

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **VII**, 14.

BERECHNUNG
DES ENERGIEWERTES DES
WASSERSTOFFMOLEKEL-IONS (H_2^+)
IM NORMALZUSTAND

VON

ØYVIND BURRAU



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1927

§ 1.

Einleitung.

Die ionisierte Wasserstoffmolekel (H_2^+) besteht aus zwei Wasserstoffkernen und einem Elektron. Sieht man von Rotation und Schwingungen der Kerne ab, was wegen der grossen Massen der Kerne in erster Näherung gestattet ist, so steht man nach der klassischen Mechanik einem Zweizentren-Problem gegenüber: der Bewegung einer Partikel unter dem Einfluss eines Kraftfeldes, das von der Anziehung (mit dem Quadrate des Abstandes umgekehrt proportional) nach zwei festen Zentren herrührt. PAULI¹ und NIESSEN² versuchten, die Energiewerte der stationären Zustände des Systems zu bestimmen, indem sie in das klassische Problem Quantenbedingungen einführten. Mit den Messungen der Ionisierungs- und Anregungsspannungen verglichen, zeigten die so erhaltenen theoretischen Resultate so grosse Diskrepanzen, dass das Versagen der damalige Theorie hier, wie auch beim Heliumatom, zutage trat. Nach der Entwicklung einer rationellen Quantenmechanik durch HEISENBERG und SCHRÖDINGER hat sich die Frage wesentlich verschoben. Insbesondere ermöglicht die SCHRÖDINGERSCHE

¹ W. PAULI jun. Ann. d. Phys. 68, 177, 1922.

² K. F. NIESSEN: Zur Quantentheorie des Wasserstoffmolekülions (Diss.) Utrecht 1922.

Theorie einen direkten Angriff auf das vorliegende Problem¹, indem wir vor die rein mathematische Frage gestellt werden, den Energieparameter E in der partielle Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2} \right) \psi = 0 \quad (1)$$

so festzulegen, dass ψ als eine im ganzen Raume endliche und eindeutige Funktion von (x, y, z) bestimmt wird.

Hier ist $r_1^2 = x^2 + y^2 + (z+c)^2$ und $r_2^2 = x^2 + y^2 + (z-c)^2$, wo $2c$ der Abstand zwischen den Kernen ist. Dadurch bekommt man für jeden Wert des Abstandes der Kerne eine Anzahl Energiewerte, die den stationären Zustände des Zweizenterproblems entsprechen. Um dann zu jedem dieser Zustände die entsprechende Gleichgewichtslage der Kerne zu bestimmen, fügen wir die relative potentielle Energie der Kerne hinzu und suchen den Abstand, für welchen die so erhaltene totale Energie des Systems ein Minimum besitzt. Für diesen Abstand verschwindet dann der Mittelwert der Kräfte, die insgesamt auf einen der beiden Kerne wirken. In der vorliegenden Abhandlung wird eine solche Berechnung für den Zustand durchgeführt, der hinsichtlich der Elektronenbewegung den Normalzustand repräsentiert und bei dem für jeden Kernabstand E den kleinsten Wert hat. Die zugehörige Eigenfunktion hat keine Nullstellen und kann daher überall positiv angenommen werden. Die Berechnung ist mittels numerischer Methoden ausgeführt. Bevor wir aber diese in § 3 näher beschreiben, wollen wir in § 2 die für die numerische Behandlung geeigneten Arbeitsgleichungen herleiten. In § 4 wird dann das Resultat der Rechnung mit den experimentellen Daten verglichen.

¹ F. HUND (Zs. f. Phys. 40, 742, 1927) hat das Termsystem qualitativ untersucht und auseinandergesetzt.

§ 2.

Mathematische Transformation des Problems.

Wie beim klassischen Zweizenterproblem wird durch Einführung elliptischer Koordinaten eine Separation der Variablen herbeigeführt. Die neuen Koordinaten sind $\lambda = \frac{r_1 + r_2}{2c}$ und $\mu = \frac{r_1 - r_2}{2c}$ und der Azimutalwinkel φ .

