

Eine weitere Berechnung des Grundzustands des Wasserstoffmoleküls

Von BERNHARD KOCKEL

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Leipzig
(Z. Naturforsch. **11a**, 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 SIMOSE¹ 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

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{0A}(1) \psi_{0B}(2) + \psi_{0B}(1) \psi_{0A}(2)),$$

$$\psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{0A}(1) \psi_{0A}(2) + \psi_{0B}(1) \psi_{0B}(2)),$$

$$\begin{aligned} \psi_g &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (\psi_{0A}(1) \psi_{cB}(2) + \psi_{0B}(1) \psi_{cA}(2) \\ &\quad + \psi_{cA}(1) \psi_{0B}(2) + \psi_{cB}(1) \psi_{0A}(2)), \end{aligned} \quad (2)$$

$$\psi_c = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{cA}(1) \psi_{cB}(2) + \psi_{cB}(1) \psi_{cA}(2)),$$

$$\begin{aligned} \psi_s &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cos(\varphi_1 - \varphi_2) (\psi_{sA}(1) \psi_{sB}(2) \\ &\quad + \psi_{sB}(1) \psi_{sA}(2)) \end{aligned}$$

ist, und die hier auftretenden Funktionen ψ_0 , ψ_c , ψ_s entweder durch

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

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

oder durch

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

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).

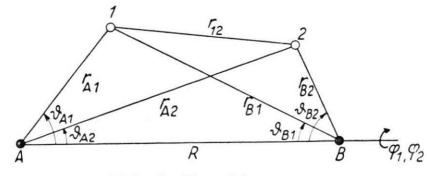


Abb. 1. Bezeichnungen.

Der einzuschlagende Rechengang ist klar. Man hat zunächst den Mittelwert E der Gesamtenergie zu bilden, der sich als Funktion des Kernabstands² 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

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

² Der Kernabstand R wird festgehalten!



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

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

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

d. h. als Funktion des Kernabstandes, der Koeffizienten α 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 α ist, da in (1) ein Faktor frei bleibt, willkürlich wählbar; α_0 wird deshalb = 1 gesetzt. Für einen festen Wert von R wird also schließlich E eine Funktion von

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

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.

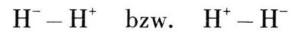
³ W. HEITLER u. F. LONDON, Z. Phys. **44**, 455 [1927].

⁴ Y. SUGIURA, Z. Phys. **45**, 484 [1927].

⁵ 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 ψ_0 , ψ_i , ψ_g , ψ_c , ψ_s , läßt sich in verhältnismäßig anschaulicher Weise erläutern. Die erste der Funktionen, ψ_0 , ist die wohlbekannte schon 1927/28 von HEITLER, LONDON³, SUGIURA⁴ (mit $k=1$) und WANG⁵ (mit k -Variation) verwendete, aus 1s-Funktionen des H-Atoms aufgebaute Zustandsfunktion für den Grundzustand des H₂-Moleküls. ψ_i ist eine zuerst von WEINBAUM⁶ 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. ψ_g ist – ungefähr – die Zusatzfunktion, die zuerst von ROSEN⁷ verwendet wurde. ROSEN setzte

$$\psi_{\text{ROSEN}} \text{ prop. } \{ (\psi_{0A}(1) + \beta \psi_{cA}(1)) \\ \cdot (\psi_{0B}(2) + \beta \psi_{cB}(2)) \\ + (\psi_{0A}(2) + \beta \psi_{cA}(2)) (\psi_{0B}(1) + \beta \psi_{cB}(1)) \}$$

⁶ S. WEINBAUM, J. Chem. Phys. **1**, 593 [1933].

⁷ 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 β , 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 ψ_c und ψ_s wurden zuerst von HIRSCHFELDER und LINNET⁸ verwendet, die eine Zustandsfunktion $\psi = \psi_0 + \alpha_i \psi_i + \alpha_c \psi_c + \alpha_s \psi_s$ untersuchten, also die in der vorliegenden Arbeit benutzte Zustandsfunktion ohne das ψ_g -Glied.

