

Dabei wurden die Summenglieder $r \geq 2$ in (8.9) vernachlässigt und $\sigma_1 = -1/2$ benutzt, s. (4.9). Die Beziehung (8.11) stellt die Übertragung von (5.1) auf das Isobarengemisch dar.

Der allgemeine Fall des nicht-isobaren Gemischs ist komplizierter. Man braucht dann die $A_{i,1}$ und $A_{i,1}^{(k)}$ einzeln, welche sich erst nach Spezifizierung der zwischenmolekularen Kräfte berechnen lassen.

Berechnung der magnetischen Eigenschaften des Wasserstoffmoleküls

Von H. F. HAMEKA

Aus dem Physikalischen Laboratorium von N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland
(Z. Naturforsch. 14 a, 599–602 [1959]; eingegangen am 23. März 1959)

Zur Berechnung der Protonenabschirmung und der magnetischen Suszeptibilität des Wasserstoffmoleküls werden aus eichinvarianten Atomfunktionen aufgebauten Wellenfunktionen eingeführt. Die Berechnungen werden ausgeführt für zwei Fälle, wobei die Wellenfunktion des Grundzustandes entweder durch die Wangsche oder durch die Rosensche Näherung beschrieben wird. Die Kernabschirmungskonstante und die Suszeptibilität betragen im ersten Fall $2,631 \cdot 10^{-5}$ und $-3,920 \cdot 10^{-6}$ und im zweiten Fall $2,732 \cdot 10^{-5}$ und $-4,045 \cdot 10^{-6}$.

In einigen früheren Arbeiten¹ haben wir schon die Vorteile der Benutzung von Wellenfunktionen, die aus eichinvarianten Atomfunktionen aufgebaut sind, besprochen. Es stellte sich später heraus, daß ein für diese Rechnungen gemachter Näherungsansatz im Falle des Wasserstoffmoleküls nur eine sehr beschränkte Gültigkeit hat. In der vorliegenden Arbeit wird ein verbesserter Formalismus entwickelt, bei dem dieser Näherungsansatz nicht mehr notwendig ist. Dieser Formalismus wird zur Berechnung der Kernabschirmungskonstante und der diamagnetischen Suszeptibilität des Wasserstoffmoleküls benutzt.

Wenn man die beiden Wasserstoffkerne mit A und B bezeichnet und wenn man sich auf die Abschirmung des Kernes A beschränkt, dann kann man die Abschirmungskonstante σ für den Kern A und die magnetische Suszeptibilität χ berechnen aus der Wechselwirkung der Elektronenbewegung mit einem äußeren homogenen Magnetfeld \vec{H} und einem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ an der Stelle A. Das Vektorpotential \vec{A} , in dem sich das i -te Elektron bewegt, wird dann beschrieben durch die Formel

$$\vec{A}_i(q) = \frac{1}{2} [\vec{H}, \vec{r}_{ai}] + \vec{r}_{ai}^3 [\vec{\mu} \cdot \vec{r}_{ai}], \quad (1)$$

wo r_{ai} den Abstand des Elektrons i von A bedeutet und q einen Parameter, der verknüpft ist mit der Eichung des Vektorpotentials². Die HAMILTONSche Gleichung für das Wasserstoffmolekül wird

¹ H. F. HAMEKA, Mol. Phys. 1, 203 [1958]; 2, 64 [1959]; Nuovo Cim. 11, 382 [1959].

² H. A. KRAMERS, Quantentheorie des Elektrons und der Strahlung, Akad. Verl. Ges., Leipzig 1938, Seite 270.