Die Gleichung (1) kann zuerst so geschrieben werden, dass statt (x, y, z) und (r_1, r_2) nur (r_1, r_2, φ) vorkommen, nämlich in der folgenden Form:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial r_1} + \frac{r_1^2 + r_2^2 - 4c^2}{r_1 r_2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1 \partial r_2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_2^2} + \\ + \frac{2}{r_2} \frac{\partial \psi}{\partial r_2} + \left(\frac{\beta}{r_1} + \frac{\beta}{r_2} - \alpha \right) \psi = 0 \end{aligned} \right\} (2)$$

worin $\beta = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} = \frac{2}{a_H}$, $\alpha = \frac{\beta^2 E}{4 E_H} = \frac{1}{a_H^2} \frac{E}{E_H}$ und $E_H = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2}$ ist. Durch Multiplikation mit $r_1 r_2$ in (2) erhält man:

$$\begin{aligned} r_1 r_2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + r_1 r_2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1^2} + r_1 r_2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_2^2} + 2 r_2 \frac{\partial \psi}{\partial r_1} + 2 r_1 \frac{\partial \psi}{\partial r_2} + \\ + (r_1^2 + r_2^2 - 4c^2) \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1 \partial r_2} + (\beta (r_1 + r_2) - \alpha r_1 r_2) \psi = 0. \end{aligned}$$

Um nun (r_1, r_2) durch (λ, μ) zu ersetzen werden folgende Substitutionen eingeführt: $r_1 = c(\lambda + \mu)$; $r_2 = c(\lambda - \mu)$;
 $r_1^2 + r_2^2 = 2c^2(\lambda^2 + \mu^2)$; $r_1 r_2 = c^2(\lambda^2 - \mu^2)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial r_1} &= \frac{1}{2c} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \lambda} + \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right); & \frac{\partial \psi}{\partial r_2} &= \frac{1}{2c} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \lambda} - \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right); \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1 \partial r_2} &= \frac{1}{4c^2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mu^2} \right); & \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1^2} &= \frac{1}{4c^2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda^2} + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda \partial \mu} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mu^2} \right); \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_2^2} &= \frac{1}{4c^2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda^2} - 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda \partial \mu} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mu^2} \right). \end{aligned}$$

Erstens verschwindet dadurch $\frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda \partial \mu}$:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2}(\lambda^2 - \mu^2) \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mu^2} \right) + (\lambda - \mu) \left(\frac{\partial \psi}{\partial \lambda} + \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right) + \\ & + (\lambda + \mu) \left(\frac{\partial \psi}{\partial \lambda} - \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right) + \frac{1}{2}(\lambda^2 + \mu^2 - 2) \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda^2} - \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mu^2} \right) + \\ & + (2\lambda c \beta - c^2 \alpha (\lambda^2 - \mu^2)) \psi + c^2 (\lambda^2 - \mu^2) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} = 0. \end{aligned}$$

Zweitens erhalten wir Separation in λ und μ :

$$\left. \begin{aligned} & (\lambda^2 - 1) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda^2} + 2\lambda \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} + (2\varepsilon\lambda - \gamma\lambda^3) \psi + \\ & (1 - \mu^2) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mu^2} - 2\mu \frac{\partial \psi}{\partial \mu} + \gamma\mu^2 \psi + c^2 (\lambda^2 - \mu^2) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} = 0. \end{aligned} \right\} (4)$$

$\varepsilon = \beta c = \frac{2c}{a_H}$ ist der Abstand zwischen den beiden Kernen, gemessen mit dem »Radius« des Wasserstoffatoms $a_H = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$ als Einheit.

γ ist für αc^2 gesetzt, also $E = \frac{4\gamma}{\varepsilon^2} E_H$.

Wenn man nun Gleichung (4) zunächst durch eine Funktion $\psi = \psi_{\lambda, \mu}(\lambda, \mu) \cdot \psi_{\varphi}(\varphi)$ zu befriedigen versucht, so folgt durch Division mit ψ und mit $c^2(\lambda^2 - \mu^2)$, dass $\frac{1}{\psi_{\varphi}} \frac{\partial^2 \psi_{\varphi}}{\partial \varphi^2}$ eine Funktion von λ und μ allein ist, also muss es eine Konstante sein. Mithin wird $\psi_{\varphi} = a \cos(n_{\varphi} \varphi + b)$.