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

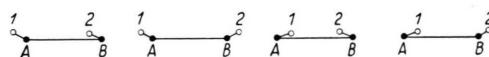


Abb. 2. Zur Diskussion über das Vorzeichen von α_c .

groß (gegen 1) sein soll. Wegen des großen Kernabstands überwiegt der erste Summand von ψ_c in allen vier gezeichneten Elektronenlagen den zweiten, und das Vorzeichen von ψ_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 α_c für große Kernabstände negativ sein muß. Die Bedeutung von α_s schließlich erkennt man, wenn man bedenkt, daß das Vorzeichen von ψ_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 α_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

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

$$N_{is} = 0$$

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

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

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

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

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

$$N_{gs} = 0$$

$$N_{0s} = 0$$

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

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

$$N_{es} = 0$$

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

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

$$N_{ic} = 0 .$$

b) Matrixelemente der Wechselwirkungsenergie Kerne-Elektronen

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

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

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

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

c) Matrixelemente der kinetischen Energie

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

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

$$K_{cs} = 0$$

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

d) Matrixelemente der Elektronenwechselwirkung

$$W_{00} = \int \int \frac{\psi_{0A}^2(1) \cdot \psi_{0B}^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{0B}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{0B}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$W_{0i} = 2 \int \int \frac{\psi_{0A}^2(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{0B}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$W_{0g} = \int \int \frac{\psi_{0A}^2(1) \cdot \psi_{0B}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{0B}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$W_{0c} = \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cA}(1) \cdot \psi_{0B}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cB}(1) \cdot \psi_{0B}(2) \psi_{cA}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$W_{0s} = \int \int \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{sA}(1) \cdot \psi_{0B}(2) \psi_{sB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{sB}(1) \cdot \psi_{0B}(2) \psi_{sA}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$W_{ii} = \int \int \frac{\psi_{0A}^2(1) \cdot \psi_{0A}^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{0B}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{0B}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$W_{ig} = \int \int \frac{\psi_{0A}^2(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{0B}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{cA}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$W_{ic} = 2 \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cA}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$W_{is} = 2 \int \int \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{sA}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{sB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$W_{gg} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\psi_{0A}^2(1) \cdot \psi_{cB}^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cA}(1) \cdot \psi_{0B}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{0B}(1) \cdot \psi_{cA}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cB}(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$W_{gc} = \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cA}(1) \cdot \psi_{cB}^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cB}(1) \cdot \psi_{cA}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$W_{gs} = \int \int \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{sA}(1) \cdot \psi_{cB}(2) \psi_{sB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{sB}(1) \cdot \psi_{cB}(2) \psi_{sA}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$W_{ce} = \int \int \frac{\psi_{cA}^2(1) \cdot \psi_{cB}^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \frac{\psi_{cA}(1) \psi_{cB}(1) \cdot \psi_{cA}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$W_{es} = \int \int \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{cA}(1) \psi_{sA}(1) \cdot \psi_{cB}(2) \psi_{sB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{cA}(1) \psi_{sB}(1) \cdot \psi_{cB}(2) \psi_{sA}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$W_{ss} = \int \int \cos^2(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{sA}^2(1) \cdot \psi_{sB}^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + \int \int \cos^2(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\psi_{sA}(1) \psi_{sB}(1) \cdot \psi_{sA}(2) \psi_{sB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 .$$

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:

$$a) N_{00} = 1 + J_1^2$$

$$N_{0c} = J_2^2$$

$$N_{gc} = J_2 \cdot J_3$$

$$N_{0i} = 2 J_1$$

$$N_{ig} = J_2$$

$$N_{cc} = 1 + J_3^2$$

$$N_{0g} = J_1 \cdot J_2$$

$$N_{gg} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} J_2^2 + \frac{1}{2} J_1 J_3$$