³ In einer früheren Berechnung wurde noch die Bedingung gemacht, daß die Funktionen $\Psi_n^{(q)}$ orthogonal sind. Bei

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{op}}^{(q)} \Psi &= E \Psi, \\ \mathcal{H}_{\text{op}}^{(q)} = \sum_{i=1}^2 \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{e\hbar}{mc} (\mathfrak{A}_i \vec{\nabla}_i) \right. \\ &\quad \left. + \frac{e^2}{2mc^2} A_i^2 \right\} + V(r_1, r_2). \end{aligned} \quad (2)$$

Wir nehmen an, daß für den Fall $\mathfrak{A}_1 = \mathfrak{A}_2 = 0$ die Funktion Ψ_0 die exakte Eigenfunktion des Grundzustandes mit dem Eigenwert E_0 ist, und daß Ψ_0 in Atomfunktionen φ_{ka} und φ_{lb} ausgedrückt werden kann. Weiter seien die Funktionen Ψ_n ein vollständiges Funktionensystem, denen man alle für $\mathfrak{A}_1 = \mathfrak{A}_2 = 0$ angenäherte Energiewerte E_n zuordnen kann. Auch die Funktionen Ψ_n können in Atomfunktionen φ_{ka} und φ_{lb} ausgedrückt werden:

$$\Psi_0 = \Psi_0(\varphi_{ka}, \varphi_{lb}), \quad \Psi_n = \Psi_n(\varphi_{ka}, \varphi_{lb}). \quad (3)$$

Es ist nun vorteilhaft, den Atomfunktionen φ_{ka} und φ_{lb} dieselbe Eichung beizutragen wie dem Vektorpotential $\mathfrak{A}(q)$. Die Theorie der Eichtransformationen verlangt also, daß man die folgenden Molekülfunktionen $\Psi_0^{(q)}$ und $\Psi_n^{(q)}$ gebrauchen muß²

$$\begin{aligned} \Psi_0^{(q)} &= \Psi_0(\varphi_{ka}^{(q)}, \varphi_{lb}^{(q)}), \quad \Psi_n^{(q)} = \Psi_n(\varphi_{ka}^{(q)}, \varphi_{lb}^{(q)}), \\ \varphi_{ka}^{(q)} &= \varphi_{ka} \exp[ie\Phi(q-a)/\hbar c], \\ \Phi(u) &= \frac{1}{2} ([\vec{H} u] r). \end{aligned} \quad (4)$$

Man kann die Funktionen Ψ_n leicht so wählen, daß sie orthogonal sind. Jedoch sind dann die Funktionen $\Psi_n^{(q)}$ im allgemeinen nur in nullter Näherung orthogonal³. Man sieht nun leicht, daß ein guter

den numerischen Auswertungen wurde diese Einschränkung aufgegeben und angenommen, daß die Abweichungen von der Orthogonalität das Resultat nur wenig beeinflussen. Obgleich dies im allgemeinen so ist, finden wir jetzt, daß für das Wasserstoffmolekül das berechnete σ stark von kleinen Abweichungen der Orthogonalität beeinflußt wird.



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.

Ansatz für den Grundzustand des Wasserstoffmoleküls durch folgende Funktion beschrieben wird:

$$\Psi = B_0 \Psi_0^{(q)} + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \Psi_n^{(q)}, \quad (5)$$

wobei die Koeffizienten $B_n \ll B_0$. Für die Bestimmung der „besten“ Werte der Parameter B_n kann man das Variationsprinzip benützen. Die Energiewerte ergeben sich dann aus

$$|E_{kl} - S_{kl} E| = 0, \quad (6)$$

$$E_{kl} = \langle \Psi_k^{(q)} | \mathcal{H}_{\text{op}}^{(q)} | \Psi_l^{(q)} \rangle, \quad S_{kl} = \langle \Psi_k^{(q)} | \Psi_l^{(q)} \rangle.$$

Bekanntlich² sind E_{kl} und S_{kl} unabhängig von q .