Da ψ für den Normalzustand keine Nullstellen haben darf, haben wir hier $n_{\varphi} = 0$ und $\psi_{\varphi} = \text{const.}$ zu setzen. Dadurch verschwindet das letzte Glied in (4), und es wird möglich, die Gleichung durch $\psi = \psi_{\lambda}(\lambda) \psi_{\mu}(\mu)$ zu befriedigen. Dann spaltet die Gleichung (4) in zwei gewöhnliche Differentialgleichungen auf:

$$(\lambda^2 - 1) \frac{d^2 \psi_\lambda}{d\lambda^2} + 2\lambda \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda} + (A + 2\varepsilon\lambda - \gamma\lambda^2) \psi_\lambda = 0 \quad (5a)$$

$$(\mu^2 - 1) \frac{d^2 \psi_\mu}{d\mu^2} + 2\mu \frac{d\psi_\mu}{d\mu} + (A - \gamma\mu^2) \psi_\mu = 0. \quad (5b)$$

A ist die »Separationskonstante«, die dadurch entsteht, dass die Gleichung (4) durch Einsetzen von $\psi = \psi_\lambda \cdot \psi_\mu$ und Division mit $\psi_\lambda \cdot \psi_\mu$ besagt, dass eine Funktion von λ allein gleich einer Funktion von μ allein, also gleich einer Konstante A ist.

Da ψ keine Nullstellen hat, kann man mit Vorteil durch Einführung neuer Veränderlichen $\sigma_\lambda = -\frac{1}{\psi_\lambda} \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda}$ und $\sigma_\mu = -\frac{1}{\psi_\mu} \frac{d\psi_\mu}{d\mu}$ die beiden Gleichungen (5) auf zwei nicht lineare Differentialgleichungen erster Ordnung zurückführen. Sie lauten in der für die numerische Integration bequemsten Form:

$$\frac{d\sigma}{d\lambda} = \sigma^2 - \frac{\gamma\lambda^2 - 2(\varepsilon - \sigma)\lambda - A}{\lambda^2 - 1} \quad (6a)$$

$$\frac{d\sigma}{d\mu} = \sigma^2 + \frac{\gamma\mu^2 + 2\sigma\mu - A}{1 - \mu^2} \quad (6b)$$

worin, da kein Missverständnis entstehen kann, die Indices λ und μ bei den σ fortgelassen sind.

Wir verzichten hier ganz auf die analytische Lösung dieser Gleichungen, und gehen zu einer direkten numerischen Behandlung über. Es bleibt immer problematisch, ob überhaupt die Ermittlung der numerischen Resultate erleichtert wird, wenn man zuerst die analytische Lösung aufsucht.

§ 3.

Bestimmung von γ und E als Funktion des Abstandes ε durch numerische Behandlung der Gleichungen (6).

Wir fangen mit der Untersuchung der zweiten dieser Gleichungen (6b) an. Seiner Definition zufolge kann μ nur

die Werte zwischen -1 und $+1$ annehmen. ($-1 \leq \mu \leq +1$). Für $\mu = +1$ oder $\mu = -1$ nimmt der Nenner des Bruches (Gleichung (6 b)) den Wert Null an. Da nun ψ und σ nicht ins Unendliche wachsen dürfen, muss auch der Zähler verschwinden. Das ergibt für σ ein bestimmter Wert $\sigma_1 = \frac{1}{2}(A - \gamma)$. Ferner für $\mu = -1$: $\sigma_{-1} = -\frac{1}{2}(A - \gamma) = -\sigma_1$. Dies führt nach (6 b) notwendig zu $\sigma_\mu = -\sigma_{-\mu}$, also $\sigma_0 = 0$. Die ψ -Funktion wird dann symmetrisch verlaufen. Aber nun liegt in dem Ansatz $\sigma_1 = \frac{1}{2}(A - \gamma)$ eine Fixierung der Integrationskonstante der Gleichung (6 b). Ebenso bedeutet $\sigma_0 = 0$ eine andere Disposition über die Integrationskonstante. Es leuchtet dann ein, dass es im allgemeinen bei willkürlich gegebenen A und γ unmöglich wird, gleichzeitig beide Randbedingungen (bei $\mu = +1$ und $\mu = -1$) zu befriedigen. Vielmehr kann man sagen, dass die Gleichung (6 b) unter diesen Bedingungen einen funktionalen Zusammenhang zwischen γ und A festlegt.