$$N_{ss} = 2 + \frac{1}{2} J_4^2$$

b) $-V_{00} = 2 + 2 J_5 + 4 J_1 \cdot J_6$ $J_3 = \int \psi_{cA} \psi_{cB} d\tau = e^{-R} \left(\frac{1}{15} R^4 + \frac{2}{15} R^3 - \frac{1}{5} R^2 - R - 1 \right)$
 $-V_{0i} = 2 J_1 + 2 J_1 \cdot J_5 + 4 J_6$
 $-V_{0g} = J_7 + 2 J_2 \cdot J_6 + J_1 (J_8 + J_9)$ $J_4 = \int \psi_{sA} \psi_{sB} d\tau = e^{-R} \left(\frac{2}{15} R^3 + \frac{4}{5} R^2 + 2 R + 2 \right)$
 $-V_{0c} = 2 J_2 (J_8 + J_9)$
 $-V_{ig} = J_2 + J_2 \cdot J_5 + J_1 \cdot J_7 + J_8 + J_9$ $J_5 = \int \frac{\psi_{0A}^2}{r_B} d\tau = \frac{1}{R} - e^{-2R} \left(1 + \frac{1}{R} \right)$
 $-V_{ic} = 2 J_2 \cdot J_7$
 $-V_{gg} = \frac{3}{4} + \frac{1}{2} J_5 + \frac{1}{2} J_{10} + J_3 \cdot J_6 + J_1 \cdot J_{11} + J_2 (J_8 + J_9)$ $J_6 = \int \frac{\psi_{0A} \psi_{0B}}{r_A} d\tau = e^{-R} (R + 1)$
 $-V_{gc} = J_7 + J_3 (J_8 + J_9) + 2 J_2 \cdot J_{11}$ $J_7 = \int \frac{\psi_{0A} \psi_{cA}}{r_B} d\tau = \frac{1}{R^2} - e^{-2R} \left(R + 2 + 2 \frac{1}{R} + \frac{1}{R^2} \right)$
 $-V_{cc} = 1 + 2 J_{10} + 4 J_3 \cdot J_{11}$
 $-V_{ss} = 2 + 2 J_{12} + 2 J_4 \cdot J_{13}$ $J_8 = \int \frac{\psi_{0A} \psi_{cB}}{r_A} d\tau = \frac{2}{3} e^{-R} (R^2 + R)$

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) $W_{00} = J_{14} + J_{30}$ $W_{is} = 2 J_{29}$
 $W_{0i} = 2 J_{15}$ $W_{gg} = \frac{1}{2} (J_{17} + J_{21} + J_{34} + J_{35})$
 $W_{0g} = J_{16} + J_{31}$ $W_{gc} = J_{22} + J_{36}$
 $W_{0c} = J_{17} + J_{32}$ $W_{gs} = J_{23} + J_{37}$
 $W_{0s} = J_{18} + J_{33}$ $W_{ce} = J_{24} + J_{38}$
 $W_{ii} = J_{19} + J_{30}$ $W_{cs} = J_{25} + J_{39}$
 $W_{ig} = J_{20} + J_{27}$ $W_{ss} = J_{26} + J_{40}$
 $W_{ic} = 2 J_{28}$.

$J_3 = \int \psi_{cA} \psi_{cB} d\tau = e^{-R} \left(\frac{1}{15} R^4 + \frac{2}{15} R^3 - \frac{1}{5} R^2 - R - 1 \right)$
 $J_4 = \int \psi_{sA} \psi_{sB} d\tau = e^{-R} \left(\frac{2}{15} R^3 + \frac{4}{5} R^2 + 2 R + 2 \right)$
 $J_5 = \int \frac{\psi_{0A}^2}{r_B} d\tau = \frac{1}{R} - e^{-2R} \left(1 + \frac{1}{R} \right)$
 $J_6 = \int \frac{\psi_{0A} \psi_{0B}}{r_A} d\tau = e^{-R} (R + 1)$
 $J_7 = \int \frac{\psi_{0A} \psi_{cA}}{r_B} d\tau = \frac{1}{R^2} - e^{-2R} \left(R + 2 + 2 \frac{1}{R} + \frac{1}{R^2} \right)$
 $J_8 = \int \frac{\psi_{0A} \psi_{cB}}{r_A} d\tau = \frac{2}{3} e^{-R} (R^2 + R)$
 $J_9 = \int \frac{\psi_{0A} \psi_{cB}}{r_B} d\tau = \frac{1}{3} e^{-R} (R^2 + R)$
 $J_{10} = \int \frac{\psi_{cA}^2}{r_B} d\tau = \frac{3}{R^3} + \frac{1}{R} - e^{-2R} \left(R^2 + 3 R + \frac{11}{2} + 7 \frac{1}{R} + 6 \frac{1}{R^2} + 3 \frac{1}{R^3} \right)$
 $J_{11} = \int \frac{\psi_{sA} \psi_{cB}}{r_A} d\tau = e^{-R} \left(\frac{1}{6} R^3 - \frac{1}{2} R - \frac{1}{2} \right)$
 $J_{12} = \int \frac{\psi_{sA}^2}{r_B} d\tau = -\frac{3}{R^3} + \frac{2}{R} + e^{-2R} \left(1 + 4 \frac{1}{R} + 6 \frac{1}{R^2} + 3 \frac{1}{R^3} \right)$
 $J_{13} = \int \frac{\psi_{sA} \psi_{sB}}{r_A} d\tau = e^{-R} \left(\frac{1}{3} R^2 + R + 1 \right)$
 $J_{14} = \int \int \frac{\psi_{0A}^2(1) \cdot \psi_{0B}^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{1}{R} - e^{-2R} \left(\frac{1}{6} R^2 + \frac{3}{4} R + \frac{11}{8} + \frac{1}{R} \right)$
 $J_{15} = \int \int \frac{\psi_{0A}^2(1) \cdot \psi_{0A}(2) \psi_{0B}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = e^{-R} \left(R + \frac{1}{8} + \frac{5}{16} \frac{1}{R} \right) - e^{-3R} \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{16} \frac{1}{R} \right)$
 $J_{16} = \int \int \frac{\psi_{0A}^2(1) \cdot \psi_{0B}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{1}{R^2} - e^{-2R} \left(\frac{1}{12} R^3 + \frac{11}{24} R^2 + \frac{59}{48} R + 2 + 2 \frac{1}{R} + \frac{1}{R^2} \right)$
 $J_{17} = \int \int \frac{\psi_{0A}(1) \psi_{cA}(1) \cdot \psi_{0B}(2) \psi_{cB}(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{2}{R^3} - e^{-2R} \left(\frac{1}{30} R^4 + \frac{1}{5} R^3 + \frac{77}{120} R^2 + \frac{71}{48} R + \frac{263}{96} \right) + 4 \frac{1}{R} + 4 \frac{1}{R^2} + 2 \frac{1}{R^3}$

