

KÉT ELEKTRON MOZGÁSÁBÓL SZÁRMAZÓ MÁGNESES KÖLCSÖNHATÁS MEGHATÁROZÁSA A H₂-MOLEKULÁBAN

LADIK JÁNOS¹⁾ és CSUKÁS ANDRÁS^{NÉ}

Összefoglalás

Módszert adunk meg két elektron mozgásából származó mágneses kölcsönhatási energia hullámmechanikai figyelembevételére. A módszert a *Wang*-féle közelítő sajátfüggvényeket használva a H₂-molekulára alkalmazzuk. Eredményül a *Wang*-féle paraméterértékeket változatlanul megtartva, $8,24 \cdot 10^{-4}$ -t kapunk. Ez az érték nagyságrendileg megegyezik a H₂-színképből ismert magspin-magspin mágneses kölcsönhatási energiájából visszaszámolható értékkel.

A számítás során olyan kétcentrumos integrálok meghatározása vált szükségessé, amelyek az irodalomban nem ismeretesek. Ezek kiszámítását a függelékben adjuk meg.

1. §. Módszer két elektron mozgásából származó mágneses kölcsönhatás hullámmechanikai figyelembevételére

Az alábbiakban egy olyan egyszerű számítási módszert ismertetünk, amelynek segítségével két elektron mozgásából származó mágneses kölcsönhatási energia számítható hullámmechanikai úton.

A mágneses energia

$$(1) \quad T_m = \frac{1}{8\pi} \int \mathbf{H} \mathbf{B} \, dv$$

kifejezéséből a

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$$

és

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{i}$$

összefüggések segítségével (\mathbf{A} a vektorpotenciál és \mathbf{i} az áramsűrűség) az ismert

¹⁾ Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai-Kémiai Tanszék.

módon levezethető, hogy a két elektron között fellépő klasszikus mágneses kölcsönhatási energia

$$(2) \quad T_m = \frac{1}{c^2} \frac{e_0^2}{r_{12}} (\dot{\mathbf{r}}_1 \dot{\mathbf{r}}_2),$$

ahol e_0 az elemi töltés, r_{12} a két elektron egymástól való távolsága abban a t időpontban, amikor sebesség-vektoraik $\dot{\mathbf{r}}_1$ és $\dot{\mathbf{r}}_2$ (lásd: [1], [2]). Természetesen a sebességek ugyanarra a koordináta-rendszerre vonatkoztatva értendők.

A (2) egyenlet a következő elhanyagolásokat tartalmazza:

a) A felhasznált kifejezése nincsen retardálva, ez a hiba azonban, ha az elektronok nincsenek távol egymástól, jelentéktelen.

b) A -nak olyan kifejezését használták fel, amelynek levezetésénél [12] feltételezték, hogy az elektron gyorsulás nélkül mozog, és így nem sugároz. Mivel azonban a (2) egyenletet stacionárius pályákon mozgó elektronok közötti kölcsönhatás számítására fogjuk felhasználni, s a hullámmechanikának alapfeltevése az, hogy az elektronok, ellentétben a klasszikus mechanikával, stacionárius pályákon nem sugároznak, a fenti elhanyagolás megengedhető.

c) A (2) egyenlet nevezőjében r_{12} helyett pontosabban s -nek kellene állnia, ahol

$$s = \sqrt{x_{12}^2 + (1 - \beta^2)(y_{12}^2 + z_{12}^2)}.$$

Itt x_{12} , y_{12} , z_{12} a két elektron x , y , z koordinátáinak a különbsége, és $\beta = v/c$ (lásd: [2]). Mivel a H_2 -atom Bohr-féle elmélete szerint az első Bohr-féle pályán keringő elektron sebessége, $v \approx 10^8$ cm/sec = 10^3 km/sec nagyságrendű, tehát a c fénysebességnél két nagyságrenddel kisebb, az $1 - \beta^2$ faktor atomi rendszerben mozgó elektronok esetén alig tér el az egységtől. Így ez az elhanyagolás nem okozhat számottevő hibát.

A (2) energia-tagnak mint potenciális energiának az időtől független Schrödinger-egyenletbe való beépítése nem járhat sikerrel. T_m ugyanis a két elektron sebességeinek a függvénye, és ha potenciális energia-tagként kezeljük, a V potenciális energia is a sebességek függvényévé válik. A stacionárius esetre vonatkozó időtől független Schrödinger-egyenlet viszont csak akkor érvényes, ha a rendszer H Hamilton-függvénye a rendszer össz-energiájával egyenlő ($H = T + V = E$). Az utóbbi feltétel pedig csak akkor teljesül, ha a rendszer konzervatív és szkleronóm, vagyis a potenciális energia csak a koordináták függvénye, viszont a T kinetikus energia a sebességek homogén, kvadratikuss alakja (lásd: [3]).