Wenn γ eine gegebene Zahl bedeutet, kann man den zugehörigen Zahlenwert von A in folgender Weise bestimmen:

Man setzt die Potenzreihe

$$\sigma = a_1\mu + a_3\mu^3 + a_5\mu^5 + a_7\mu^7 + \dots \quad (7)$$

(die geraden Potenzen fallen wegen $\sigma_\mu = -\sigma_{-\mu}$ fort) in die Gleichung (6 b) ein und erhält dadurch folgende Ausdrücke für die Koeffizienten a .

$$a_1 = -A$$

$$a_3 = \frac{1}{3}(A^2 - 3A + \gamma)$$

$$a_5 = a_3 - \frac{1}{5}(A^2 + 2A a_3)$$

$$a_7 = a_5 + \frac{1}{7}(a_3^2 + 2A(a_3 - a_5)).$$

Ebenso bekommt man, wenn man $\mu = 1 + \delta$ (δ also negativ) und $\sigma = \sigma_1 + b_1 \delta + b_2 \delta^2 + b_3 \delta^3 + \dots$ setzt:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= \frac{1}{2}(A - \gamma) \\ b_1 &= \frac{1}{4}(2\sigma_1^2 - A - \gamma) \\ b_2 &= \frac{1}{6}(4b_1\sigma_1 + \sigma_1^2 - \gamma - 3b_1) \\ b_3 &= \frac{1}{4}(b_1^2 + 2b_2\sigma_1 + b_1\sigma_1 - 2b_2) \\ b_4 &= \frac{1}{10}(4b_1b_2 + 4b_3\sigma_1 + b_1^2 + 2b_2\sigma_1 - 5b_3). \end{aligned} \right\} (8)$$

Diese beiden Reihen konvergieren für $\mu = \frac{1}{2}$ (also $\delta = -\frac{1}{2}$) hinreichend rasch, so dass man mit einem gegebenen Wert für γ und für einen erratenen Wert für A aus beiden Reihen $\sigma\left(\frac{1}{2}\right)$ berechnen kann. Wegen der verschiedenen Festlegung der Integrationskonstante geben nun die beiden Reihen verschiedene Werte für $\sigma\left(\frac{1}{2}\right)$. Die Rechnung wird dann mit einem anderen A -Wert wiederholt, der so gewählt ist, dass die Differenz zwischen den beiden $\sigma\left(\frac{1}{2}\right)$ -Werten in der entgegengesetzten Richtung ausfällt. Durch eine lineare Interpolation zwischen diesen beiden A -Werten findet man dann sofort einen guten Näherungswert für A . Die Rechnung muss dann wiederholt werden, bis man einen A -Wert erhält, von dem man weiss, dass er innerhalb der gewünschten Genauigkeit mit dem A -Werte übereinstimmt, für welchen die beiden Reihen dasselbe Integral der Gleichung (6 b) darstellen.

Folgende Bestimmungen von A sind ausgeführt:

γ	A
1,8	0,651
2,2	0,806
2,202	0,8096
2,543	0,949
2,9	1,100
3	1,144
4	1,592

Die letzte Dezimale (dritte bzw. vierte) ist unsicher. Ferner ist für kleine Werte von γ : $A = \frac{1}{3}\gamma$. Für dazwischenliegende Werte von γ kann dann A durch Interpolation bestimmt werden.

Die Gleichung (6 a) kann nun in analoger Weise behandelt werden. Wenn nämlich A durch den eben ermittelten funktionalen Zusammenhang zu γ gebunden ist, kann γ und damit E als Funktion von ε berechnet werden.

Die Veränderliche λ geht von $+1$ bis $+\infty$. Wir haben hier die zwei Reihen

$$\sigma = \sigma_1 + b_1 \delta + b_2 \delta^2 + b_3 \delta^3 + b_4 \delta^4 + \dots \quad (\lambda = 1 + \delta) \quad (8)$$

$$\sigma = \sigma_\infty + c_1 \lambda^{-1} + c_2 \lambda^{-2} + c_3 \lambda^{-3} + c_4 \lambda^{-4} + c_5 \lambda^{-5} + c_6 \lambda^{-6} + \dots \quad (9)$$

