0c} = \left\{ \int \psi_{0A} \psi_{cB} d\tau \right\}^2$$

$$N_{0s} = 0$$

$$N_{ii} = N_{00}$$

$$N_{ig} = \int \psi_{0A} \psi_{cB} d\tau$$

$$N_{ic} = 0.$$

$$N_{is} = 0$$

$$N_{gg} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left\{ \int \psi_{0A} \psi_{cB} d\tau \right\}^2 + \frac{1}{2} \int \psi_{0A} \psi_{0B} d\tau \int \psi_{cA} \psi_{cB} d\tau$$

$$N_{gc} = \int \psi_{0A} \psi_{cB} d\tau \int \psi_{cA} \psi_{cB} d\tau$$

$$N_{gs} = 0$$

$$N_{cc} = 1 + \left\{ \int \psi_{cA} \psi_{cB} d\tau \right\}^2$$

$$N_{cs} = 0$$

$$N_{ss} = 2 + \frac{1}{2} \left\{ \int \psi_{sA} \psi_{sB} d\tau \right\}^2$$

#### b) Matrixelemente der Wechselwirkungsenergie Kerne-Elektronen

$$-V_{00} = 2 + 2 \int \frac{\psi_{0A}^2}{r_B} d\tau + 4 \int \frac{\psi_{0A} \psi_{0B}}{r_A} d\tau \cdot \int \psi_{0A} \psi_{0B} d\tau$$

$$-V_{0i} = 2 \int \psi_{0A} \psi_{0B} d\tau + 2 \int \frac{\psi_{0A}^2}{r_B} d\tau \int \psi_{0A} \psi_{0B} d\tau + 4 \int \frac{\psi_{0A} \psi_{0B}}{r_A} d\tau$$

<sup>8</sup> J. O. HIRSCHFELDER u. J. W. LINNET, J. Chem. Phys. **18**, 130 [1950].

$$\begin{aligned}
-V_{0g} &= \int \frac{\psi_{0A} \psi_{cA}}{r_B} d\tau + 2 \int \frac{\psi_{0A} \psi_{0B}}{r_A} d\tau \int \psi_{0A} \psi_{cB} d\tau + \int \psi_{0A} \psi_{cB} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) d\tau \int \psi_{0A} \psi_{0B} d\tau \\
-V_{0c} &= 2 \int \psi_{0A} \psi_{cB} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) d\tau \int \psi_{0A} \psi_{cB} d\tau \\
-V_{0s} &= 0 \\
-V_{ii} &= -V_{00} \\
-V_{ig} &= \int \psi_{0A} \psi_{cB} d\tau + \int \frac{\psi_{0A}^2}{r_B} d\tau \int \psi_{0A} \psi_{cB} d\tau + \int \frac{\psi_{0A} \psi_{cA}}{r_B} d\tau \int \psi_{0A} \psi_{0B} d\tau + \int \psi_{0A} \psi_{cB} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) d\tau \\
-V_{ic} &= 2 \int \frac{\psi_{0A} \psi_{cA}}{r_B} d\tau \int \psi_{0A} \psi_{cB} d\tau \\
-V_{is} &= 0 \\
-V_{gg} &= \frac{3}{4} + \frac{1}{2} \int \frac{\psi_{0A}^2}{r_B} d\tau + \frac{1}{2} \int \frac{\psi_{cA}^2}{r_B} d\tau + \int \frac{\psi_{0A} \psi_{0B}}{r_A} d\tau \int \psi_{cA} \psi_{cB} d\tau \\
&\quad + \int \frac{\psi_{cA} \psi_{cB}}{r_A} d\tau \int \psi_{0A} \psi_{0B} d\tau + \int \psi_{0A} \psi_{cB} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_A} \right) d\tau \int \psi_{0A} \psi_{cB} d\tau \\
-V_{gc} &= \int \frac{\psi_{0A} \psi_{cA}}{r_B} d\tau + \int \psi_{0A} \psi_{cB} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) d\tau \int \psi_{cA} \psi_{cB} d\tau + 2 \int \frac{\psi_{cA} \psi_{cB}}{r_A} d\tau \int \psi_{0A} \psi_{cB} d\tau \\
-V_{gs} &= 0 \\
-V_{cc} &= 1 + 2 \int \frac{\psi_{cA}^2}{r_B} d\tau + 4 \int \frac{\psi_{cA} \psi_{cB}}{r_A} d\tau \int \psi_{cA} \psi_{cB} d\tau \\
-V_{cs} &= 0 \\
-V_{ss} &= 2 + 2 \int \frac{\psi_{sA}^2}{r_B} d\tau + 2 \int \frac{\psi_{sA} \psi_{sB}}{r_A} d\tau \int \psi_{sA} \psi_{sB} d\tau .
\end{aligned}$$

*c) Matrixelemente der kinetischen Energie*

$$\begin{aligned}
K_{00} &= -N_{00} + 2 + 2 \int \frac{\psi_{0A} \psi_{0B}}{r_A} d\tau \int \psi_{0A} \psi_{0B} d\tau \\
K_{0i} &= -N_{0i} + 2 \int \psi_{0A} \psi_{0B} d\tau + 2 \int \frac{\psi_{0A} \psi_{0B}}{r_A} d\tau \\
K_{0g} &= -N_{0g} + \int \frac{\psi_{0A} \psi_{0B}}{r_A} d\tau \int \psi_{0A} \psi_{cB} d\tau + 2 \int \frac{\psi_{0A} \psi_{cB}}{r_B} d\tau \int \psi_{0A} \psi_{0B} d\tau \\
K_{0c} &= -N_{0c} + 4 \int \frac{\psi_{0A} \psi_{cB}}{r_B} d\tau \int \psi_{0A} \psi_{cB} d\tau \\
K_{0s} &= 0 \\
K_{ii} &= K_{00} \\
K_{ig} &= -N_{ig} + \int \psi_{0A} \psi_{cB} d\tau + 2 \int \frac{\psi_{0A} \psi_{cB}}{r_B} d\tau \\
K_{ic} &= 0 \\
K_{is} &= 0 \\
K_{gg} &= -N_{gg} + 1 + \frac{1}{2} \int \frac{\psi_{0A} \psi_{0B}}{r_A} d\tau \int \psi_{cA} \psi_{cB} d\tau + \int \frac{\psi_{cA} \psi_{cB}}{r_A} d\tau \int \psi_{0A} \psi_{0B} d\tau \\
&\quad + \int \frac{\psi_{0A} \psi_{cB}}{r_B} d\tau \int \psi_{0A} \psi_{cB} d\tau + \frac{1}{2} \int \frac{\psi_{0A} \psi_{cB}}{r_A} d\tau \int \psi_{0A} \psi_{cB} d\tau \\
K_{gc} &= -N_{gc} + 2 \int \frac{\psi_{0A} \psi_{cB}}{r_B} d\tau \int \psi_{cA} \psi_{cB} d\tau + 2 \int \frac{\psi_{cA} \psi_{cB}}{r_A} d\tau \int \psi_{0A} \psi_{cB} d\tau \\
K_{gs} &= 0
\end{aligned}$$



$$K_{cc} = -N_{cc} + 2 + 4 \int \frac{\psi_{cA} \psi_{cB}}{r_A} d\tau \int \psi_{cA} \psi_{cB} d\tau$$

$$K_{cs} = 0$$

$$K_{ss} = -N_{ss} + 4 + 2 \int \frac{\psi_{sA} \psi_{sB}}{r_B} d\tau \int \psi_{sA} \psi_{sB} d\tau.$$

d) *Matrixelemente der Elektronenwechselwirkung*

$$\begin{aligned} W_{00} &= \int \int \frac{\psi_{0A}^2(1) \cdot \psi_{0B}^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{0B}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{0B}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ W_{0i} &= 2 \int \int \frac{\psi_{0A}^2(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{0B}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ W_{0g} &= \int \int \frac{\psi_{0A}^2(1) \cdot \psi_{0B}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{0B}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ W_{0c} &= \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cA}(1) \cdot \psi_{0B}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cB}(1) \cdot \psi_{0B}(2) \psi_{cA}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ W_{0s} &= \int \int \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{sA}(1) \cdot \psi_{0B}(2) \psi_{sB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad + \int \int \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{sB}(1) \cdot \psi_{0B}(2) \psi_{sA}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ W_{ii} &= \int \int \frac{\psi_{0A}^2(1) \cdot \psi_{0A}^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{0B}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{0B}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ W_{ig} &= \int \int \frac{\psi_{0A}^2(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{0B}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{cA}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ W_{ic} &= 2 \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cA}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ W_{is} &= 2 \int \int \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{sA}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{sB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ W_{gg} &= \frac{1}{2} \int \int \frac{\psi_{0A}^2(1) \cdot \psi_{cB}^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cA}(1) \cdot \psi_{0B}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{0B}(1) \cdot \psi_{cA}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cB}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ W_{gc} &= \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cA}(1) \cdot \psi_{cB}^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cB}(1) \cdot \psi_{cA}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ W_{gs} &= \int \int \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{sA}(1) \cdot \psi_{cB}(2) \psi_{sB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad + \int \int \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{sB}(1) \cdot \psi_{cB}(2) \psi_{sA}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ W_{cc} &= \int \int \frac{\psi_{cA}^2(1) \cdot \psi_{cB}^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \frac{\psi_{cA}(1) \psi_{cB}(1) \cdot \psi_{cA}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ W_{cs} &= \int \int \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{cA}(1) \psi_{sA}(1) \cdot \psi_{cB}(2) \psi_{sB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ &\quad + \int \int \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{cA}(1) \psi_{sB}(1) \cdot \psi_{cB}(2) \psi_{sA}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\ W_{ss} &= \int \int \cos^2(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{sA}^2(1) \cdot \psi_{sB}^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \cos^2(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{sA}(1) \psi_{sB}(1) \cdot \psi_{sA}(2) \psi_{sB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned}$$