Ez az ellentmondás csak úgy szüntethető meg, ha T_m -et kinetikus energia-tagnak tekintjük. Így a teljes kinetikus energia két elektron esetén

$$(3) \quad T = T_k + T_m,$$

ahol

$$T_k = \frac{m_0 \dot{\mathbf{r}}_1^2}{2} + \frac{m_0 \dot{\mathbf{r}}_2^2}{2},$$

és

$$T_m = \frac{1}{c^2} \frac{e_0^2}{r_{12}} (\dot{\mathbf{r}}_1 \dot{\mathbf{r}}_2).$$

Itt m_0 és e_0 az elektron tömege, illetve töltése.

Képezve az általános impulzusok

$$p_{x_1} = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_1} = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_1} = m_1 \dot{x}_1 + \frac{1}{c^2} \frac{e_0^2}{r_{12}} \dot{x}_2$$

.....

$$p_{x_2} = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_2} = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_2} = m_2 \dot{x}_2 + \frac{1}{c^2} \frac{e_0^2}{r_{12}} \dot{x}_1$$

.....

komponenseit, kapjuk, hogy az általános impulzusok :

$$(4) \quad \mathbf{p}_1 = m_1 \dot{\mathbf{r}}_1 + \frac{1}{c^2} \frac{e_0^2}{r_{12}} \dot{\mathbf{r}}_2$$

$$\mathbf{p}_2 = m_2 \dot{\mathbf{r}}_2 + \frac{1}{c^2} \frac{e_0^2}{r_{12}} \dot{\mathbf{r}}_1 .$$

Az $\dot{\mathbf{r}}_1$ és $\dot{\mathbf{r}}_2$ sebességeket a (4) egyenletek alapján mint \mathbf{p}_1 és \mathbf{p}_2 függvényeit kifejezve és az így kapott összefüggéseket (3)-ba helyettesítve, egyszerű számolás után kapjuk, hogy két azonos e töltésű, de különböző m_1 és m_2 tömegű ponttöltés esetén

$$(5) \quad T = \frac{m_2 \mathbf{p}_1^2 + m_1 \mathbf{p}_2^2 - 2 \frac{e^2}{c^2 r_{12}} (\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2)}{2 \left(m_1 m_2 - \frac{e^4}{c^4 r_{12}^2} \right)} .$$

Két elektron esetén természetesen $m_1 = m_2 = m_0$ és $e = e_0$. Következésképpen alkalmazva a $p_1 = \frac{\hbar}{2\pi i} \mathbf{grad}_1$ és $p_2 = \frac{\hbar}{2\pi i} \mathbf{grad}_2$ hullámmechanikai impulzusoperátorokat, a $\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2$ skalárszorzat operátorára a következő képletet kapjuk:

$$p_1 p_2 = - \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \Delta_{12} = - \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1 \partial y_2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1 \partial z_2} \right) .$$

Ezt a képletet, valamint a $p_1^2 = - \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \Delta_1$ és $p_2^2 = - \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \Delta_2$ operátorokat (5)-be helyettesítve a kinetikus energiára a

$$(6) \quad T = \frac{- m_2 \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \Delta_1 - m_1 \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \Delta_2 + 2 \frac{e^2}{c^2 r_{12}} \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \Delta_{12}}{m_1 m_2 - \frac{e^4}{c^4 r_{12}^2}}$$

operátort nyerjük.²⁾

²⁾ A (6) egyenletre vezető számításért ezúton is köszönetet mondunk *Mátrai Tibornak*, aki ezt rendelkezésünkre bocsájtotta.

A (6) egyenletet két elektron esetére alkalmazva és atomi mértékrendszerre (lásd: [5]) áttérve kapjuk:

$$(7) \quad T = \frac{-\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{1}{2} \Delta_2 + \frac{1}{c^2 r_{12}} \Delta_{12}}{1 - \frac{1}{c^4 r_{12}^2}}$$