Die erste Reihe fixiert die Integrationskonstante so, dass $\sigma_1 = \varepsilon + \frac{A}{2} - \frac{\gamma}{2}$, die zweite dagegen so, dass $\sigma_\infty = +\sqrt{\gamma}$ ist, was notwendig ist, um zu verhindern, dass ψ mit wachsendem λ ins Unendliche geht. $\left(\frac{d\sigma}{d\lambda} \rightarrow 0 \text{ für } \gamma \rightarrow \infty\right)$. Hier ist es jedoch nicht möglich, einen λ -Wert zu finden, für welchen beide Reihen für die Rechnung schnell genug konvergieren. Die erste Reihe kann dann durch eine numerische Integration (von $\lambda = 1$ bis $\lambda = 2$) ersetzt werden. Für $\lambda = 2$ kann

der Anschluss an die zweite (von ∞ ausgehende) Reihe erreicht werden. Sonst ist der Vorgang derselbe wie bei der μ -Gleichung. Man berechnet also σ für $\lambda = 2$ für einen erratenen γ -Wert aus der Reihe (9), worin:

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{\sqrt{\gamma} - \varepsilon}{\sqrt{\gamma}} \\ c_2 &= \frac{c_1 - A - c_1^2 + \gamma}{2\sqrt{\gamma}} \\ c_3 &= c_1 - \frac{c_1 c_2}{\sqrt{\gamma}} \\ c_4 &= c_2 + \frac{-c_3 - c_2^2 - 2c_1 c_3 + c_1^2 + c_1}{2\sqrt{\gamma}} \\ c_5 &= c_3 + \frac{-c_4 - c_2 c_3 - c_1 c_4 + c_1 c_2 + c_2}{\sqrt{\gamma}} \\ c_6 &= c_4 + \frac{-3c_5 - c_3^2 - 2c_2 c_4 - 2c_1 c_5 + c_2^2 + 2c_1 c_3 + 3c_3}{2\sqrt{\gamma}} \end{aligned}$$

Zum Beispiel erhält man für $\varepsilon = 2$, $\gamma = 2,202$, $A = 0,810$ den Wert $\sigma(2) = 1,364$. Von der anderen Seite her erhält man durch die numerische Integration $\sigma(2) = 1,372$. Nach den Erfahrungen, die bei den Bestimmungen von γ für kleinere und für grössere ε -Werte gesammelt sind, bedeutet eine Differenz von dieser Grösse zwischen den beiden Werten für $\sigma(2)$, dass γ um 0,002 erhöht werden muss. Der Wert $\gamma = 2,204$ kann ohne Wiederholung der Integration sehr leicht geprüft werden nur durch Berechnung des Verhältnisses zwischen $\sqrt{\gamma} - \sigma_1$ (dem ganzen Zuwachs von σ im Intervall 1 bis ∞) und dem Anfangswert $\left(\frac{d\sigma}{d\lambda}\right)_1$ von $\frac{d\sigma}{d\lambda}$. Dieses Verhältnis ist nämlich für Variationen in γ sehr empfindlich, dagegen fast unabhängig von ε . Die Fehlergrenze für $\gamma = 2,204$ kann dann sehr vorsichtig auf $\pm 0,002$

gesetzt werden, selbst unter Berücksichtigung des Einflusses der Ungenauigkeit von A . (Ein Fehler in A wird nur einen etwa halb so grossen Fehler in γ hervorrufen).

Als Beispiel für die ausserordentlich einfache Integration wird hier ein Differenzschema angeführt.

$\varepsilon = 2$	$\gamma = 2,202$	$A = 0,810$	
λ	σ	$0.2 \frac{d\sigma}{d\lambda}$	
1,0	1,3040	194.	17.
1,1		177	15
1,2	1,3217	162	12.
1,3		149.	10.
1,4	1,3366.	139	9
1,5		129	7.
1,6	1,3495.	122.	6
1,7		116.	4.
1,8	1,3612	112.	3.
1,9		108.	
2,0	1,3720.		

Die Punkte hinter den Zahlen bedeuten, dass die nächste Dezimale zwischen 0,25 und 0,75 liegt. Sonst wird erhöht oder weggelassen. Die Bedeutung jeder Zahl ist durch ihren Platz eindeutig bestimmt. Zwischen Differenz und Differentialquotient, Summe und Integral, braucht man nicht zu unterscheiden. $\frac{d\sigma}{d\lambda}$ wird für jedes Intervall 0,2 auf Grundlage eines vorläufigen σ -Wert mittels (6 a) gerechnet und falls nötig durch eine einfache Fehlerberechnung korrigiert. Die Zwischenwerte, z. B. 149 bis $\lambda = 1,3$ sind so einzuschieben, dass die Differenz (letzte Kolumne) glatt verläuft. Die Genauigkeit ist zum vorliegenden Zweck durchaus hinreichend.