Im folgenden Abschnitt 4 sind die in den Matrixelementen auftretenden Integrale berechnet worden. Mit den Bezeichnungen  $J_1$  bis  $J_{40}$  des Abschnitts 4 ergeben sich die Matrixelemente  $N_{00}$  bis  $W_{ss}$  wie folgt:

$$\begin{array}{lll} \text{a) } N_{00} = 1 + J_1^2 & N_{0c} = J_2^2 & N_{gc} = J_2 \cdot J_3 \\ N_{0i} = 2 J_1 & N_{ig} = J_2 & N_{cc} = 1 + J_3^2 \\ N_{0g} = J_1 \cdot J_2 & N_{gg} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} J_2^2 + \frac{1}{2} J_1 J_3 & N_{ss} = 2 + \frac{1}{2} J_4^2 \end{array}$$

$$b) -V_{00} = 2 + 2 J_5 + 4 J_1 \cdot J_6$$

$$-V_{0i} = 2 J_1 + 2 J_1 \cdot J_5 + 4 J_6$$

$$-V_{0g} = J_7 + 2 J_2 \cdot J_6 + J_1 (J_8 + J_9)$$

$$-V_{0c} = 2 J_2 (J_8 + J_9)$$

$$-V_{ig} = J_2 + J_2 \cdot J_5 + J_1 \cdot J_7 + J_8 + J_9$$

$$-V_{ic} = 2 J_2 \cdot J_7$$

$$-V_{gg} = \frac{3}{4} + \frac{1}{2} J_5 + \frac{1}{2} J_{10} + J_3 \cdot J_6 + J_1 \cdot J_{11} + J_2 (J_8 + J_9)$$

$$-V_{gc} = J_7 + J_3 (J_8 + J_9) + 2 J_2 \cdot J_{11}$$

$$-V_{cc} = 1 + 2 J_{10} + 4 J_3 \cdot J_{11}$$

$$-V_{ss} = 2 + 2 J_{12} + 2 J_4 \cdot J_{13}$$

$$c) K_{00} = -N_{00} + 2 + 2 J_1 \cdot J_6$$

$$K_{0i} = -N_{0i} + 2 J_1 + 2 J_6$$

$$K_{0g} = -N_{0g} + J_2 \cdot J_6 + 2 J_1 \cdot J_9$$

$$K_{0c} = -N_{0c} + 4 J_2 \cdot J_9$$

$$K_{ig} = -N_{ig} + J_2 + 2 J_9$$

$$K_{gg} = -N_{gg} + 1 + \frac{1}{2} J_3 \cdot J_6 + J_1 \cdot J_{11} + J_2 \cdot J_9 + \frac{1}{2} J_2 \cdot J_8$$

$$K_{gc} = -N_{gc} + 2 J_3 \cdot J_9 + 2 J_2 \cdot J_{11}$$

$$K_{cc} = -N_{cc} + 2 + 4 J_3 \cdot J_{11}$$

$$K_{ss} = -N_{ss} + 4 + 2 J_4 \cdot J_{13}$$

$$d) W_{00} = J_{14} + J_{30}$$

$$W_{is} = 2 J_{29}$$

$$W_{0i} = 2 J_{15}$$

$$W_{gg} = \frac{1}{2} (J_{17} + J_{21} + J_{34} + J_{35})$$

$$W_{0g} = J_{16} + J_{31}$$

$$W_{gc} = J_{22} + J_{36}$$

$$W_{0c} = J_{17} + J_{32}$$

$$W_{gs} = J_{23} + J_{37}$$

$$W_{0s} = J_{18} + J_{33}$$

$$W_{cc} = J_{24} + J_{38}$$

$$W_{ii} = J_{19} + J_{30}$$

$$W_{cs} = J_{25} + J_{39}$$

$$W_{ig} = J_{20} + J_{27}$$

$$W_{ss} = J_{26} + J_{40}$$

$$W_{ic} = 2 J_{28}$$

$$J_3 = \int \psi_{cA} \psi_{cB} d\tau = e^{-R} \left( \frac{1}{15} R^4 + \frac{2}{15} R^3 - \frac{1}{5} R^2 - R - 1 \right)$$

$$J_4 = \int \psi_{sA} \psi_{sB} d\tau = e^{-R} \left( \frac{2}{15} R^3 + \frac{4}{5} R^2 + 2 R + 2 \right)$$

$$J_5 = \int \frac{\psi_{0A}^2}{r_B} d\tau = \frac{1}{R} - e^{-2R} \left( 1 + \frac{1}{R} \right)$$

$$J_6 = \int \frac{\psi_{0A} \psi_{0B}}{r_A} d\tau = e^{-R} (R + 1)$$

$$J_7 = \int \frac{\psi_{0A} \psi_{cA}}{r_B} d\tau = \frac{1}{R^2} - e^{-2R} \left( R + 2 + 2 \frac{1}{R} + \frac{1}{R^2} \right)$$

$$J_8 = \int \frac{\psi_{0A} \psi_{cB}}{r_A} d\tau = \frac{2}{3} e^{-R} (R^2 + R)$$

$$J_9 = \int \frac{\psi_{0A} \psi_{cB}}{r_B} d\tau = \frac{1}{3} e^{-R} (R^2 + R)$$

$$J_{10} = \int \frac{\psi_{cA}^2}{r_B} d\tau = \frac{3}{R^3} + \frac{1}{R} - e^{-2R} \left( R^2 + 3 R + \frac{11}{2} + 7 \frac{1}{R} + 6 \frac{1}{R^2} + 3 \frac{1}{R^3} \right)$$

$$J_{11} = \int \frac{\psi_{cA} \psi_{cB}}{r_A} d\tau = e^{-R} \left( \frac{1}{6} R^3 - \frac{1}{2} R - \frac{1}{2} \right)$$

$$J_{12} = \int \frac{\psi_{sA}^2}{r_B} d\tau = -\frac{3}{R^3} + \frac{2}{R} + e^{-2R} \left( 1 + 4 \frac{1}{R} + 6 \frac{1}{R^2} + 3 \frac{1}{R^3} \right)$$

$$J_{13} = \int \frac{\psi_{sA} \psi_{sB}}{r_A} d\tau = e^{-R} \left( \frac{1}{3} R^2 + R + 1 \right)$$

$$J_{14} = \int \int \frac{\psi_{0A}^2(1) \cdot \psi_{0B}^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{1}{R} - e^{-2R} \left( \frac{1}{6} R^2 + \frac{3}{4} R + \frac{11}{8} + \frac{1}{R} \right)$$

$$J_{15} = \int \int \frac{\psi_{0A}^2(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{0B}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = e^{-R} \left( R + \frac{1}{8} + \frac{5}{16} \frac{1}{R} \right) - e^{-3R} \left( \frac{1}{8} + \frac{5}{16} \frac{1}{R} \right)$$

$$J_{16} = \int \int \frac{\psi_{0A}^2(1) \cdot \psi_{0B}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{1}{R^2} - e^{-2R} \left( \frac{1}{12} R^3 + \frac{11}{24} R^2 + \frac{59}{48} R + 2 + 2 \frac{1}{R} + \frac{1}{R^2} \right)$$

$$J_{17} = \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cA}(1) \cdot \psi_{0B}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{2}{R^3} - e^{-2R} \left( \frac{1}{30} R^4 + \frac{1}{5} R^3 + \frac{77}{120} R^2 + \frac{71}{48} R + \frac{263}{96} + 4 \frac{1}{R} + 4 \frac{1}{R^2} + 2 \frac{1}{R^3} \right)$$

#### 4. Die in den Matrixelementen auftretenden Integrale

In den im vorigen Abschnitt berechneten Matrixelementen treten vierzig Integrale auf, deren Werte im folgenden angegeben werden. Da in der Literatur noch keine Einhelligkeit über die Bezeichnungen herrscht, sind sie einfach durchnummeriert worden. Eine Tabelle am Ende des Abschnitts gibt einen Vergleich mit den Bezeichnungen anderer Autoren.