In zweiter Näherung wird die Energie des Grundzustandes gegeben durch

$$\begin{aligned} E(\tilde{\mathfrak{H}}, \vec{\mu}) &= E_0(\tilde{\mathfrak{H}}, \vec{\mu}) - E_1(\tilde{\mathfrak{H}}, \vec{\mu}), \\ E_0(\tilde{\mathfrak{H}}, \vec{\mu}) &= E_{00}/S_{00}, \\ E_1(\tilde{\mathfrak{H}}, \vec{\mu}) &= \sum_{i=1}^{\infty} (S_{00} E_{0j} - S_{0j} E_{00}) \\ &\quad \cdot (S_{00} E_{j0} - S_{j0} E_{00}) / S_{00}^2 (S_{00} E_{jj} - S_{jj} E_{00}), \end{aligned} \quad (7)$$

wobei man im Nenner von $E_1(\tilde{\mathfrak{H}}, \vec{\mu})$ für E_{jj} und E_{00} die von $\tilde{\mathfrak{H}}$ und $\vec{\mu}$ unabhängigen Energiewerte E_j und E_0 einsetzen kann. Man rechnet leicht nach, daß der Ausdruck $(S_{00} E_{j0} - S_{j0} E_{00})$ unabhängig ist von $V(r_1, r_2)$ [vgl. (2)]. Somit können wir diesen Term bei der Berechnung von $E_1(\tilde{\mathfrak{H}}, \vec{\mu})$ fortlassen. Es bleiben in (7) nur Einelektronintegrale übrig, die unter Benutzung von (4) in Integralen

$$\langle \varphi_{ku}^{(q)} | A^{(q)} | \varphi_{lv}^{(q)} \rangle$$

ausgedrückt werden können, wobei u und v entweder a oder b sind. Alle diese Integrale sind unabhängig von q . Einfachheitshalber setzen wir in jedem Integral q gleich v . Damit haben wir jeden Term q festgelegt, so daß jetzt $\mathcal{H}^{(q)}$ nach Potenzen von H und μ entwickelt werden kann⁴:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{(v)} &= \mathcal{H}_0^{(v)} + H \mathcal{H}_1^{(v)} + \mu \mathcal{H}_2^{(v)} \\ &\quad + \mu H \mathcal{H}_3^{(v)} + H^2 \mathcal{H}_4^{(v)} + \mu^2 \mathcal{H}_5^{(v)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Betrachten wir jetzt alle Beiträge der Operatoren $\mathcal{H}_0^{(v)}$ zu $(S_{00} E_{j0} - S_{j0} E_{00})_0$. Wenn wir sie alle zusammen nehmen bekommen wir

$$\begin{aligned} (S_{00} E_{j0} - S_{j0} E_{00})_0 &= S_{00} \langle \Psi_j^{(v)} | \mathcal{H}_0 | \Psi_0 \rangle \\ &\quad - S_{j0} \langle \Psi_0^{(v)} | \mathcal{H}_0 | \Psi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Aus unserem Ansatz, daß Ψ_0 die Eigenfunktion des Grundzustandes für $\mathfrak{A}_1 = \mathfrak{A}_2 = 0$ ist, folgt, daß die rechte Seite von (9) null ist.

Bequemlichkeitshalber fassen wir jetzt alle Beiträge von $\mathcal{H}_1^{(v)}$ zu E_{j0} oder E_{00} zusammen. Die Resultate werden $E_{j0}^{(1)}$ bzw. $E_{00}^{(1)}$ genannt. Analog verfahren definieren wir $E_{j0}^{(2)}$, $E_{00}^{(2)}$ usw. In zweiter Näherung wird (7) nun

$$\begin{aligned} E_0(H, \mu) &= (E_{00}^{(0)} + H E_{00}^{(1)} + \mu E_{00}^{(2)} + \mu H E_{00}^{(3)} \\ &\quad + H^2 E_{00}^{(4)} + \mu^2 E_{00}^{(5)}) / S_{00}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_1(H, \mu) &= \sum_{j=1}^{\infty} (H E_{0j}^{(1)} - \mu E_{0j}^{(2)}) \\ &\quad \cdot (H E_{j0}^{(1)} - \mu E_{j0}^{(2)}) / (S_{00} E_j - S_{jj} E_0), \end{aligned} \quad (10)$$