Folgende Bestimmungen von γ sind ausgeführt:

ε	γ	$\frac{E}{E_H} = \frac{4\gamma}{\varepsilon^2}$	$\frac{2}{\varepsilon}$	$\frac{E_{total}}{E_H}$
0,0	0,000	4,000	—	—
1,0	0,724	2,896	2,000	0,896
1,3	1,119	2,648.	1,538	1,110.
1,6	1,559	2,436	1,250	1,186
1,8	1,870.	2,309.	1,111	1,198
2,0	2,204	2,204	1,000	1,204
2,2	2,552	2,109	0,909	1,200
2,4	2,917	2,025	0,833.	1,192.
2,95	3,995	1,836	0,678	1,158
Unendlich		1,000 ¹	0,000	1,000

Um die totale Energie E_{total} des Systems zu erhalten, muss man der Elektronenenergie $E = \frac{4\gamma}{\varepsilon^2} E_H$, wie sie aus dem Eigenwertproblem bestimmt wird, die potentielle Energie der Kerne $-\frac{2}{\varepsilon} E_H$ hinzufügen. Also $E_{total} = \left(\frac{4\gamma}{\varepsilon^2} - \frac{2}{\varepsilon}\right) E_H$. Die Kurve Fig. 2 zeigt $\frac{E_{total}}{E_H}$ als Funktion von ε . Das Minimum liegt bei $\varepsilon = 2,0 \pm 0,1$ mit $\frac{E_{total}}{E_H} = 1,204 \pm 0,002$ oder in Volt gemessen 16,29 Volt bezogen auf 13,53 Volt als Energiewert $-E_H$ des Wasserstoffatoms. Diesen Wert wird dann als Energiewert des Wasserstoffmolekel-Ions im Normalzustand angenommen. Doch kommt hierzu nach der Quantenmechanik eine kleine Korrektur wegen der Nullpunktsenergie $\frac{1}{2} h\nu$ der Kernschwingungen, während der Rotation keine Nullpunktsenergie zukommt. Die Frequenz ν ist durch

$$(2\pi\nu)^2 = \frac{1}{2M} \frac{d^2 E}{d\varepsilon^2}$$

¹ Siehe F. HUND, Zs. für Phys. 40, 742, 1927.

bestimmt. $\frac{d^2 E}{d\epsilon^2}$ kann (durch Messung des Krümmungsradius im Minimum) aus der Kurve entnommen werden. M ist die Masse eines Wasserstoffkernes. In Volt umgerechnet ergibt sich $\frac{1}{2} h\nu = 0,07$ Volt. Da die totale Energie des Systems negativ ist, bewirkt diese Korrektur eine numerische Verminderung dieser Energie auf $16,22 \text{ Volt} \pm 0,03 \text{ Volt}$.

ψ^2 kann mit passender Normierung als zeitlicher Mittelwert der elektrische Dichte aufgefasst werden. Die Figur 3 gibt dann eine Darstellung der Elektrizitätsverteilung im Normalzustand des H_2^+ mittels Kurven gleicher Dichte (ψ^2) in einem willkürlichen Meridianplan. Die Elektrizitätsdichte hat bei den Kernen ihren Maximalwert. Wenn man diesen Maximalwert = 1.0 setzt, so sind die Kurven für folgende Dichten gezeichnet: 0,9; 0,8; 0,7 u. s. w. bis 0,1. Ausserdem ist noch eine graphische Darstellung der Funktion ψ^2 für die Achse der Molekel gegeben.

§ 4.

Vergleich mit experimentellen Resultaten.