$$J_1 = \int \psi_{0B} \psi_{0B} d\tau = e^{-R} \left( \frac{1}{3} R^2 + R + 1 \right)$$

$$J_2 = \int \psi_{0A} \psi_{cB} d\tau = \frac{R}{2} e^{-R} \left( \frac{1}{3} R^2 + R + 1 \right)$$

$$\begin{aligned}
J_{18} &= \int \int \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{sA}(1) \cdot \psi_{0B}(2) \psi_{sB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \frac{2}{R^3} - e^{-2R} \left( \frac{1}{30} R^3 + \frac{4}{15} R^2 + \frac{25}{24} R + \frac{121}{48} + 4 \frac{1}{R} + 4 \frac{1}{R^2} + 2 \frac{1}{R^3} \right) \\
J_{19} &= \int \int \frac{\psi_{0A^2}(1) \cdot \psi_{0A^2}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5}{8} \\
J_{20} &= \int \int \frac{\psi_{0A^2}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= e^{-R} \left( \frac{2}{3} R^2 - \frac{5}{24} R + \frac{5}{8} - \frac{13}{64} \frac{1}{R} - \frac{13}{64} \frac{1}{R^2} \right) + e^{-3R} \left( \frac{3}{16} + \frac{39}{64} \frac{1}{R} + \frac{13}{64} \frac{1}{R^2} \right) \\
J_{21} &= \int \int \frac{\psi_{0A^2}(1) \psi_{cB^2}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{3}{R^3} + \frac{1}{R} - e^{-2R} \left( \frac{1}{20} R^4 + \frac{41}{120} R^3 + \frac{301}{240} R^2 + \frac{25}{8} R + \frac{89}{16} + 7 \frac{1}{R} + 6 \frac{1}{R^2} + 3 \frac{1}{R^3} \right) \\
J_{22} &= \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cA}(1) \cdot \psi_{cB^2}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \frac{9}{R^4} + \frac{1}{R^2} - e^{-2R} \left( \frac{1}{60} R^5 + \frac{7}{60} R^4 + \frac{113}{240} R^3 + \frac{697}{480} R^2 + \frac{3577}{960} R + 8 + 14 \frac{1}{R} + 19 \frac{1}{R^2} + 18 \frac{1}{R^3} + 9 \frac{1}{R^4} \right) \\
J_{23} &= \int \int \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{sA}(1) \cdot \psi_{cB}(2) \psi_{sB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \frac{9}{R^4} - e^{-2R} \left( \frac{1}{60} R^4 + \frac{3}{20} R^3 + \frac{57}{80} R^2 + \frac{377}{160} R + 6 + 12 \frac{1}{R} + 18 \frac{1}{R^2} + 18 \frac{1}{R^3} + 9 \frac{1}{R^4} \right) \\
J_{24} &= \int \int \frac{\psi_{cA^2}(1) \cdot \psi_{cB^2}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \frac{54}{R^5} + \frac{6}{R^3} + \frac{1}{R} - e^{-2R} \left( \frac{1}{140} R^6 + \frac{87}{840} R^5 + \frac{15}{70} R^4 + \frac{893}{840} R^3 + \frac{23809}{6720} R^2 + \frac{6411}{640} R + \frac{30731}{1280} + 49 \frac{1}{R} + 84 \frac{1}{R^2} + 114 \frac{1}{R^3} \right. \\
&\quad \left. + 108 \frac{1}{R^4} + 54 \frac{1}{R^5} \right). \\
J_{25} &= \int \int \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{cA}(1) \psi_{sA}(1) \cdot \psi_{cB}(2) \psi_{sB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \frac{54}{R^5} - e^{-2R} \left( \frac{1}{140} R^5 + \frac{19}{280} R^4 + \frac{201}{560} R^3 + \frac{201}{140} R^2 + \frac{1563}{320} R + \frac{9243}{640} + 36 \frac{1}{R} + 72 \frac{1}{R^2} + 108 \frac{1}{R^3} + 108 \frac{1}{R^4} + 54 \frac{1}{R^5} \right) \\
J_{26} &= \int \int \cos^2(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{sA^2}(1) \cdot \psi_{sB^2}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \frac{54}{R^5} - \frac{6}{R^3} + \frac{2}{R} - e^{-2R} \left( \frac{1}{70} R^4 + \frac{13}{84} R^3 + \frac{709}{840} R^2 + \frac{63}{20} R + \frac{383}{40} + 26 \frac{1}{R} + 60 \frac{1}{R^2} + 102 \frac{1}{R^3} + 108 \frac{1}{R^4} + 54 \frac{1}{R^5} \right)
\end{aligned}$$

In den nächsten drei Formeln treten das Exponentialintegral

$$-\text{Ei}(-x) = \int_x^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt$$

und die Konstante  $\gamma = 1,781\,072$  ( $\log \gamma = 0,577\,216$ ) auf

$$\begin{aligned}
J_{27} &= \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{0B}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{cA}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= e^R (\text{Ei}(-4R) - \text{Ei}(-2R)) \left( 2 - \frac{6}{R} + \frac{6}{R^2} \right) + e^{-R} (\ln \gamma R - \text{Ei}(-2R)) \left( 2 + \frac{6}{R} + \frac{6}{R^2} \right) \\
&\quad - e^{-R} \left( \frac{87}{16} + \frac{479}{64} \frac{1}{R} + \frac{289}{64} \frac{1}{R^2} \right) - e^{-3R} \left( \frac{1}{8} R + \frac{5}{8} + \frac{99}{64} \frac{1}{R} + \frac{289}{64} \frac{1}{R^2} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_{28} &= \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cA}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \frac{e^R}{R^3} (\text{Ei}(-4R) - \text{Ei}(-2R)) (2R^4 - 10R^3 + 30R^2 - 60R + 60) \\
&\quad + \frac{e^{-R}}{R^3} (\ln \gamma R - \text{Ei}(-2R)) (2R^4 + 10R^3 + 30R^2 + 60R + 60) \\
&\quad - \frac{e^{-R}}{R^3} \left( \frac{103}{16} R^4 + \frac{592}{32} R^3 + \frac{2517}{64} R^2 + \frac{2527}{32} R - \frac{1313}{32} \right) - \frac{e^{-3R}}{R^3} \left( -\frac{3}{16} R^4 - \frac{21}{32} R^3 + \frac{297}{64} R^2 + \frac{99}{32} R + \frac{1313}{32} \right) \\
J_{29} &= \int \int \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{sA}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{sB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \frac{e^R}{R^3} (\text{Ei}(-2R) - \text{Ei}(-4R)) (4R^3 - 24R^2 + 60R - 60) + \frac{e^{-R}}{R^3} (\ln \gamma R - \text{Ei}(-2R)) (4R^3 + 24R^2 + 60R + 60) \\
&\quad + \frac{e^{-R}}{R^3} \left( -\frac{103}{8} R^3 - \frac{671}{16} R^2 - \frac{2527}{32} R + \frac{1313}{32} \right) + \frac{e^{-3R}}{R^3} \left( \frac{1}{8} R^3 - \frac{35}{16} R^2 - \frac{99}{32} R - \frac{1313}{32} \right).
\end{aligned}$$

Bei den letzten elf Integralen wird schließlich Gebrauch gemacht von den durch KOTANI, AMEMIYA und SIMOSE<sup>1</sup> tabulierten Funktionen

$$W_n^m(p, q; R) = \int_1^\infty \int_1^\infty d\xi_1 d\xi_2 \xi_1^p \xi_2^q (\xi_1^2 - 1)^{m/2} (\xi_2^2 - 1)^{m/2} e^{-R(\xi_1 + \xi_2)} Q_n^m(\xi_g) P_n^m(\xi_k)$$

$[\xi_g = \text{größerer}, \xi_k = \text{kleinerer der beiden Werte } \xi_1, \xi_2].$