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 durchnumeriert 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) \cdot \psi_{sA}(1) \cdot \psi_{0B}(2) \cdot \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) \cdot \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) \cdot \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) \cdot \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) \cdot \psi_{sA}(1) \cdot \psi_{cB}(2) \cdot \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) \cdot \psi_{sA}(1) \cdot \psi_{cB}(2) \cdot \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

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

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

Bei den letzten elf Integralen wird schließlich Gebrauch gemacht von den durch KOTANI, AMEMIYA und SIMOSE¹ tabulierten Funktionen

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

[ξ_g = größerer, ξ_k = kleinerer der beiden Werte ξ_1, ξ_2].

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

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

In Tab. 1 wird angegeben, unter welchen Bezeichnungen diese 40 Integrale bei ROSEN⁷, HIRSCHFELDER und LINNET⁸ und KOPINECK⁹ 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-

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

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 α_i , α_g , α_c und α_s . Die günstigsten Werte für diese Parameter und die Energie sind demnach bestimmt durch

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

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

	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. ¹⁰⁾	$S_{\sigma\sigma}$	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. ^{10, 11)}	$4 C_{\pi\pi\sigma\sigma}$
J_6	A_{34}	J_0	—	J_{26}	—	$K_{ss, ss}$ (vgl. ¹¹⁾	$4(C_{\pi\pi\pi\pi} + C_{\pi\pi\pi'\pi'})$
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. ¹⁰⁾	—
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. ¹²⁾	J_{30}	A_{38}	$L_{00, 00}$	—
J_{11}	A_{37}	$-J_c$ (vgl. ¹⁰⁾	$2 J_{\sigma\sigma}$	J_{31}	A_{39}	—	—
J_{12}	—	G_s	$4 K_{\pi\pi}$	J_{32}	$J_{32} + J_{35} = A_{40}$	$-L_{0c, 0c}$ (vgl. ¹⁰⁾	—
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. ¹⁰⁾	—	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. ¹⁰⁾	$4 A_{\pi\pi\sigma\sigma}$
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

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

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

¹¹ 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

¹² Beim Eingehen in die Zahlentafeln von KOPINECK ist $\alpha_{\text{Kop.}} = R$ 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	0,31058	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. Matrixelemente P_{mn} , K_{mn} , N_{mn} .