A továbbiakban a (7) kifejezés nevezőjének második tagját, mint igen kicsinyt elhanyagoljuk ($c = 137,3$ at. e. és r_{12} átlaga, $\tilde{r}_{12} = 1,40$ at. e.). Ez azt jelenti, hogy a (7) végtelen mértani sorában csak az első tagot vesszük figyelembe. Mivel a nevezőjében c^4 szerepel, ez az elhanyagolás megengedhető. Ilyen módon két elektron esetén T hullámmechanikai kifejezése is

$$T = T_k + T_m$$

alakú lesz, ahol a megfelelő operátorok

$$(8) \quad T_k = -\frac{1}{2} (\Delta_1 + \Delta_2)$$

$$T_m = \frac{1}{c^2} \frac{\Delta_{12}}{r_{12}}$$

Ha megegyezésben akarunk maradni azzal a szokásos előjel-megállapodással, hogy a negatív kölcsönhatási energia vonzásnak, pozitív pedig taszításnak felel meg, a (2) ellenkező előjellel veendő (lásd: [10]). Megjegyzendő, hogy (2)-nek (1)-ből való levezetésekor ez a negatív előjel nem adódik ki. Ennek megfelelően (8) második egyenletének baloldala utólag negatív előjellel veendő.

Fentiek alapján felírható a két elektronra vonatkozó mágneses kölcsönhatást is figyelembe vevő időtől független Schrödinger-egyenlet:

$$H\psi = (T + V)\psi = \left[-\frac{1}{2} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{1}{c^2} \frac{\Delta_{12}}{r_{12}} + V \right] \psi = E\psi,$$

illetve

$$(9) \quad -\frac{1}{2} (\Delta_1 \psi + \Delta_2 \psi) - \frac{1}{c^2} \frac{\Delta_{12} \psi}{r_{12}} + V\psi = E\psi.$$

2. §. A módszer alkalmazása a H_2 -molekulára

Az előzőkben ismertetett módszert a H_2 -molekula két elektronja között fellépő, a töltések mozgásából származó mágneses kölcsönhatási energia kiszámítására alkalmaztuk. A számításához Wang-féle [16] közelítő sajátfüggvényeket használtuk fel:

$$(10) \quad \psi = \psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_a(2) \psi_b(1),$$

ahol

$$\psi_a(1) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r_{a1}}, \quad \psi_b(2) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r_{b2}}.$$

Az α variációs paraméter fizikailag az egyes magok effektív magtöltését jelenti. A (10) alatti ψ_a , illetve ψ_b függvények tehát az αe_0 magtöltésű szabad hidrogénszerű atomok 1s függvényei. α értékét Wang abból a variációs feltételből határozta meg, hogy a molekula összenergiája mint α és R függvénye minimális legyen (R a két rögzítettnek vett mag közötti távolság), α és R egyidejű variálásából az $\alpha = 1,17$, $R = 1,40$ at e. értékeket kapta.

A H_2 -molekula energiájának várható értéke,

$$(11) \quad \bar{H} = \frac{\int \psi^* H \psi dV_1 dV_2}{\int \psi^* \psi dV_1 dV_2},$$

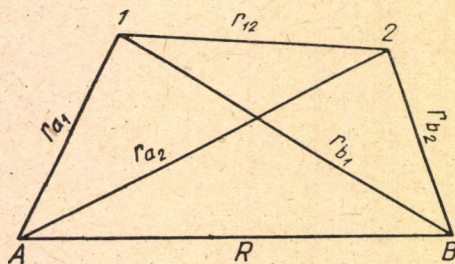
ahol H a H_2 -molekula Hamilton-operátora — α effektív magtöltés esetén a mágneses kölcsönhatást is figyelembe véve — atomi egységekben a következő lesz :

$$(12) \quad H = T + V = -\frac{1}{2} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{1}{c^2} \frac{\Delta_{12}}{r_{12}} + V,$$

illetve

$$H = -\frac{1}{2} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{1}{c^2} \frac{\Delta_{12}}{r_{12}} + \frac{\alpha}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{\alpha}{r_{a1}} - \frac{\alpha}{r_{a2}} - \frac{\alpha}{r_{b1}} - \frac{\alpha}{r_{b2}}.$$

Az r_{a1} , r_{a2} , r_{b1} , r_{b2} , r_{12} , R jelölések az ábra alapján megérthetők.