$$\begin{aligned}
J_{30} &= \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{0B}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{0B}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \frac{R^5}{2} \left\{ \frac{1}{9} W_0^0(0, 0; R) - \frac{2}{3} W_0^0(0, 2; R) + W_0^0(2, 2; R) + \frac{4}{45} W_2^0(0, 0; R) \right\} \\
J_{31} &= \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{0B}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{R}{2} J_{30} \\
J_{32} &= \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cB}(1) \cdot \psi_{0B}(2) \psi_{cA}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \frac{R^7}{8} \left\{ \frac{1}{9} W_0^0(0, 0; R) - \frac{2}{3} W_0^0(0, 2; R) + W_0^0(2, 2; R) + \frac{4}{45} W_2^0(0, 0; R) \right. \\
&\quad \left. - \frac{3}{25} W_1^0(1, 1; R) + \frac{2}{5} W_1^0(1, 3; R) - \frac{1}{3} W_1^1(3, 3; R) - \frac{4}{175} W_3^0(1, 1; R) \right\} \\
J_{33} &= \int \int \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{sB}(1) \cdot \psi_{0B}(2) \psi_{sA}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= -\frac{R^7}{24} \left\{ \frac{1}{25} W_1^1(0, 0; R) - \frac{2}{5} W_1^1(0, 2; R) + W_1^1(2, 2; R) + \frac{4}{525} W_3^1(0, 0; R) \right\} \\
J_{34} &= \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{0B}(1) \cdot \psi_{cA}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \frac{R^7}{8} \left\{ \frac{1}{9} W_0^0(0, 0; R) - \frac{11}{15} W_0^0(0, 2; R) + \frac{1}{9} W_0^0(0, 4; R) + \frac{6}{5} W_0^0(2, 2; R) \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{3} W_0^0(2, 4; R) + \frac{4}{45} W_2^0(0, 0; R) - \frac{8}{105} W_2^0(0, 2; R) + \frac{4}{45} W_2^0(0, 4; R) \right\} \\
J_{35} &= \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cB}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \frac{R^7}{8} \left\{ \frac{1}{9} W_0^0(0, 0; R) - \frac{2}{3} W_0^0(0, 2; R) + W_0^0(2, 2; R) + \frac{4}{45} W_2^0(0, 0; R) \right. \\
&\quad \left. + \frac{3}{25} W_1^0(1, 1; R) - \frac{2}{5} W_1^0(1, 3; R) + \frac{1}{3} W_1^0(3, 3; R) + \frac{4}{175} W_3^0(1, 1; R) \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_{36} &= \iint \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cB}(1) \cdot \psi_{cA}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{R}{2} J_{34} \\
J_{37} &= \iint \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{sB}(1) \cdot \psi_{cB}(2) \psi_{sA}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{R}{2} J_{33} \\
J_{38} &= \iint \frac{\psi_{cA}(1) \psi_{cB}(1) \cdot \psi_{cA}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \frac{R^9}{32} \left\{ \frac{1}{9} W_0^0(0, 0; R) - \frac{4}{5} W_0^0(0, 2; R) + \frac{2}{9} W_0^0(0, 4; R) + \frac{36}{25} W_0^0(2, 2; R) - \frac{4}{5} W_0^0(2, 4; R) \right. \\
&\quad + \frac{1}{9} W_0^0(4, 4; R) + \frac{4}{45} W_2^0(0, 0; R) - \frac{16}{105} W_2^0(0, 2; R) + \frac{8}{45} W_2^0(0, 4; R) \\
&\quad + \frac{16}{245} W_2^0(2, 2; R) - \frac{16}{105} W_2^0(2, 4; R) + \frac{4}{45} W_2^0(4, 4; R) + \frac{64}{11025} W_4^0(2, 2; R) \left. \right\} \\
J_{39} &= \iint \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{cA}(1) \psi_{sB}(1) \cdot \psi_{cB}(2) \psi_{sA}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= \frac{R^2}{4} J_{33} + \frac{R^9}{160} \left\{ \frac{1}{49} W_2^1(1, 1; R) - \frac{2}{21} W_2^1(1, 3; R) + \frac{1}{9} W_2^1(3, 3; R) + \frac{4}{2205} W_4^1(1, 1; R) \right\} \\
J_{40} &= \iint \cos^2(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{sA}(1) \psi_{sB}(1) \cdot \psi_{sA}(2) \psi_{sB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \\
&= R^9 \left[ \frac{1}{3600} \{ W_0^0(0, 0; R) - 12 W_0^0(0, 2; R) + 10 W_0^0(0, 4; R) \right. \\
&\quad + 36 W_0^0(2, 2; R) - 60 W_0^0(2, 4; R) + 25 W_0^0(4, 4; R) \} \\
&\quad + \frac{1}{35280} \{ W_2^0(0, 0; R) + 12 W_2^0(0, 2; R) - 14 W_2^0(0, 4; R) \\
&\quad + 36 W_2^0(2, 2; R) - 84 W_2^0(2, 4; R) + 49 W_2^0(4, 4; R) \} \\
&\quad + \frac{1}{11025} \{ W_4^0(0, 0; R) - 2 W_4^0(2, 0; R) + W_4^0(2, 2; R) \} \\
&\quad + \left. \frac{1}{141120} \{ W_2^2(0, 0; R) - 14 W_2^2(0, 2; R) + 49 W_2^2(2, 2; R) \} + \frac{1}{1587600} W_4^2(0, 0; R) \right]
\end{aligned}$$

In Tab. 1 wird angegeben, unter welchen Bezeichnungen diese 40 Integrale bei ROSEN<sup>7</sup>, HIRSCHFELDER und LINNET<sup>8</sup> und KOPINECK<sup>9</sup> auftreten.

## 5. Zahlentafeln für die Matrixelemente und einige Integrale

Für die weitere Auswertung erschien es praktischer, nur die komplizierteren Integrale  $J_{27}$  bis  $J_{40}$  numerisch auszuwerten, die anderen dagegen erst in ihrer analytischen Gestalt in die Beziehung für die Matrixelemente der potentiellen, der kinetischen Energie und der Normierungsmatrix einzusetzen. So ergab sich z. B. für das 00-Element der potentiellen Energie

$$P_{00} = 2 + e^{-2R} \left( \frac{11}{9} R^3 + \frac{29}{6} R^2 + \frac{85}{12} R + \frac{11}{8} - \frac{2}{R} \right) - J_{30}. \quad (11)$$

Nachdem die Formeln für die Matrixelemente  $N_{mn}$ ,  $K_{mn}$ ,  $P_{mn}$  in der Gestalt von (11) aufgeschrieben waren, wurden sie numerisch für die Kern-

abstände  $R = 1; 1,25; 1,5; 1,75; 2; 2,25$  und  $2,5$  bestimmt. Gemäß diesem Programm entstanden die Tabellen 2 und 3.

## 6. Die $E(R)$ -Kurve im Fall $k = 1$

Wenn keine Abschirmkonstante in die Eigenfunktion (1) eingebaut wird — was so viel heißt, daß  $k$  in (4) und (6) gleich 1 gesetzt wird —, so enthält die Eigenfunktion (1) mit  $\alpha_0 = 1$  vier variierbare, linear auftretende Konstanten, nämlich  $\alpha_i$ ,  $\alpha_g$ ,  $\alpha_c$  und  $\alpha_s$ . Die günstigsten Werte für diese Parameter und die Energie sind demnach bestimmt durch

$$E(R) = \frac{\sum_m \sum_n \alpha_m \alpha_n H_{mn}(R)}{\sum_m \sum_n \alpha_m \alpha_n N_{mn}(R)}; \quad H_{mn} = P_{mn} + K_{mn}, \quad (12)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_i} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial \alpha_g} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial \alpha_c} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial \alpha_s} = 0.$$

<sup>9</sup> H. J. KOPINECK, Z. Naturforschg. **5a**, 420 [1950]; **6a**, 177 [1951]; **7a**, 785 [1952].

	ROSEN	HIRSCHFELDER, LINNET	KOPINECK		ROSEN	HIRSCHFELDER, LINNET	KOPINECK
$J_1$	$A_{31}$	$I_{00}$	—	$J_{21}$	$A_{27}$	—	—
$J_2$	$A_{32}$	$I_{c0}$	—	$J_{22}$	$A_{29}$	—	—
$J_3$	$A_{33}$	$-I_{cc}$ (vgl. <sup>10</sup> )	$S_{\sigma\sigma}$	$J_{23}$	—	—	—
$J_4$	—	$\sqrt{2} I_{ss}$	$2 S_{\pi\pi}$	$J_{24}$	$A_{30}$	$K_{cc, cc}$	$2 C_{\sigma\sigma\sigma\sigma}$
$J_5$	$A_{22}$	$G_0$	—	$J_{25}$	—	$-K_{cs, cs}$ (vgl. <sup>10, 11</sup> )	$4 C_{\pi\pi\sigma\sigma}$
$J_6$	$A_{34}$	$J_0$	—	$J_{26}$	—	$K_{ss, ss}$ (vgl. <sup>11</sup> )	$4(C_{\pi\pi\pi\pi} + C_{\pi\pi\pi'\pi'})$
$J_7$	$A_{23}$	$G_{c0}$	—	$J_{27}$	—	—	—
$J_8$	$A_{36}$	$J_{c0}$	—	$J_{28}$	—	$-L(a_0, a_c, a_0, b_c)$ (vgl. <sup>10</sup> )	—
$J_9$	$A_{35}$	$J_{c0}$	—	$J_{29}$	—	$L(a_0, a_s, a_0, b_s)$	—
$J_{10}$	$A_{24}$	$G_c$	$2 K_{\sigma\sigma}$ (vgl. <sup>12</sup> )	$J_{30}$	$A_{38}$	$L_{00, 00}$	—
$J_{11}$	$A_{37}$	$-J_c$ (vgl. <sup>10</sup> )	$2 J_{\sigma\sigma}$	$J_{31}$	$A_{39}$	—	—
$J_{12}$	—	$G_s$	$4 K_{\pi\pi}$	$J_{32}$	$J_{32} + J_{35} = A_{40}$	$-L_{0c, 0c}$ (vgl. <sup>10</sup> )	—
$J_{13}$	—	$\sqrt{2} J_s / \sqrt{I_{ss}}$	$4 J_{\pi\pi}$	$J_{33}$	—	$L_{0s, 0s}$	—
$J_{14}$	$A_{25}$	$K_{00, 00}$	—	$J_{34}$	$A_{41}$	—	—
$J_{15}$	—	$L(a_0, a_0, a_0, b_0)$	—	$J_{35}$	$J_{32} + J_{35} = A_{40}$	—	—
$J_{16}$	$A_{26}$	—	—	$J_{36}$	$A_{42}$	—	—
$J_{17}$	$A_{28}$	$-K_{0c, 0c}$ (vgl. <sup>10</sup> )	—	$J_{37}$	—	—	—
$J_{18}$	—	$K_{0s, 0s}$	—	$J_{38}$	$A_{43}$	$L_{cc, cc}$	$2 A_{\sigma\sigma\sigma\sigma}$
$J_{19}$	—	—	—	$J_{39}$	—	$-L_{cs, cs}$ (vgl. <sup>10</sup> )	$4 A_{\pi\pi\sigma\sigma}$
$J_{20}$	—	—	—	$J_{40}$	—	$L_{ss, ss}$	$4(A_{\pi\pi\pi\pi} + A_{\pi\pi\pi'\pi'})$

Tab. 1. Vergleich der Integralbezeichnungen verschiedener Autoren.