während χ und σ gegeben werden durch

$$\begin{aligned} \chi &= -2N \left\{ \frac{E_{00}^{(4)}}{S_{00}} - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{E_{0j}^{(1)} E_{j0}^{(1)}}{S_{00} E_j - S_{jj} E_0} \right\} \\ &\quad - 2N \frac{\partial^2}{\partial H^2} \left[\frac{H E_{00}^{(1)}}{S_{00}} \right]_{H=0}, \\ \sigma &= \frac{E_{00}^{(3)}}{S_{00}} - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{E_{0j}^{(1)} E_{j0}^{(2)} + E_{j0}^{(1)} E_{0j}^{(2)}}{S_{00} E_j - S_{jj} E_0} \\ &\quad + \frac{\partial^2}{\partial \mu \partial H} \left[\frac{E_{00}^{(2)}}{S_{00}} \right]_{H=\mu=0}. \end{aligned} \quad (11)$$

Die expliziten Formen der Operatoren $\mathcal{H}_a^{(v)}$ folgen leicht aus (2) und (1). Definieren wir

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_j^{(u)} &= (e \hbar i/2 m c) [\mathbf{r}_{uj} \vec{\nabla}_j], \\ Q_{jk}^{(u)} &= (e^2/8 m c^2) \{ r_{uj}^2 - r_{ujk}^2 \}, \\ \mathfrak{Q}_j^{(u)} &= r_{uj}^{-3} \mathfrak{M}_j^{(u)}, \quad k = x, y, z, \\ R_{jk}^{(u)} &= (e^2/2 m c^2) \{ \mathbf{r}_{uj} \mathbf{r}_{aj} \} - \mathbf{r}_{ujk} \mathbf{r}_{ajk}, \end{aligned} \quad (12)$$

dann findet man, daß

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= (2m)^{-1} (p_1^2 + p_2^2) + V, \\ \mathcal{H}_1^{(u)} &= (\tilde{\mathfrak{H}} \mathfrak{M}_1^{(u)}) + (\tilde{\mathfrak{H}} \mathfrak{M}_2^{(u)}), \\ \mathcal{H}_2^{(u)} &= 2(\mu \mathfrak{Q}_1^{(u)}) + 2(\mu \mathfrak{Q}_2^{(u)}), \\ \mathcal{H}_3^{(u)} &= \sum_j \sum_k R_{jk}^{(u)} H_k \mu_k, \\ \mathcal{H}_4^{(u)} &= \sum_j \sum_k Q_{jk}^{(u)} H_k^2. \end{aligned} \quad (13)$$

Bisher haben unsere Betrachtungen noch eine allgemeine Gültigkeit. Für eine numerische Berechnung von χ und σ müssen wir jedoch angenähere Lösungen für den Grundzustand gebrauchen. Wir hoffen jedoch, daß die WANGSchen und die ROSEN-

⁴ Jeder Term $\mathcal{H}_i^{(v)}$ enthält explizit die Winkel zwischen $\tilde{\mathfrak{H}}$, $\vec{\mu}$ und AB. Jedoch mittelt man meistens über die verschiedenen Orientierungen des Moleküls. Auch hier werden die Winkel am Ende herausgemittelt.

schen Näherungen⁵ gute Resultate liefern. Selbstverständlich werden wir von den Formeln (11) ausgehen, da diese am besten für praktische Anwendungen geeignet sind.