Direkte Messungen der Energie des Wasserstoffmolekelions liegen nicht vor und kommen wenigstens vorläufig nicht in Betracht. Dagegen gibt es verschiedene Möglichkeiten, den Energiewert des Normalzustandes aus experimentellen Daten indirekt abzuleiten:

1. Gegenvärtig gelingt dies am besten auf Grundlage der spektroskopischen Bestimmung der Dissoziationsarbeit der Wasserstoffmolekel¹ (4,4 Volt) und der Messungen der Ionisierungsspannung der Wasserstoffmolekel² (Mittelwert

¹ E. WITMER: Proc. Nat. Acad. Amer. 12, 238, 1926. G. H. DIERE und J. J. HOPFIELD: Zs. f. Phys. 40, 299, 1926,

² J. FRANCK und P. JORDAN: Die Anregung von Quantensprünge durch Stösse. Berlin 1926.

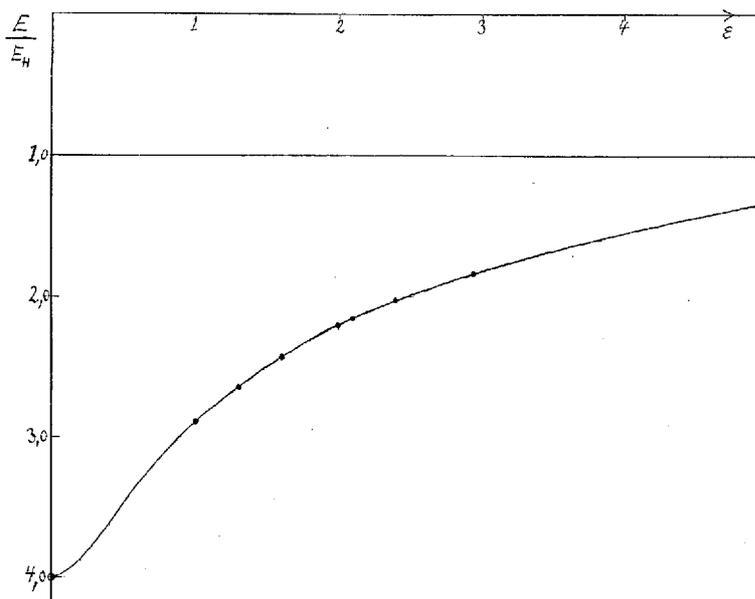


Fig. 1.

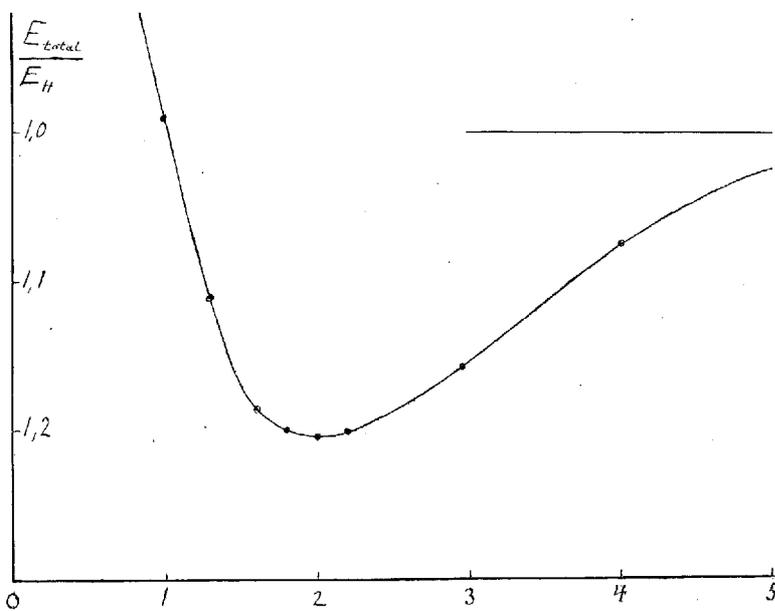
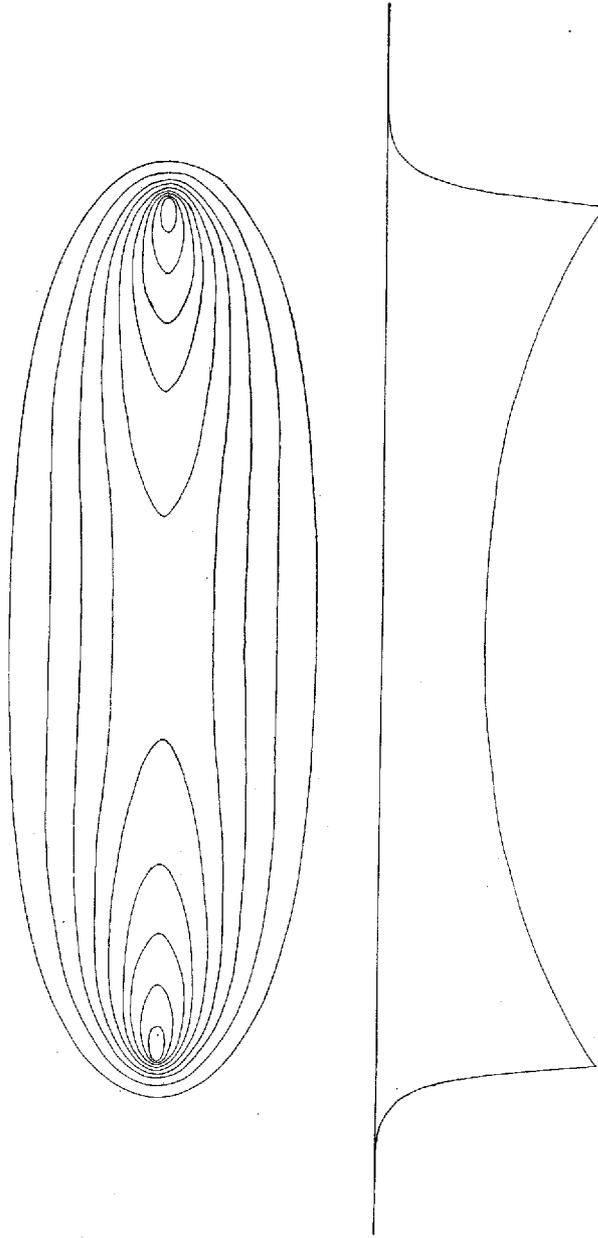