1. ábra

A (12) egyenletet

$$(13) \quad H = H^1 + H^2$$

alakba írva, ahol H^1 mágnes tag nélküli Hamilton-operátor és

$$H^2 = -\frac{1}{c^2} \frac{\Delta_{12}}{r_{12}}$$

mindjárt szembetűnővé válik, hogy (12)-t (11)-be helyettesítve \bar{H} is két tagra bomlik :

$$(14) \quad \bar{H} = \bar{H}^1 + \bar{H}^2.$$

A következő feladat tehát a

$$(15) \quad \bar{H}^2 = \frac{1}{c^2} \frac{\int \psi^* \frac{\Delta_{12}}{r_{12}} \psi dV_1 dV_2}{\int \psi^* \psi dV_1 dV_2}$$

kifejezés kiszámítása volt. Tekintetbe véve a sajátfüggvény (10) alatti szimmetrikus kifejezését és az alábbi, elemi úton bizonyítható összefüggéseket:

$$(16) \quad I_I = \int \psi_a(1) \psi_b(2) \frac{\Delta_{12}}{r_{12}} [\psi_a(1) \psi_b(2)] dV_1 dV_2 = \int \psi_a(2) \psi_b(1) \frac{\Delta_{12}}{r_{12}} [\psi_a(2) \psi_b(1)] dV_1 dV_2$$

$$I_{II} = \int \psi_a(1) \psi_b(2) \frac{\Delta_{12}}{r_{12}} [\psi_a(2) \psi_b(1)] dV_1 dV_2 = \int \psi_a(2) \psi_b(1) \frac{\Delta_{12}}{r_{12}} [\psi_a(1) \psi_b(2)] dV_1 dV_2,$$

a (15) egyenletre a

$$(17) \quad \bar{H}^2 = \frac{1}{c^2} \frac{2(I_I + I_{II})}{\int \psi^* \psi dV_1 dV_2} = - \frac{1}{c^2} \frac{I_I + I_{II}}{1 + S^2}$$

kifejezést kapjuk, ahol

$$S^2 = \left| \int \psi_a(1) \psi_b(1) dV_1 \right|^2 = e^{-2\alpha R} \left(1 + \alpha R + \frac{1}{3} \alpha^2 R^2 \right)^2.$$

Az I_I és I_{II} integrálok, mint láthatjuk, a mágneses kölcsönhatási tag Coulomb-féle és kicserélődési integráljai. Kiszámításuk, mivel ilyen típusú kétcentrumos integrálok az irodalomban nem ismertek, meglehetősen nehéz matematikai feladatnak látszott. A hullámfüggvényeket derékszögű koordinátákban kifejezve, a differenciálásokat elvégezve, majd ezután áttérve elliptikus koordinátákra, sikerült az I_I és I_{II} integrálokat az irodalomban ismert típusú integrálokra ([1], [7], [14], [15], [17]) visszavezetni és ezek alapján I_I -et és I_{II} -t mint az α és R paraméterek függvényeit kifejezni. A számítás részleteit a függelékben közöljük.

I_I és I_{II} kapott kifejezéseibe a Wang-féle paraméterértékeket ($\alpha = 1,17$; $R = 1,40$ at. e.) helyettesítve, a következő számszerű eredményeket nyertük :

$$(18) \quad \begin{aligned} - \frac{1}{c^2} I_I &= 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ eV} \\ - \frac{1}{c^2} I_{II} &= -1,37 \cdot 10^{-4} \text{ eV.} \end{aligned}$$

Ezeket az értékeket (17)-be helyettesítve a mágneses kölcsönhatási energia-
tagra a

$$(19) \quad T_m = \bar{H}_{\min}^2 = 8,24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

végeredményt kapjuk.

Mivel a H_2 -molekula kötési energiájának spektroszkópai meghatározásának hibája $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$, ami kerekén $6 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ -nek felel meg, a kapott eredmény kb. ugyanakkora, mint a kötési energia mért értékének a hibája.³⁾

Ezért nem láttuk értelmét a Wang által elvégzett variációs számítás \bar{H}^2 figyelembevételével való újbóli elvégzésének, mert ez minden valószínűség szerint α és R_1 valamint a kötési energia (Wangnál $\mathcal{E} = 3,76 \text{ eV}$) értékét egyáltalán nem befolyásolta volna, T_m értékének pedig csak a számértékét, de nagyságrendjét nem. Próbaképpen R állandónak (1,40 at.e.) tartása mellett $\alpha = 1,16$ és $\alpha = 1,18$ paraméter értékeknél is kiszámítottuk T_m -et, és arra $3,24 \cdot 10^{-4}$, illetve $2,31 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ adódott. Így látható, hogy T_m -nek $R = 1,40$ esetén valóban $\alpha = 1,17$ mellett van szélsőértéke, és a paraméter érték változtatása az eredménynek csak a számértékét változtatja meg, de nagyságrendjét nem. T_m -et az eredeti Sugiura-féle értékkel ($R = 1,64$, $\alpha = 1,00$) kiszámolva $8,68 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ -et kaptunk, vagyis (19)-cel gyakorlatilag megegyező eredményt.