1. Rechnung mit der WANGSchen Näherung

In der WANGSchen Näherung wird der Grundzustand beschrieben durch die Funktion

$$\Psi_0 = s_a(1) s_b(2) + s_b(1) s_a(2), \\ s_a = (\beta^3/\pi)^{1/2} \exp(-\beta r_a), \quad \beta = 1.17. \quad (14)$$

Damit werden die Gl. (11) sehr einfach, da $E_{00}^{(1)} = E_{j0}^{(1)} = 0$. Unter Benützung von Tab. 1 findet man leicht

$$\chi = - (e^2 a_0^2 N/6 m c^2) (2 I_4 + 2 \Delta I_5)/(1 + \Delta^2), \\ \sigma = (e^2/3 m c^2 a_0) (I_1 + I_2 + 2 \Delta I_3)/(1 + \Delta^2), \quad (15)$$

wo die Mittelung über die Winkel zwischen $\tilde{\Sigma}$ und AB ausgeführt ist. Es folgt, daß $\lambda = -3,920 \cdot 10^{-6}$ und $\sigma = 2,631 \cdot 10^{-5}$.

$\Delta = \langle s_a s_b \rangle$	0,686 577
$\Delta_{aa} = \langle u_a u_a \rangle$	1,007 305
$\Delta_{ab} = \langle u_a u_b \rangle$	0,779 704
$\Delta'_{aa} = \langle p_{xa} p_{xa} \rangle$	0,730 514
$\Delta'_{ab} = \langle p_{xa} p_{xb} \rangle$	0,568 552
$I_1 = \langle s_a r_a^{-1} s_a \rangle$	1,170 000
$I_2 = \langle s_b r_a^{-1} - R z_a r_a^{-3} s_b \rangle$	0,189 006
$I_3 = \langle s_a r_a^{-1} s_b \rangle$	0,599 910
$I_4 = \langle s_a r_a^2 s_a \rangle$	2,191 541
$I_5 = \langle s_a r_a^2 s_b \rangle$	2,109 364
$J_1 = \langle u_a r_a^2 u_a \rangle$	2,151 517
$J_2 = \langle u_a r_a^2 u_b \rangle$	2,369 811
$J_3 = \langle u_a x^2 s_b \rangle$	0,608 351
$K_1 = \langle u_a r_a^{-1} u_a \rangle$	1,174 273
$K_2 = \langle u_b r_a^{-1} - R z_a r_a^{-3} u_b \rangle$	0,210 323
$K_3 = \langle u_a r_a^{-1} u_b \rangle$	0,682 923
$K_4 = \langle u_b y r_a^{-3} p_{ya} \rangle$	0,186 430
$L_1 = \langle p_{xa} r_a^{-3} p_{xa} \rangle$	0,390 000
$L_2 = \langle p_{xa} r_a^{-3} p_{xb} \rangle$	0,167 311
$L_3 = \langle p_{xb} r_a^{-3} p_{xb} \rangle$	0,125 044
$M_1 = \langle p_{xa} x r_a^{-3} r_b^{-1} s_b \rangle$	0,114 064
$M_2 = - \langle p_{xa} x r_a^{-3} r_b^{-1} p_{zb} \rangle$	0,162 891
$M_3 = \langle p_{xb} x r_a^{-3} r_b^{-1} s_b \rangle$	0,099 901
$M_4 = - \langle p_{xb} x r_a^{-3} r_b^{-1} p_{zb} \rangle$	0,318 165

Tab. 1. Definitionen und Werte der Integrale Δ , I , J , K , L und M , die bei den Rechnungen verwendet werden. Die Integrale sind teils früheren Arbeiten¹ entnommen und teils neu berechnet worden, wobei von früher besprochenen Methoden¹ Gebrauch gemacht wurde. Dem Interessierten werden die expliziten Formeln nach Anfrage gern übersandt.