$R$	1	1,25	1,5	1,75	2	2,25	2,5
$J_{27}$	0,03834	0,04129	0,04188	0,04068	0,03822	0,03500	0,03138
$J_{28}$	-0,04060	-0,02781	-0,01560	-0,00478	+0,00424	+0,01130	+0,01647
$J_{29}$	0,12230	0,11153	0,10014	0,08871	0,07765	0,06726	0,05772
$J_{30}$	0,43665	0,36479	0,29684	0,23612	0,18416	0,14119	0,10662
$J_{31}$	0,21833	0,22798	0,22263	0,20660	0,18416	0,15883	0,13328
$J_{32}$	0,04626	0,08474	0,11496	0,13483	0,14431	0,14473	0,13812
$J_{33}$	0,11118	0,09638	0,08153	0,06748	0,05476	0,04366	0,03427
$J_{34}$	-0,24181	-0,16993	-0,10544	-0,05224	-0,01169	+0,01673	+0,03464
$J_{35}$	0,17207	0,20026	0,21898	0,22672	0,22400	0,21265	0,19508
$J_{36}$	-0,12090	-0,10621	-0,07908	-0,04571	-0,01169	+0,01882	+0,04330
$J_{37}$	0,05559	0,06024	0,06115	0,05904	0,05476	0,04912	0,04284
$J_{38}$	0,20331	0,14199	0,09357	0,06109	0,04399	0,03937	0,04327
$J_{39}$	-0,00860	+0,00414	+0,01554	+0,02469	+0,03116	+0,03493	+0,03629
$J_{40}$	0,66544	0,59278	0,51688	0,44184	0,37095	0,30628	0,24906

Tab. 2. Integrale  $J_{27}$  bis  $J_{40}$ .

Aus (12) ergibt sich bekanntlich das System von Gleichungen

$$\sum_n \alpha_n (H_{mn} - E N_{mn}) = 0, \quad (13)$$

<sup>10</sup> Ein Minus-Zeichen tritt auf, weil  $\vartheta_B$  bei HIRSCHFELDER und LINNET dem Wert  $\pi - \vartheta_B$  in dieser Arbeit entspricht.

<sup>11</sup> Mit Abweichungen.

aus dem die Säkulargleichung

$$\det |H_{mn} - E N_{mn}| = 0 \quad (14)$$

folgt. Die Lösung dieser Gl. (14) wäre aber ein sehr umständliches Verfahren gewesen. Deshalb

<sup>12</sup> Beim Eingehen in die Zahlentafeln von KOPINECK ist  $\alpha_{Kop.} = R$  und der Faktor vor den Zeilen bei KOPINECK = 1 (DRy) zu setzen.



$R$	1	1,25	1,5	1,75	2	2,25	2,5
$-P_{00}$	3,25692	3,15939	2,98103	2,79001	2,61537	2,46775	2,34879
$K_{00}$	1,52630	1,39329	1,28316	1,19690	1,13228	1,08570	1,05330
$N_{00}$	1,73683	1,63021	1,52588	1,42938	1,34393	1,27083	1,21005
$-P_{0i}$	3,18104	3,01817	2,75056	2,44934	2,14863	1,86500	1,60597
$K_{0i}$	1,47152	1,28927	1,11565	0,95576	0,81201	0,68509	0,57459
$N_{0i}$	1,71677	1,58771	1,45035	1,31054	1,17291	1,04082	0,91662
$-P_{0g}$	0,78071	0,83194	0,81046	0,74268	0,65048	0,54999	0,45199
$K_{0g}$	0,36841	0,35242	0,31350	0,26362	0,21165	0,16327	0,12148
$N_{0g}$	0,36841	0,39389	0,39441	0,37571	0,34393	0,30468	0,26256
$-P_{0c}$	0,44382	0,54849	0,61694	0,64493	0,63611	0,59859	0,54173
$K_{0c}$	0,23684	0,28690	0,31097	0,31038	0,29101	0,25888	0,22043
$N_{0c}$	0,18421	0,24618	0,29581	0,32875	0,34393	0,34276	0,32820
$-P_{0s}$	-0,23509	-0,21017	-0,18457	-0,15969	-0,13648	-0,11551	-0,09705
$-P_{ii}$	3,18644	3,05753	2,84637	2,62261	2,41635	2,23886	2,09218
$K_{ii}$	1,52630	1,39329	1,28316	1,19690	1,13228	1,08570	1,05330
$N_{ii}$	1,73683	1,63021	1,52588	1,42938	1,34393	1,27083	1,21005
$-P_{ig}$	0,87294	0,99965	1,06369	1,08095	1,06454	1,02472	0,96932
$K_{ig}$	0,49051	0,53720	0,55783	0,55752	0,54134	0,51382	0,47883
$N_{ig}$	0,42919	0,49616	0,54388	0,57336	0,58645	0,58546	0,57288
$-P_{ic}$	0,24256	0,24228	0,22882	0,20325	0,17196	0,13927	0,10822
$-P_{is}$	-0,24461	-0,22305	-0,20028	-0,17742	-0,15529	-0,13451	-0,11545
$-P_{gg}$	0,46225	0,65293	0,80939	0,92261	0,99311	1,02698	1,03266
$K_{gg}$	0,40038	0,50734	0,58462	0,63161	0,65263	0,65414	0,64279
$N_{gg}$	0,27682	0,37980	0,47295	0,54921	0,60582	0,64299	0,66292
$-P_{gc}$	-0,19447	-0,20386	-0,16393	-0,09669	-0,02138	+0,04819	+0,10393
$K_{gc}$	-0,30826	-0,25245	-0,17359	-0,09044	-0,01628	+0,04156	+0,08082
$N_{gc}$	-0,31578	-0,30411	-0,26243	-0,20153	-0,13228	-0,06388	-0,00294
$-P_{gs}$	-0,09160	-0,10086	-0,10438	-0,10310	-0,09816	-0,09074	-0,08188
$-P_{cc}$	0,88114	1,04679	1,09318	1,09613	1,09036	1,08931	1,09543
$K_{cc}$	1,36089	1,18590	1,06325	0,99416	0,96947	0,97552	0,99853
$N_{cc}$	1,54134	1,37568	1,23283	1,12354	1,05088	1,01190	1,00003
$-P_{cs}$	+0,03393	+0,01402	-0,00448	-0,02020	-0,03221	-0,04050	-0,04528
$-P_{ss}$	1,81939	2,30752	2,51265	2,56902	2,54754	2,48851	2,41517
$K_{ss}$	3,46884	3,25140	3,03775	2,83973	2,66441	2,51492	2,39143
$N_{ss}$	3,64688	3,48266	3,30847	3,13353	2,96527	2,80904	2,66820

Tab. 3. Matricelemente  $P_{mn}$ ,  $K_{mn}$ ,  $N_{mn}$ .

$R$	Zustandsfunktionstyp									
	$\psi^{(1)} = \psi_0$	$\psi^{(2)} = \psi_0 + \alpha_i^{(2)} \psi_i$		$\psi^{(3)} = \psi_0 + \alpha_i^{(3)} \psi_i + \alpha_g^{(3)} \psi_g$			$\psi^{(4)} = \psi_0 + \alpha_i^{(4)} \psi_i + \alpha_g^{(4)} \psi_g + \alpha_c^{(4)} \psi_c + \alpha_s^{(4)} \psi_s$			
	$-E$	$\alpha_i^{(2)}$	$-E$	$\alpha_i^{(3)}$	$\alpha_g^{(3)}$	$-E$	$\alpha_i^{(4)}$	$\alpha_g^{(4)}$	$\alpha_c^{(4)}$	$\alpha_s^{(4)}$
1	0,9964	-0,015	0,9964	-0,374	0,276	1,0072	-0,330	0,361	0,470	-0,035
1,25	1,0834	0,080	1,0838	-0,200	0,244	1,0912	(-0,166)	(0,292)	(0,035)	(-0,042 <sub>5</sub> )
1,5	1,1127	0,135	1,1144	-0,070	0,205	1,1197	-0,047	0,228	0,023	-0,047
1,75	1,1145	0,165	1,1179	0,018	0,171	1,1217	(0,030)	(0,179)	(0,010)	(-0,048 <sub>5</sub> )
2	1,1036	0,178	1,1084	0,071	0,143	1,1113	0,071	0,149	-0,004	-0,047

Tab. 4. Energie- und Parameterwerte für Zustandsfunktionen ohne  $k$ -Variation.