R	Zustandsfunktionstyp										
	$\psi^{(1)} = \psi_0$	$\psi^{(2)} = \psi_0 + \alpha_i^{(2)} \psi_i$	$\psi^{(3)} = \psi_0 + \alpha_i^{(3)} \psi_i + \alpha_g^{(3)} \psi_g$	$\psi^{(4)} = \psi_0 + \alpha_i^{(4)} \psi_i + \alpha_g^{(4)} \psi_g + \alpha_c^{(4)} \psi_c + \alpha_s^{(4)} \psi_s$							
	$-E$	$\alpha_i^{(2)}$	$-E$	$\alpha_i^{(3)}$	$\alpha_g^{(3)}$	$-E$	$\alpha_i^{(4)}$	$\alpha_g^{(4)}$	$\alpha_c^{(4)}$	$\alpha_s^{(4)}$	$-E$
1	0,9964	-0,015	0,9964	-0,374	0,276	1,0072	-0,330	0,361	0,470	-0,035	1,0162
1,25	1,0834	0,080	1,0838	-0,200	0,244	1,0912	(-0,166)	(0,292)	(0,035)	(-0,042 ₅)	(1,0986)
1,5	1,1127	0,135	1,1144	-0,070	0,205	1,1197	-0,047	0,228	0,023	-0,047	1,1258
1,75	1,1145	0,165	1,1179	0,018	0,171	1,1217	(0,030)	(0,179)	(0,010)	(-0,048 ₅)	(1,1269)
2	1,1036	0,178	1,1084	0,071	0,143	1,1113	0,071	0,149	-0,004	-0,047	1,1160

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

Zustandsfunktions-typ	R	Parameter				Bindungsenergie in		
		α_i	α_g	α_c	α_s	DRy	eV ¹³	kcal ¹⁴ /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
Experiment ¹⁵	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 ψ_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 H₂-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

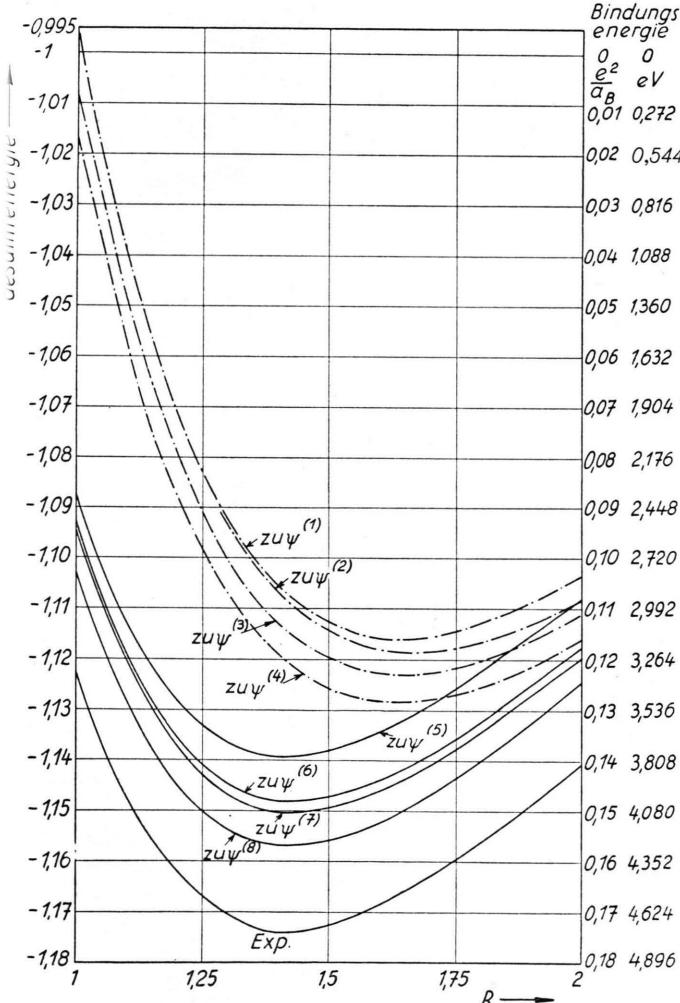
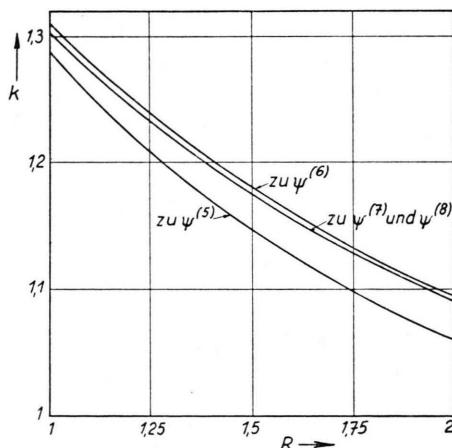
Abb. 3. Gesamtenergie und Bindungsenergie in Abhängigkeit vom Kernabstand R für die Zustandsfunktionen $\psi^{(1)}$ bis $\psi^{(8)}$.

