

chenden Silicium – Wasserstoff-Verbindung um Silan. Dies kann jedoch zufälliger Natur sein, da die Masse 32 nicht eindeutig auf SiH_4 zurückzuführen ist. Auf ihr liegt auch O_2 , dessen Wert aus der Intensität der Masse 16 nur mit einem relativen Intensitätsfehler von $\pm 20\%$ ermittelt werden kann, so daß es sehr unsicher ist, ob der auf der Masse 32 liegende Intensitätswert von durchschnittlich 9 durch Silan bedingt wird.

Im Gegensatz zu den Intensitäten der Massen 30 bis 32 läßt sich die Intensität der Masse 29 nicht allein durch das Silanspektrum erklären. Da jedoch auf der Masse 29 nur SiH liegt, muß ein Teil der ermittelten Intensität (unter Annahme, Silan zähle mit zu den Entgasungsprodukten) durch SiH bedingt werden, welches entweder selbst Entgasungsprodukt ist oder aber ein Bruchstück von primären SiH_2 oder SiH_3 sein kann. Die Entscheidung zu treffen, welche der Möglichkeiten in diesem Falle zutrifft, geht über die Aussagekraft dieser massenspektrometrischen Untersuchung hinaus, da es

nicht möglich ist, SiH , SiH_2 und SiH_3 präparativ zu gewinnen und dadurch zu den Eichspektren dieser Stoffe zu gelangen. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß es sich um ein Gemisch dieser Stoffe handelt. Dies würde den eingangs erwähnten analytischen Befunden durchaus nicht widersprechen, da diese nur das Bruttoverhältnis von Wasserstoffgehalt zu verflüchtigtem Si wiedergeben.

Es konnte gezeigt werden, daß ein instabiles Subhydrid, wie SiH , SiH_2 oder SiH_3 oder ein Gemisch dieser Verbindungen bei der Heißextraktion von Wasserstoff- und Silicium-haltigem Magnesium auftritt. Damit wurden die eingangs erwähnten Ergebnisse in begrenztem Umfange bestätigt.

Herrn Professor Dr. OELSNER, Direktor des Institutes für Mineralogie und Lagerstättenlehre, möchten wir dafür danken, daß wir vorliegende Untersuchung in seinem Institut durchführen konnten.

Der Potentialverlauf des tiefsten Singulett- und Triplet-Zustandes von H_2 für große Kernabstände im Rahmen der Heitler-London-Näherung

Von W. A. BINGEL, H. PREUSS und H.-H. SCHMIDTKE

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München
(Z. Naturforschg. 16 a, 434–435 [1961]; eingeg. am 23. Februar 1961)

Bei Verwendung des HEITLER-LONDONSCHEN Näherungsansatzes

$$\Psi = \varphi_a(1) \varphi_b(2) \pm \varphi_a(2) \varphi_b(1) \quad (1)$$

mit $\varphi_i(i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp \{-r_{ki}\}$

für die Eigenfunktion des tiefsten Singulett- und Triplet-Zustandes ergeben sich bekanntlich die entsprechenden Energien des H_2 -Moleküls zu

$$\varepsilon_S = E_S - E_0 = \frac{C+A}{1+S^2} \quad (2 \text{ a})$$

und $\varepsilon_T = E_T - E_0 = \frac{C-A}{1-S^2} \quad (2 \text{ b})$

Dabei ist E_0 = Energie des Grundzustandes zweier H-Atome. Die Integrale C , A und S sind Funktionen des Kernabstandes R und haben folgende Form

$$C = \iint \varphi_a(1) \varphi_b(1) V_I(1, 2) \varphi_b(2) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (3 \text{ a})$$

$$A = \iint \varphi_a(1) \varphi_b(1) V_{II}(1, 2) \varphi_a(2) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (3 \text{ b})$$

$$S = \int \varphi_a(i) \varphi_b(i) d\tau_i \quad (3 \text{ c})$$

mit $V_I(1, 2) = \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}}, \quad (4 \text{ a})$

$$V_{II}(1, 2) = \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}}. \quad (4 \text{ b})$$

Alle diese Integrale verschwinden exponentiell für große R .

Während C bei $R=1,38$ at. E. (atomare Einheiten) eine Nullstelle besitzt und dann für alle größeren R negativ bleibt, wechselt A zweimal das Vorzeichen. Bekanntlich ist A für $R > 0,9$ negativ, wird jedoch später bei $R=R_1=49,7$ wieder schwach positiv. Dieses Verhalten von A , zusammen mit der Tatsache, daß für Kernabstände in der Nähe des Bindungsabstandes $R_b=1,40$ at. E.

$$A < C < 0 \quad (5)$$

gilt, führt zu einer Überschneidung der beiden Kurven A und C für große R (s. Abb. 1). Dieser Schnittpunkt liegt bei $R=R_2=48,0$ at. E. und ist dadurch ausgezeichnet,

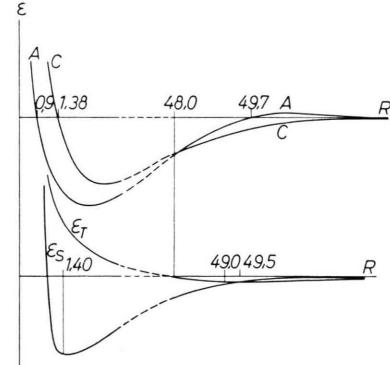


Abb. 1. Nichtmaßstäbliche Darstellung der Kurvenverläufe.

net, daß von dieser Stelle ab ($R > R_2$) die Energie des Tripletzustandes Gl. (2 b) negativ wird und darüber hinaus bei $R=R_3=49,0$ at. E. ein Minimum durchläuft, da sich die Kurve auch der $E=0$ -Achse mit wachsendem R asymptotisch nähert.