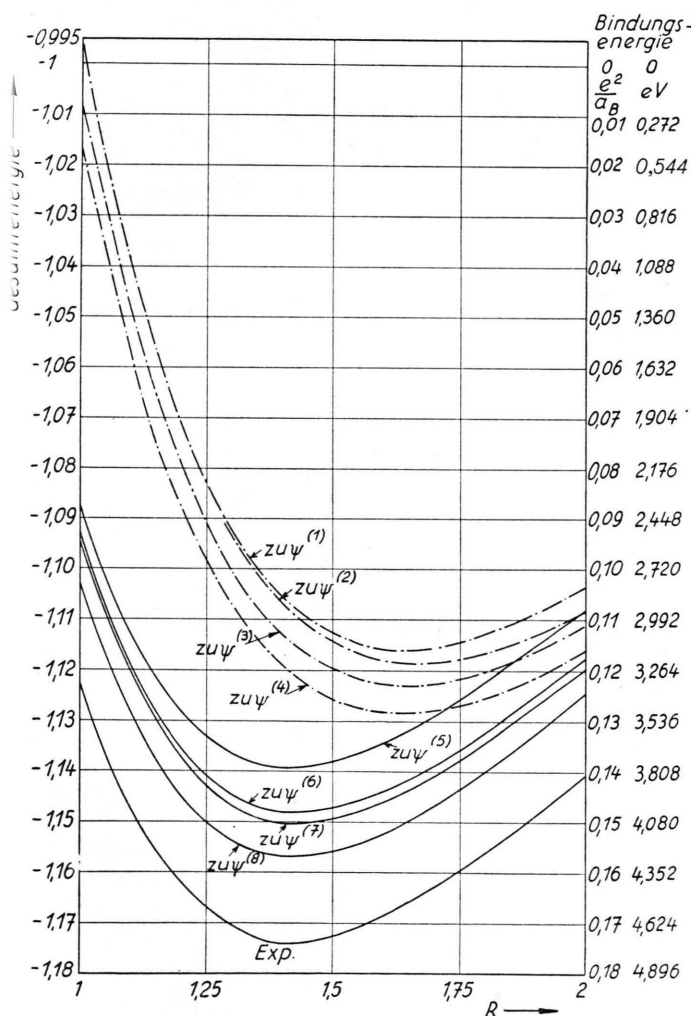
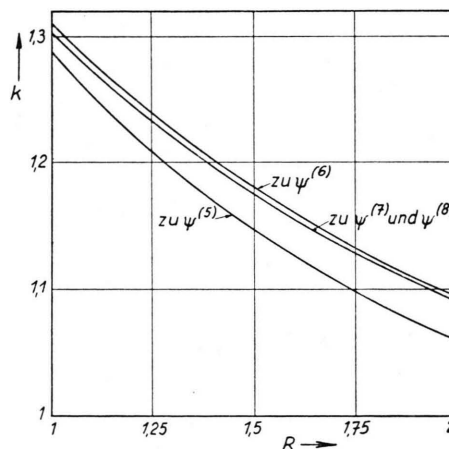
Zustands- funktions- typ	R	Parameter				Bindungsenergie in		
		$\alpha_i$	$\alpha_g$	$\alpha_c$	$\alpha_s$	DRy	eV <sup>13</sup>	kcal <sup>14</sup> Mol
$\psi^{(1)}$	1,64	—	—	—	—	0,116	3,15	72,5
$\psi^{(2)}$	1,67	0,157	—	—	—	0,119	3,23	74,4
$\psi^{(3)}$	1,65	-0,013	0,184	—	—	0,123	3,34	77,0
$\psi^{(4)}$	1,63	-0,002	0,202	0,016	-0,048	0,128	3,49	80,5
Expe- riment <sup>15</sup>	1,40	—	—	—	—	0,1743	4,74	109,3

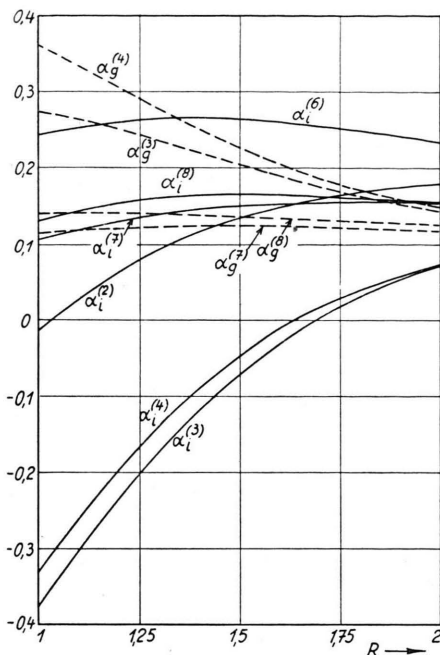
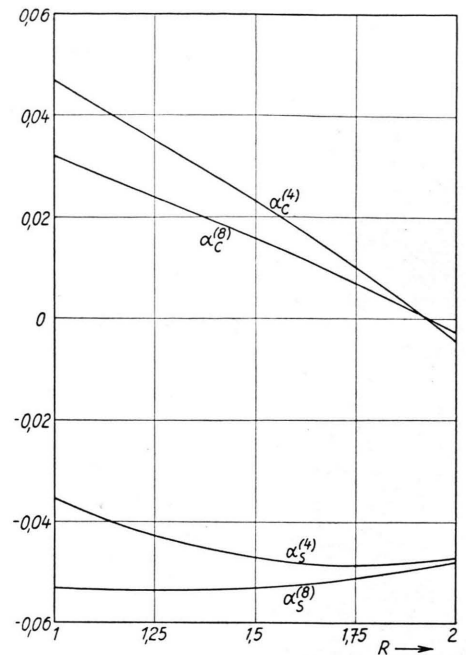
Tab. 5. Kernabstand und Parameter für das Minimum der Energie für Zustandsfunktionen ohne  $k$ -Variation.

wurde vorgezogen, die günstigsten Parameterwerte durch allmähliches Einschachteln zu finden. Dazu erwies sich als günstig, die Eigenfunktion (1) sukzes-

siv aufzubauen, also zunächst  $\psi_0$ , dann  $\psi_0 + \alpha_i \psi_i$ , dann  $\psi_0 + \alpha_i \psi_i + \alpha_g \psi_g$  usw. zu behandeln. Denn die vorher gefundenen Parameterwerte geben im allgemeinen einen ungefähren Hinweis dafür, in welcher Gegend die günstigsten Parameterwerte der nächsten Funktion liegen. Auf diese Weise entstand Tab. 4.

In dieser Tabelle sind die Kernabstände  $R$  in BOHRschen Radien, die Energien in Doppel-Rydberg angegeben. Die Energiewerte geben die Gesamtenergie des H<sub>2</sub>-Moleküls; die Bindungsenergie der beiden H-Atome zum Molekül ist um 1 Doppel-Rydberg kleiner. Die eingeklammerten Werte bei  $\psi^{(4)}$  wurden durch ein Interpolationsverfahren bestimmt, und zwar wurde zwischen den Werten von

Abb. 3. Gesamtenergie und Bindungsenergie in Abhängigkeit vom Kernabstand  $R$  für die Zustandsfunktionen  $\psi^{(1)}$  bis  $\psi^{(8)}$ .Abb. 4. Die „Abschirmkonstante“  $k$  in Abhängigkeit vom Kernabstand  $R$ .<sup>13</sup> Umgerechnet mit 1 Doppel-Rydberg = 27,2 eV.<sup>14</sup> Umgerechnet mit 1 Doppel-Rydberg = 627 kcal/Mol.<sup>15</sup> Vgl. Abschnitt 8.

Abb. 5. Die Parameter  $\alpha_i$  und  $\alpha_g$  in Abhängigkeit vom Kernabstand  $R$ .Abb. 6. Die Parameter  $\alpha_c$  und  $\alpha_s$  in Abhängigkeit vom Kernabstand  $R$ .

$\alpha_i^{(4)} - \alpha_i^{(3)}$ ,  $\alpha_g^{(4)} - \alpha_g^{(3)}$ ,  $\alpha_c^{(4)}$ ,  $\alpha_s^{(4)}$  an den Stellen  $R=1$ ; 1,5 und 2 mit Hilfe einer quadratischen Funktion von  $R$  interpoliert. Zeichnerische Darstellungen des Verlaufs der Energie und der Parameter geben die Abb. 3 bis 6. Tab. 5 enthält schließlich den Kernabstand  $R$  für das Minimum der Energie, die zugehörigen Energiewerte und Parameter.

Die Ergebnisse sind also recht schlecht, und das entspricht genau dem, was man seit den Rechnungen von HEITLER, LONDON<sup>3</sup> und SUGIURA<sup>4</sup> (mit der Zustandsfunktion  $\psi^{(1)}$ ) und WANG<sup>5</sup> (gleiche Zustandsfunktion mit  $k$ -Variation) weiß: Erst der Einbau einer variierbaren Abschirmungskonstanten  $k$  führt zu leidlicher Übereinstimmung mit der Erfahrung.