2. Rechnungen mit der ROSENSchen Näherung

In der ROSENSchen Näherung wird der Grundzustand des Wasserstoffmoleküls beschrieben durch

$$\Psi_0 = u_a(1) u_b(2) + u_b(1) u_a(2), \\ u_a = s_a + b p_{za}, \quad u_b = s_b + b p_{zb}, \quad (16) \\ p_{zu} = (\beta^3/\pi)^{1/2} z_u \exp(-\beta r), \quad \beta = 1,17, \quad b = 0,10,$$

wo AB die positive Z-Achse ist. Man bestätigt leicht, daß die einzigen Funktionen Ψ_j , die Beiträge zu $E_{j0}^{(1)}$ geben, geschrieben werden als

$$\Psi_j = \varphi_0(1) \varphi_j(2) + \varphi_j(1) \varphi_0(2), \\ \varphi_0 = u_a + u_b, \\ \varphi_1 = p_{xa} + p_{xb}, \quad \varphi_3 = p_{xa} - p_{xb}, \\ \varphi_2 = p_{ya} + p_{yb}, \quad \varphi_4 = p_{ya} - p_{yb}. \quad (17)$$

Jetzt sind $E_{00}^{(1)}$, $E_{30}^{(1)}$ und $E_{40}^{(1)}$ verschieden von Null, während $E_{10}^{(1)} = E_{20}^{(1)} = 0$. Man findet, daß (vgl. Tab. 1),

$$E_{00}^{(1)} = (e^2 a_0^2/3 m c^2) \{ R b \Delta_{ab} J_3 / (\Delta_{aa}^2 + \Delta_{ab}^2) \}, \\ H E_{30}^{(1)} = - (e \hbar b i/2 m c) H_y \{ (\Delta_{aa} + \Delta_{ab}) \\ (\Delta'_{aa} - \Delta'_{ab}) / (\Delta_{aa}^2 + \Delta_{ab}^2) \}^{1/2}. \quad (18)$$

Mit (11) und (18) ist χ jetzt leicht zu berechnen. Wir können schreiben

$$\chi = \chi_0 + \chi_1 - \chi_2, \quad (19)$$

wo

$$\chi_0 = - (e^2 a_0^2 N/6 m c^2) \\ \cdot \{ (2 \Delta_{aa} J_1 - 2 \Delta_{ab} J_2) / (\Delta_{aa}^2 + \Delta_{ab}^2) \}, \\ \chi_1 = - (e^2 a_0^2 N/6 m c^2) \{ 4 b R \Delta_{ab} J_3 / (\Delta_{aa}^2 + \Delta_{ab}^2) \}, \\ \chi_2 = - (e^2 a_0^2 N/6 m c^2) \{ 2 b^2 (\Delta_{aa} + \Delta_{ab}) \\ \cdot (\Delta'_{aa} - \Delta'_{ab}) / 4 E_3 (\Delta_{aa}^2 + \Delta_{ab}^2) \}.$$

Alle Integrale sind in Tab. 1 definiert und numerisch angegeben. R ist der Abstand AB, ausgedrückt in atomaren Einheiten, und die Energiedifferenz ΔE_3 ist $(E_3 - E_0)$, ausgedrückt in atomaren Einheiten. Wir werden ΔE_3 hier gleichsetzen mit der Energie der ersten nicht-bindenden π -Bahn, d. h. 0,51 (s. Anm.⁶). Man findet dann $\chi_0 = -3,9206 \cdot 10^{-6}$, $\chi_1 = -0,1297 \cdot 10^{-6}$ und $\chi_2 = -0,0055 \cdot 10^{-6}$, so daß $\chi = -4,045 \cdot 10^{-6}$ wird.

Analog verfahren kann man schreiben

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 - \sigma_2, \quad (21)$$

wo

$$\sigma_0 = (e^2/3 m c^2 a_0) \\ \cdot \{ \Delta_{aa} (K_1 + K_2) + 2 \Delta_{ab} K_3 \} / (\Delta_{aa}^2 + \Delta_{ab}^2),$$

⁵ S. WANG, Phys. Rev. 31, 579 [1928]; N. ROSEN, Phys. Rev. 38, 2099 [1931].