Fig. 2.

Fig. 3.



16,1 Volt). Das Wasserstoff-Molekel-Ion kann man sich aus zwei Wasserstoffatomen durch Zusammenfügung zu einer Wasserstoffmolekel und darauf folgende Ionisierung hervor gebracht denken. Dann ergibt sich für die Energie des Ions:

$$2 \times 13,53 + 4,4 - 16,1 = 15,4 \text{ Volt.}$$

Die Abweichung vom theoretischen Wert beträgt also 0,8 Volt. Eine Abweichung von dieser Grössenordnung in dieser Richtung ist aber zu erwarten, wenn man den Unterschied zwischen der theoretisch definierten Ionisierungsspannung und der für Ionisierung wirklich nötigen Minimalspannung berücksichtigt. Auf Grund des verschiedenen Abstandes zwischen den Kernen in der Molekel und im Ion ist es nämlich nicht zu vermeiden, dass eine gewisse Energiemenge als Kernschwingungsenergie¹ in Anspruch genommen wird, so dass die gemessene Ionisierungsspannung höher liegen muss als die theoretisch gerechnete. Ausser dieser Unsicherheit liegt noch eine beträgliche Unsicherheit in den Messungen selbst.

Theoretisch ist nur die Differenz zwischen Ionisierungsspannung und Dissoziationsarbeit der Molekel durch die Rechnung eindeutig gegeben. Für diese Differenz hat man nämlich $2 \times 13,53 - 16,22$ Volt, also rund 10,8 Volt. 4,4 Volt Dissoziationsarbeit gibt also 15,2 Volt Ionisierungsspannung.

2. E. E. WITMER² kommt durch Deutung der Verwandtschaft der beiden Spektren der Wasserstoffmolekel, des sichtbaren und des ultravioletten, mit der Balmerreihe und der Lymanreihe des Atoms zu einer angenäherten Bestimmung der Ionisierungsspannung der Molekel (15,8 Volt).

¹ J. FRANCK und P. JORDAN: Anregung von Quantensprünge durch Stösse. 7. Kapitel § 1, S. 251 f. f.

² Phys. Review 28, 1223, 1926.

3. SMYTH¹ hat durch Deutung einiger kritischen Potentiale eine experimentelle Bestimmung der Spannung versucht, die zur Trennung der Wasserstoffmolekel in ein Wasserstoffatom, einen Kern und ein Elektron nötig ist. Ein für diese Diskussion brauchbares Resultat ist doch auf diesem Weg noch nicht erreicht.

¹ Proc. Roy. Soc. 105, 116, 1924.