## 7. Die $E(R)$ -Kurve bei variierter Abschirmungskonstante

Wenn die Abschirmungskonstante  $k \neq 1$  in den Zustandsfunktionen auftritt, ergibt sich die Energie zu (6). Die Matrixelemente  $P_{mn}$ ,  $K_{mn}$  und  $N_{mn}$  sind demnach bei den Argumentwerten  $kR$  zu benutzen. Wenn man also langwierige Interpolationen in Tab. 3 vermeiden will, kann man bei festem  $R$  nur die Werte

$$k = \dots 1 - \frac{1}{4R}, \quad 1, \quad 1 + \frac{1}{4R}, \quad 1 + \frac{1}{2R}, \quad 1 + \frac{3}{4R} \dots,$$

$$kR = \dots R - \frac{1}{4}, \quad R, \quad R + \frac{1}{4}, \quad R + \frac{1}{2}, \quad R + \frac{3}{4} \dots$$

$R$	Zustandsfunktionen						
	$\psi^{(5)} = \psi_0$		$\psi^{(6)} = \psi_0 + \alpha_i^{(6)} \psi_i$			$\psi^{(7)} = \psi_0 + \alpha_i^{(7)} \psi_i + \alpha_g^{(7)}$	
	$k^{(5)}$	$-E$	$k^{(6)}$	$\alpha_i^{(6)}$	$-E$	$k^{(7)}$	$\alpha_i^{(7)}$
1	1,288	1,0887	1,310	0,245	1,0941	1,302	0,105
1,25	1,208	1,1335	1,238	0,264	1,1413	1,232	0,137
1,5	1,147	1,1380	1,180	0,264	1,1472	1,175	0,150
1,75	1,098	1,1260	1,133	0,252	1,1358	1,129	0,155
2	1,062	1,1080	1,095	0,234	1,1177	1,093	0,154

Tab. 7. Energie- und Parameterw

$R$	$k$	$kR$	$\alpha_i$	$\alpha_g$	$\alpha_c$	$\alpha_s$	$-E$
1	1	1	-0,3304	0,3610	0,0467	-0,0348	1,01618
1	1,25	1,25	0,0735	0,1725	0,0339	-0,0504	1,10091
1	1,5	1,5	0,3482	0,0427	0,0235	-0,0588	1,06604
1	1,302	1,302	0,132	0,141	0,032	-0,053	1,1036

Tab. 6. Ein Beispiel zur Bestimmung der Abschirmkonstanten  $k$ .

benutzen. Dabei ergab sich der tiefste Energiewert jeweils für  $k = 1 + 1/4 R$ . Deshalb wurde folgendes Verfahren gewählt: Die Energie und die Parameterwerte wurden für

$$k = 1, \quad k = 1 + \frac{1}{4R}, \quad k = 1 + \frac{1}{2R}$$

bestimmt und dann durch Interpolation mit einer quadratischen Funktion von  $k$  die günstigsten Werte für die Energie und die Parameter bestimmt. An einem Beispiel sei das Verfahren erläutert. Für die Zustandsfunktion  $\psi_0 + \alpha_i \psi_i + \alpha_g \psi_g + \alpha_c \psi_c + \alpha_s \psi_s$  ergaben sich an der Stelle  $R=1$  die 2. bis 4. Zeile der Tab. 6, durch Interpolation die 5. Zeile dieser Tabelle.

Auf diese Weise entstanden die Werte der Tab. 7, in der genau wie in Tab. 4 die Kernabstände in BOHRschen Radien, die Energiewerte in Doppel-Rydberg angegeben sind und die eingeklammerten Zahlen ebenso entstanden sind wie die eingeklammerten Zahlen in Tab. 4.

Aus dieser Tabelle werden in der folgenden die Werte der Bindungsenergie für  $\psi^{(8)}$  entnommen und mit experimentellen Werten<sup>16</sup> verglichen (Tab. 8).

Bindungsenergie für $\psi^{(8)}$				Experiment		
$R$	DRy	eV <sup>13</sup>	kcal <sup>14</sup> Mol	DRy	eV <sup>13</sup>	kcal <sup>14</sup> Mol
1	0,1036	2,82	65,0	0,124(2)	3,38	77,9
1,25	0,1504	4,09	94,3	0,167(0)	4,54	10,47
1,5	0,1557	4,24	97,6	0,172(8)	4,70	108,3
1,75	0,1435	3,90	90,0	0,159(6)	4,34	100,1
2	0,1245	3,39	78,1	0,140(7)	3,83	88,2

Tab. 8. Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den für  $\psi^{(8)}$  erhaltenen theoretischen Werten.

In Tab. 9 sind schließlich der Kernabstand für das Minimum der Energie, die zugehörigen Energiewerte und Parameter zum Vergleich mit den experimentellen Werten zusammengestellt.

<sup>16</sup> Entnommen aus der durch (15) (Abschn. 8) bestimmten Kurve.

Zustands- funktions- typ	Parameter						Bindungsenergie		
	$R$	$k$	$\alpha_i$	$\alpha_g$	$\alpha_c$	$\alpha_s$	DRy	eV <sup>13</sup>	kcal <sup>14</sup> Mol
$\psi^{(5)}$	1,41	1,167	—	—	—	—	0,139	3,79	87,3
$\psi^{(6)}$	1,43	1,196	0,265	—	—	—	0,148	4,09	92,9
$\psi^{(7)}$	1,43	1,190	0,147	0,126	—	—	0,150	4,09	94,2
$\psi^{(8)}$	1,42	1,192	0,165	0,138	0,019	-0,053	0,157	4,26 <sub>5</sub>	98,3
Exp. <sup>15</sup>	1,40	—	—	—	—	—	0,1743	4,74	109,3

Tab. 9. Kernabstand und Parameter für das Minimum der Energie für Zustandsfunktionen mit  $k$ -Variationen.

t  $k$ -Variation)

		$\psi^{(8)} = \psi_0 + \alpha_i^{(8)} \psi_i + \alpha_g^{(8)} \psi_g + \alpha_c^{(8)} \psi_c + \alpha_s^{(8)} \psi_s$					
$\alpha_g^{(7)}$	$-E$	$k^{(8)}$	$\alpha_i^{(8)}$	$\alpha_g^{(8)}$	$\alpha_c^{(8)}$	$\alpha_s^{(8)}$	$-E$
0,115	1,0954	1,302	0,132	0,141	0,32	-0,053	1,1036
0,123	1,1432	(1,232)	(0,158)	(0,140)	(0,024)	(-0,053 <sub>5</sub> )	(1,1504)
0,126	1,1494	1,175	0,165	0,137	0,016	-0,053	1,1557
0,124	1,1381	(1,129)	(0,163 <sub>5</sub> )	(0,132)	(0,007)	(-0,051)	(1,1435)
0,117	1,1199	1,092	0,155	0,124	-0,002	-0,048	1,1245

Zustandsfunktionen mit  $k$ -Variation.

## 8. Diskussion der Ergebnisse

Diese Diskussion soll an Hand der Tab. 8 und einiger zeichnerischer Darstellungen erfolgen. Abb. 3 zeigt die  $E(R)$ -Kurven für Kernabstände zwischen 1 und 2 BOHRschen Radien für die 8 Zustandsfunktionen  $\psi^{(1)}$  bis  $\psi^{(8)}$  zusammen mit einer „experimentellen“ Kurve. Für letztere wurde die Dissoziationsenergie von 0,1646 Doppel-Rydberg<sup>17</sup> und die aus der Analyse des Rotationsschwingungsspektrums stammenden Angaben von RYDBERG<sup>18</sup> verwendet. Die mit „Exp.“ gekennzeichnete Kurve ist also eine durch die Werte

$$\begin{array}{cccccc} R & 1,011 & 1,087 & 1,228 & 1,40^* & 1,672 & 1,937 \\ -E(R) & 1,1277 & 1,1456 & 1,1646 & 1,1743^* & 1,1646 & 1,1456 \end{array} \quad (15)$$

gezeichnete Kurve (\* Kurvenminimum).

Beim Vergleich der Kurven erkennt man, daß auch für die beste, also die größte Zahl variierbarer Parameter besitzende Funktion  $\psi^{(8)}$  der Fehler gegenüber der experimentellen Kurve noch beträchtlich ist. Der Einbau der Parameter  $\alpha_i$ ,  $\alpha_g$ ,  $\alpha_c$ ,  $\alpha_s$  verringert den Abstand der WANG-Kurve (Eigenfunktion  $\psi^{(5)}$ ) von der experimentellen Kurve nur ungefähr auf die Hälfte. Tab. 8 zeigt, daß der Fehler der Bindungsenergie immer noch 17, 10, 10, 10, 11% für  $R=1, 1,25, 1,5, 1,75, 2$  beträgt. Ursprünglich bestand die Vermutung, daß sich eine maximale Bindungsenergie von ungefähr 4,35 eV ergeben würde, weil von HIRSCHFELDER und LINNET<sup>8</sup> für ihre Zustandsfunktion

$$\psi_{HL} = \psi_0 + \alpha_i \psi_i + \alpha_c \psi_c + \alpha_s \psi_s$$

eine größte Bindungsenergie von 4,25 eV angegeben worden war. Für eine solche Funktion wurden die

Werte nur für  $R=1,5$  neu bestimmt zu

$$k=1,19; \alpha_i=0,25; \alpha_c=0,014; \alpha_s=-0,055; \\ -E=1,1532 \text{ DRy},$$

woraus gemäß dem Verlauf der anderen  $E(R)$ -Kurven für die Zustandsfunktion  $\psi_{HL}$  eine größte Bindungsenergie von 0,154 DRy = 4,195 eV = 96,7 kcal/Mol geschätzt wurde. Die Ursache für diese Diskrepanz von 4,195 gegen 4,25 eV liegt in verschiedenen Werten für das Element  $N_{0c}$  der Normierungsmatrix. Von der obengenannten Vermutung blieb also nur richtig, daß der Einbau der Funktion  $\psi_g$  in der Tat eine Verbesserung der Bindungsenergie von 0,07 eV bringt.

Der Kernabstand für das Energieminimum ergab sich für die Funktionen  $\psi^{(5)}$  bis  $\psi^{(8)}$  zu 1,41 bis 1,43, so daß wenigstens für diesen Wert gute Übereinstimmung mit der Erfahrung besteht.