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= (e^2/3 m c^2 a_0) (2 R b K_4) / (\Delta_{aa}^2 + \Delta_{ab}^2), \\ \sigma_2 &= (e^2/3 m c^2 a_0) (b/\Delta E_3) \{ b(L_1 - 2L_2 + L_3) \\ &\quad + \beta R(M_1 - M_3) - b\beta R(M_2 - M_4) \} \\ &\quad \cdot (\Delta_{aa} + \Delta_{ab}) / (\Delta_{aa}^2 + \Delta_{ab}^2). \quad (22)\end{aligned}$$

Die numerischen Werte sind $\sigma_1 = 2,6889 \cdot 10^{-5}$, $\sigma_1 = 0,0571 \cdot 10^{-5}$ und $\sigma_2 = 0,0140 \cdot 10^{-5}$, so daß $\sigma = 2,7320 \cdot 10^{-5}$ wird.

3. Diskussion

Unsere Resultate zeigen, daß die Näherungen in früheren Arbeiten^{1,3} für das Wasserstoffmolekül nicht gerechtfertigt sind. Glücklicherweise stellt sich heraus, daß unsere früheren Resultate¹ für die Halogenwasserstoffe und für Ammoniak nicht durch diese Näherungen beeinflußt werden. Dort wurde nicht nur $S_{j0} E_{00}$ vernachlässigt, sondern auch $S_{00} E_{j0}^{(0)}$. Da sich diese beiden Terme bei der korrekten Formel (11) gerade kompensieren, kamen für die Halogenwasserstoffe und für Ammoniak die richtigen Werte heraus.

Offenbar hat die vorliegende Behandlung, bei der eichinvariante Atomfunktionen verwendet werden, gewisse Vorteile. Wenn wir mit SELWOOD⁷ an-

nehmen, daß der beste experimentelle Wert für $\chi = -4,005 \cdot 10^{-6}$ ist, und wenn wir unseren berechneten Wert $-4,045 \cdot 10^{-6}$ vergleichen mit den Resultaten von TILLIEU und GUY⁸ ($-4,11 \cdot 10^{-6}$) und von ISHIGURO und KOIDE⁸ ($-4,069 \cdot 10^{-6}$), dann stellt sich heraus, daß wir mit einem verhältnismäßig geringen Rechenaufwand bisher die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erhalten haben.

Der genaue Wert von σ ist nicht bekannt, aber aus theoretischen Betrachtungen sind verschiedene Vorschläge für den Wert von σ gemacht worden, nämlich $2,68 \cdot 10^{-5}$ von RAMSAY⁹, $2,76 \cdot 10^{-5}$ von ISHIGURO und KOIDE⁸ und $2,95 \cdot 10^{-5}$ von HYLLERAAS und SKAVLEM⁹. Wir können jetzt unseren Wert $\sigma = 2,732 \cdot 10^{-5}$ hier hinzufügen. Wenn wir annehmen, daß die Genauigkeit unseres berechneten σ der Genauigkeit, womit wir χ bestimmt haben, gleichgestellt werden darf, also 1% ist, dann folgt daraus, daß der Wert für σ zwischen $2,705 \cdot 10^{-5}$ und $2,759 \cdot 10^{-5}$ liegen muß.

Herrn Prof. ROBERT G. PARR und Herrn Dr. LAWRENCE C. SNYDER möchte ich für wertvolle Ratschläge bestens danken. Aufrichtiger Dank gebührt ferner Herrn D. POLDER für wertvolle Diskussionen.

⁶ G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1950, Seite 340.

⁷ P. W. SELWOOD, Magnetochemistry, Interscience Publ., New York 1956, Seite 83.

⁸ J. TILLIEU u. J. GUY, C. R. Acad. Sci., Paris **240**, 1402 [1955]; E. ISHIGURO u. S. KOIDE, Phys. Rev. **94**, 350 [1954].

⁹ N. F. RAMSAY, Phys. Rev. **78**, 699 [1950]; E. HYLLERAAS u. S. SKAVLEM, Phys. Rev. **79**, 117 [1950].