Eine genauere Rechnung zeigt, daß sich die Kurven ε_T und ε_S bei $R=R_4=49,5$ at. E. schneiden (hier ist



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.

$A = S^2 \times C$), so daß für Kernabstände, die größer als R_4 sind, die Kurve des Triplett-Zustandes schwach unter der des Singulett-Zustandes verläuft (s. Abb. 1).

Das hier mit der einfachen HEITLER-LONDON-Funktion errechnete Minimum ist allerdings extrem klein ($\approx 10^{-39}$ at. E.) und deswegen physikalisch ohne Bedeutung. Da aber die berechnete Energie (2 b) eine obere Schranke für die exakte Triplettenergie ist, muß dieses Minimum auch bei Berechnungen mit besseren Ψ -Funktionen, die auch Polarisationseffekte berücksichtigen, erhalten bleiben *.

Es ist bemerkenswert, daß das Minimum in der Triplettkurve bereits mit der HEITLER-LONDON-Funktion (1) erhalten wird, für die der Energieausdruck (2) keine VAN-DER-WAALSSchen Anteile enthält. Aus diesem Grunde und wegen der oben diskutierten Überschneidung von Singulett- und Triplettkurve im Rahmen der Näherung (1) seien diese Ergebnisse als Kuriosum mitgeteilt.

* J. O. HIRSCHFELDER u. J. W. LINNETT, J. Chem. Phys. **18**, 130 [1950] erhalten bei $R=8,45$ at. E. ein Minimum von etwa 10^{-5} at. E.

Eine Möglichkeit zur experimentellen Trennung von Para- und Diamagnetismus der Leitungselektronen

Von E. FICK und H. J. MIKESKA

Institut für Theoretische Physik der TH München
(Z. Naturforschg. **16 a**, 435—436 [1961]; eingegangen am 11. März 1961)

Das entartete Elektronengas in einem Metall besitzt bekanntlich eine magnetische Suszeptibilität, die sich aus dem PAULISchen Spinparamagnetismus und dem LANDAUSCHEN Diamagnetismus zusammensetzt. Für die in praktischen Fällen meist vorliegenden Magnetfelder und Temperaturen sind diese beiden Beiträge temperatur- und magnetfeldunabhängig, so daß sie einer getrennten experimentellen Bestimmung nicht zugänglich sind.

Sorgt man jedoch etwa durch eine geeignete Hochfrequenzeinstrahlung dafür, daß die Spintemperatur T_s von der Bahntemperatur T_0 verschieden gehalten wird, so kann man die energetische Wechselwirkung zwischen dem Bahn- und Spinsystem der Elektronen näherungs-

weise vernachlässigen. Es ergibt sich aber vermöge der Antimetrie der Wahrscheinlichkeitsamplitude bei Elektronenvertauschung eine nichtenergetische Kopplung zwischen dem Bahn- und Spinsystem, die im Entartungsbereich bewirkt, daß sowohl die Besetzungszahlen als auch Bahn- und Spinenergie von *beiden* Temperaturen T_0 und T_s abhängen¹. Neben einem neuartigen thermodynamischen Verhalten solcher Systeme² findet man, daß die Spinsuszeptibilität nicht mehr temperaturunabhängig bleibt, sondern proportional zu T_0/T_s wird^{1,3}. Während bisher auf die Behandlung des Einflusses des Magnetfeldes auf die Bahnbewegung verzichtet wurde, ist nunmehr eine simultane Berechnung von Spinparamagnetismus und Diamagnetismus eines freien, entarteten Gases mit verschiedener Bahn- und Spintemperatur durchgeführt worden.

Durch Verallgemeinerung der früher¹ durchgeföhrten quantenstatistischen Ansätze auf den nun vorliegenden Fall findet man für ein Gas des Volumens V in einem konstanten Magnetfeld H als Bahnmagnetisierung $M_0(H, V, T_s, T_0, N)$ bzw. Spinmagnetisierung $M_s(H, V, T_s, T_0, N)$

$$M_0 = -\frac{\mu_B m_{el} V}{\pi^2 \hbar^2} \sum_{m=-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{2 \mu_B H(n+\frac{1}{2}) - \frac{\hbar^2 \chi^2}{m_{el}}}{\exp \left\{ -\nu + \frac{1}{k T_0} \left[2 \mu_B H(n+\frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 \chi^2}{2 m_{el}} \right] + m \frac{g_{el} \mu_B H}{k T_s} \right\} + 1} d\chi, \quad (1)$$

$$M_s = -\frac{g_{el} \mu_B^2 m_{el} V H}{\pi^2 \hbar^2} \sum_{m=-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{m}{\exp \left\{ -\nu + \frac{1}{k T_0} \left[2 \mu_B H(n+\frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 \chi^2}{2 m_{el}} \right] + m \frac{g_{el} \mu_B H}{k T_s} \right\} + 1} d\chi, \quad (2)$$

wobei sich die Größe ν aus

$$1 = \frac{\mu_B m_{el} V H}{\pi^2 \hbar^2 N} \sum_{m=-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{1}{\exp \left\{ -\nu + \frac{1}{k T_0} \left[2 \mu_B H(n+\frac{1}{2}) + \frac{\hbar^2 \chi^2}{2 m_{el}} \right] + m \frac{g_{el} \mu_B H}{k T_s} \right\} + 1} d\chi \quad (3)$$

¹ E. FICK, Z. Phys. **157**, 407 [1960].

² E. FICK, Physica **27** [1961], im Erscheinen.

³ J. VAN VLECK, Suppl. Nuovo Cim. **6**, 1181 [1957].