Abb. 4. Die „Abschirmkonstante“ k in Abhängigkeit vom Kernabstand R.

¹³ Umgerechnet mit 1 Doppel-Rydberg = 27,2 eV.¹⁴ Umgerechnet mit 1 Doppel-Rydberg = 627 kcal/Mol.¹⁵ Vgl. Abschnitt 8.

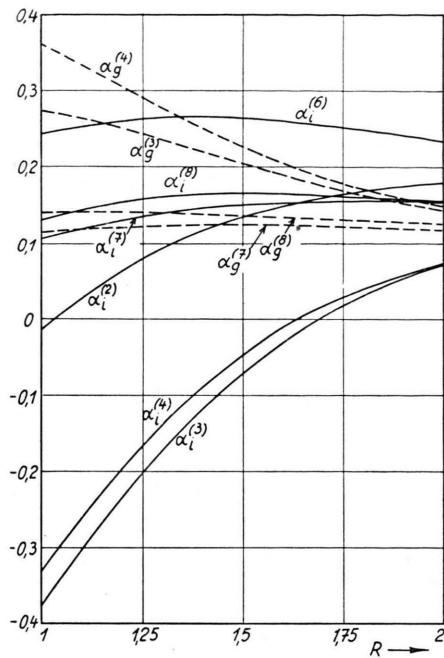


Abb. 5. Die Parameter α_i und α_g in Abhängigkeit vom Kernabstand R .

$\alpha_i^{(4)} - \alpha_i^{(3)}$, $\alpha_g^{(4)} - \alpha_g^{(3)}$, $\alpha_c^{(4)}$, $\alpha_s^{(4)}$ 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, LONDON³ und SUGIURA⁴ (mit der Zustandsfunktion $\psi^{(1)}$) und WANG⁵ (gleiche Zustandsfunktion mit k -Variation) weiß: Erst der Einbau einer variierbaren Abschirmungskonstanten k führt zu leidlicher Übereinstimmung mit der Erfahrung.

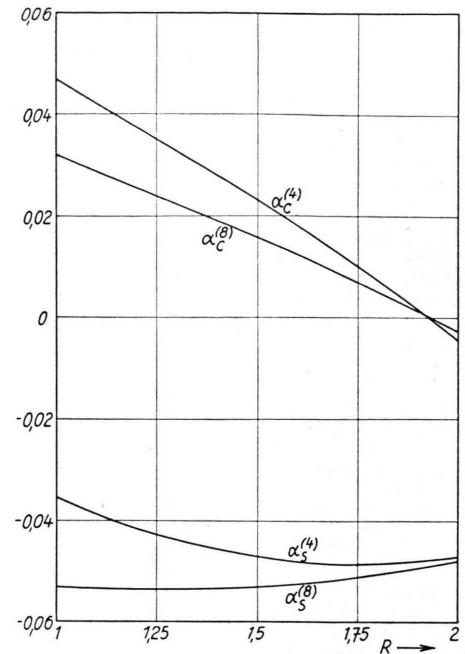


Abb. 6. Die Parameter α_c und α_s in Abhängigkeit vom Kernabstand R .

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	Zustandsfunktions						
	$\psi^{(5)} = \psi_0$		$\psi^{(6)} = \psi_0 + \alpha_i^{(6)} \psi_i$			$\psi^{(7)} = \psi_0 + \alpha_i^{(7)} \psi_i + \alpha_g^{(7)}$	
	$k^{(5)}$	$-E$	$k^{(6)}$	$\alpha_i^{(6)}$	$-E$	$k^{(7)}$	$\alpha_i^{(7)}$
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	α_i	α_g	α_c	α_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 $\psi_0 + \alpha_i \psi_i + \alpha_g \psi_g + \alpha_c \psi_c + \alpha_s \psi_s$ ergeben 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 Werten¹⁶ verglichen (Tab. 8).