Der Verlauf des Parameters  $k$  ist in Abb. 4 gezeichnet. In allen Fällen findet man einen allmählichen Abfall. Von früheren Arbeiten über das  $H_2$ -Molekül ist bekannt, daß  $k$  in der Gegend von  $R=3$  unter 1 absinkt. In der Nähe dieses  $R$ -Wertes sind also Berührungspunkte zu erwarten zwischen den  $E(R)$ -Kurven, die zu  $\psi^{(1)}$  und  $\psi^{(5)}$ ,  $\psi^{(2)}$  und  $\psi^{(6)}$ ,  $\psi^{(3)}$  und  $\psi^{(7)}$ ,  $\psi^{(4)}$  und  $\psi^{(8)}$  gehören.

Das Verhalten der Parameter  $\alpha_i$  und  $\alpha_g$  (Abb. 5) soll von vornherein nur für die besseren Zustandsfunktionen  $\psi^{(5)}$  bis  $\psi^{(8)}$  untersucht werden. Bei Betrachtung der Tab. 7 fällt sofort auf, daß bis auf wenige Prozent Fehler eine Gleichung

$$\alpha_i^{(6)} = \alpha_i^{(7)} + \alpha_g^{(7)}$$

besteht. Der Grund hierfür liegt darin, daß beide Parameter in einer Beziehung qualitativ die gleiche Bedeutung haben. Schreibt man nämlich

$$\begin{aligned} \psi_0 + \alpha_i \psi_i &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ (\psi_{0A}(1) + \underline{\alpha \psi_{0B}(1)}) (\psi_{0B}(2) + \bar{\alpha} \psi_{0A}(2)) \right. \\ &\quad \left. + (\psi_{0A}(2) + \bar{\alpha} \psi_{0B}(2)) (\psi_{0B}(1) + \alpha \psi_{0A}(1)) \right\} \frac{1}{1+\alpha^2} \text{ mit } \alpha_i = \frac{2\bar{\alpha}}{1+\alpha^2}, \\ \psi_0 + \alpha_g \psi_g &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left( \psi_{0A}(1) + \frac{1}{2} \alpha_g \psi_{cA}(1) \right) \left( \psi_{0B}(2) + \frac{1}{2} \alpha_g \psi_{cB}(2) \right) \right. \\ &\quad \left. + \left( \psi_{0A}(2) + \frac{1}{2} \alpha_g \psi_{cA}(2) \right) \left( \psi_{0B}(1) + \frac{1}{2} \alpha_g \psi_{cB}(1) \right) - \text{Korrektur prop. } \alpha_g^2 \right\}, \end{aligned}$$

so zeigen die unterstrichenen Terme, daß sowohl der Einbau von  $\psi_i$  wie der von  $\psi_g$  eine Verschiebung des „Verteilungsschwerpunkts“ jedes Elektrons in

Richtung auf den anderen Kern bedeutet. Beim Einbau beider Zusatzfunktionen  $\psi_i$  und  $\psi_g$  in die Zustandsfunktion, also beim Übergang von  $\psi^{(6)}$  zu  $\psi^{(7)}$ ,

<sup>17</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN [Energie des tiefsten Schwingungsniveaus, vgl. (15)].

<sup>18</sup> R. RYDBERG, Z. Phys. **73**, 376 [1932].

Lage	festgelegt durch	$R = 1$	1,25	1,5	1,75	2
1	$r_{A1}=0, r_{B2}=0$	1	1	1	1	1
2	$r_{A1}=0, r_{A2}=0$	0,400	0,323	0,257	0,201	0,154
3	$r_{A1}=r_{A2}=r_{B1}=r_{B2}=\frac{1}{2}R$	0,335	0,237	0,166	0,114	0,076
4	$r_{A1}=r_{A2}=r_{B1}=r_{B2}=R/\sqrt{2}, \varphi_1-\varphi_2=0$	0,110	0,065	0,036	0,020	0,011
5	$r_{A1}=r_{A2}=r_{B1}=r_{B2}=R/\sqrt{2}, \varphi_1-\varphi_2=\pi$	0,118	0,072	0,041	0,024	0,014

Tab. 10. Relative Werte von  $\psi^2$  für  $\psi^{(8)}$  für fünf verschiedene Elektronenlagen.

teilen sich gewissermaßen die beiden Parameter  $\alpha_i$  und  $\alpha_g$  in die Aufgabe, diese Verschiebung der Elektronenschwerpunkte durchzuführen.

Über die Parameter  $\alpha_c$  und  $\alpha_s$  ist schon in Abschnitt 2 einiges gesagt worden. Die dortigen Aussagen, daß  $\alpha_s$  sich immer negativ ergeben und daß  $\alpha_c$  für große  $R$  negativ sein muß, bestätigt der Verlauf von  $\alpha_c$  und  $\alpha_s$  in Tab. 4 und 7 und Abb. 6.

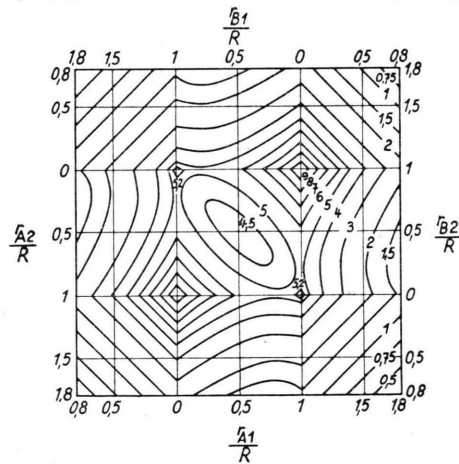
Zum Schluß soll die Bedeutung der Zustandsfunktion  $\psi^{(8)}$  zunächst veranschaulicht werden, indem die relative Wahrscheinlichkeit von fünf Elektronenlagen für die Kernabstände 1, 1,25, 1,5, 1,75, 2 aufgeschrieben wird. Das heißt, es soll  $(\psi^{(8)})^2$  für fünf Punkte des 6-dimensionalen Konfigurationsraumes angegeben werden. Als diese fünf Lagen wurden gewählt: Beide Elektronen genau am Ort verschiedener Kerne (Lage 1), genau am Ort desselben Kernes (Lage 2), beide Elektronen in der Mitte der Kernverbindungsline (Lage 3), beide Elektronen am gleichen Ort in der Mittelebene zu den Kernen und um  $R/\sqrt{2}$  von den Kernen entfernt (Lage 4), beide Elektronen in der Mittelebene zu den Kernen, um  $R/\sqrt{2}$  von den Kernen und um  $R$  voneinander entfernt. Da nur relative Werte angegeben werden sollen, wurde  $(\psi^{(8)})^2$  für die Lage 1 gleich 1 gesetzt und der in der Zustandsfunktion freie Faktor durch diese Angabe für alle Lagen festgelegt.

Wie zu erwarten war, ergibt sich, daß die Lagen 2 bis 5 um so unwahrscheinlicher werden, je größer der Abstand ist. Der Unterschied zwischen den Werten für die Lagen 4 und 5 ist natürlich durch den Anteil  $\psi_s$  der Zustandsfunktion bedingt. Die Angaben zur Lage 2 kann man als Maß für den Ionenanteil  $j$  der Zustandsfunktion ansehen; besser ist es, ihn so zu definieren, daß er sich bei gleichem Wert von  $\psi^2$  für die Lagen 1 und 2 zu 0,5 ergibt. Das leistet

$$j = \frac{\psi^2(\text{Lage 2})}{\psi^2(\text{Lage 1}) + \psi^2(\text{Lage 2})},$$

wobei sich der Reihe nach die Ionenanteile 0,286; 0,244; 0,205; 0,167; 0,133 für die Abstände  $R = 1$  bis  $R = 2$  ergeben.

Abb. 7 gibt schließlich für die Zustandsfunktion  $\psi^{(8)}$  einen zweidimensionalen Schnitt durch den Konfigurationsraum  $r_1, r_2$ , indem sie die Werte von  $\psi^{(8)}(r_1, r_2)$  für die Lage beider Elektronen auf der Kernverbindungsline angibt. Dabei ist in dieser Abbildung so normiert worden, daß  $\psi^{(8)}$  für die beiden wahrscheinlichsten Lagen (Elektronen am Ort verschiedener Kerne) gleich 10 gesetzt ist. Bei einer Abbildung dieser Art ist der Einfluß der Anteile  $\psi_g, \psi_s, \psi_c$  in der Zustandsfunktion geringfügig.

Abb. 7.  $\psi^{(8)}$ -Werte bei Lage beider Elektronen auf der Kernverbindungsline.

Der Anteil  $\psi_i$  führt zu den Nebenmaxima, die zur Lage beider Elektronen (genau) am Ort desselben Kernes gehören. Bei Wegfall des Ionenanteils  $\psi_i$  ändert sich die Abbildung qualitativ<sup>19</sup>. Die Nebenmaxima fallen fort und das an der Stelle

$$r_{A1} = r_{A2} = r_{B1} = r_{B2} = \frac{1}{2}R$$

lokalisierte Minimum verwandelt sich in ein Minimum längs der ganzen Strecke  $r_{A1} + r_{B2} = R, r_{A2} + r_{B1} = R$  (Hauptdiagonale im mittleren Quadrat der Abbildung).

<sup>19</sup> Vgl. Abb. 4 in B. KOCKEL, Z. Phys. (6) 15, 64 [1954].