R	Bindungsenergie für $\psi^{(8)}$			Experiment		
	DRy	eV ¹³	kcal ¹⁴ /Mol	DRy	eV ¹³	kcal ¹⁴ /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.

¹⁶ Entnommen aus der durch (15) (Abschn. 8) bestimmten Kurve.

Zustandsfunktions-typ	R	Parameter				Bindungsenergie		
		k	α_i	α_g	α_c	α_s	DRy	eV ¹³
$\psi^{(5)}$	1,41	1,167	—	—	—	—	0,139	3,79
$\psi^{(6)}$	1,43	1,196	0,265	—	—	—	0,148	4,09
$\psi^{(7)}$	1,43	1,190	0,147	0,126	—	—	0,150	4,09
$\psi^{(8)}$	1,42	1,192	0,165	0,138	0,019	-0,053	0,157	4,26 ₅
Exp. ¹⁵	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 ₅)	(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 ₅)	(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-Rydberg¹⁷ und die aus der Analyse des Rotationsschwingungsspektrums stammenden Angaben von RYDBERG¹⁸ verwendet. Die mit „Exp.“ gekennzeichnete Kurve ist also eine durch die Werte

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

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 α_i , α_g , α_c , α_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 LINNET⁸ für ihre Zustandsfunktion

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

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

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

woraus gemäß dem Verlauf der anderen $E(R)$ -Kurven für die Zustandsfunktion ψ_{HL} eine größte Bindungsenergie von $0,154 \text{ DRy} = 4,195 \text{ eV} = 96,7 \text{ kcal/Mol}$ 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 ψ_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 Berührungs punkte 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 α_i und α_g (Abb. 5) soll von vornherein nur für die besseren Zustandsfunktionen $\psi^{(5)}$ bis $\psi^{(8)}$ untersucht werden. Bei Be trachten 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

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

so zeigen die unterstrichenen Terme, daß sowohl der Einbau von ψ_i wie der von ψ_g eine Verschiebung des „Verteilungsschwerpunkts“ jedes Elektrons in

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

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

¹⁸ 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 ψ^2 für $\psi^{(8)}$ für fünf verschiedene Elektronenlagen.

teilen sich gewissermaßen die beiden Parameter α_i und α_g in die Aufgabe, diese Verschiebung der Elektronenschwerpunkte durchzuführen.

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

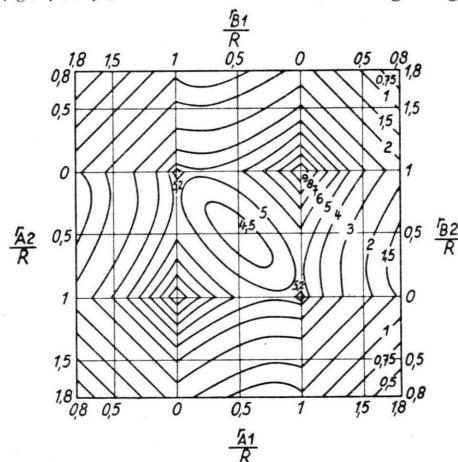
Zum Schluß soll die Bedeutung der Zustandsfunktion $\psi^{(8)}$ zunächst veranschaulicht werden, indem die relative Wahrscheinlichkeit von fünf Elektronenlagen für die Kernabstände 1, 1,25, 1,5, 1,75, 2 aufgeschrieben wird. Das heißt, es soll $(\psi^{(8)})^2$ für fünf Punkte des 6-dimensionalen Konfigurationsraumes angegeben werden. Als diese fünf Lagen wurden gewählt: Beide Elektronen genau am Ort verschiedener Kerne (Lage 1), genau am Ort desselben Kerns (Lage 2), beide Elektronen in der Mitte der Kernverbindungsleitung (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 ψ_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 ψ^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 Kernverbindungsleitung 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 ψ_g, ψ_s, ψ_c in der Zustandsfunktion geringfügig.

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

Der Anteil ψ_i führt zu den Nebenmaxima, die zur Lage beider Elektronen (genau) am Ort desselben Kerns gehören. Bei Wegfall des Ionenanteils ψ_i ändert sich die Abbildung qualitativ¹⁹. 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).

¹⁹ Vgl. Abb. 4 in B. KOCKEL, Z. Phys. (6) **15**, 64 [1954].