Fel kell még hívnunk a figyelmet arra a látszólagos ellentmondásra, hogy bár a hullámmechanika szerint a hidrogénszerű atom 1s elektronjainak mágneses momentuma zérus, s így az volna várható, hogy a pályamomentumaik közötti mágneses kölcsönhatási energia is zérussal egyenlő, T_m -re mégis zérustól eltérő érték adódott. Nem szabad azonban elfeledkezni arról, hogy az a tény, hogy a hidrogénszerű atom 1s elektronjának nincs mágneses pályamomentuma, nem azt jelenti, hogy ez az elektron a maghoz képest nem mozog, hanem csupán azt, hogy a gömbszimmetrikus saját függvénynek megfelelően egy r sugarú gömb felületén mindenütt egyforma valószínűséggel található meg, s így a mozgásból származó mágneses momentumnak makroszkópikus időtartamra vett átlaga zérus. Most képzeljünk el két, ugyanazon a gömbfelületen úgy mozgó töltést, hogy a mozgásukból származó mágneses momentumaiknak pl. 1 sec-ra eső átlaga zérust ad. Ez pl. elérhető úgy, hogy mind a két töltés egymás után halad ugyanazon a főkörön, és az időegység alatt mindketten mondjuk ötvenszer balról-jobbra és ötvenszer az ellenkező irányban kerülnek meg a gömböt. Nyilvánvaló, hogy mágneses momentumaiknak 1 sec-ra eső átlaga zérus lesz. Tételezzük még fel, hogy sebességeik azonos nagyságúak, irányváltoztatásaik azonos fázisban történnek és egymástól félkörnyi távolságra haladnak ugyanabban a körforgási irányban. Mivel ekkor a sebesség vektorai által bezárt szög

³⁾ A H_2 -molekula kötési energiája

$$(20) \quad \mathcal{E} = D_0^\circ + G_0^r,$$

ahol D_0° a disszociációs energia, G_0^r pedig a zéruspont-energia. $D_0^\circ = 36100 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$, $G_0^r = 2174 \text{ cm}^{-1}$ [2], illetve Hersberg [6] szerint $D_0^\circ = 36100 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$. Így $\mathcal{E} = 38274 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ (illetve $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$) $\approx 4,74 \text{ eV}$. Megjegyezzük, hogy az irodalomban általában két tizedes pontossággal szokás megadni a H_2 -molekula kötési energiájának számított értékét.

180°, a $\cos \vartheta = -1$ relációból (2) alapján az előjel-megállapodást figyelembe véve következik, hogy a közöttük fellépő mágneses kölcsönhatási energia zérustól eltérő, a sebesség négyzetével és a töltésekkel arányos pozitív érték lesz, és ez az érték fenti feltételek mellett időben állandó. Így ezen egyszerű modell alapján megérthető, hogy noha az 1s elektronok mágneses momentumainak időbeli átlaga zérus, a közöttük fellépő mágneses kölcsönhatási energia időbeli átlaga mégis lehet zérustól eltérő.

A két elektron mozgásából származó mágneses kölcsönhatási energia a H_2 -molekulában a klasszikus képlet alapján is megbecsülhető. A

$$T_m = -\frac{1}{c^2} \frac{e_0^2}{r_{12}} \dot{\mathbf{r}}_1 \dot{\mathbf{r}}_2$$

összefüggésben r_{12} átlagértékére $\tilde{r}_{12} = R = 1,40$ at. e.-t, a sebességek átlagértékére $\tilde{r}_1 = \tilde{r}_2 = 1$ at. e.-t (az elektron sebessége az első Bohr-féle pályán), $c = 137,3$ -at és $\cos \vartheta$ átlagára $\overline{\cos \vartheta} = -1$ -et (vagyis feltételezve, hogy az elektronok mintegy kitérnek egymás elől (lásd: [4]) helyettesítve:

$$\tilde{T}_m = -\frac{1}{c^2} \frac{e_0^2}{\tilde{r}_{12}} \tilde{r}_1 \tilde{r}_2 \overline{\cos \vartheta} = -\frac{1}{(137,3)^2} \cdot \frac{1^2}{1,4} \cdot 1 \cdot 1 \cdot (-1) = 3,77 \cdot 10^{-5} \text{ at} \cdot e \approx \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$$

adódik. Mint látható, ez az érték mind nagyságrendileg, mind előjelben megegyezik T_m hullámmechanikai úton számított értékével.

A (19) alatt kapott értéknek, megfelelő kísérleti adatok hiányában, a tapasztalattal való közvetlen összehasonlítása nem lehetséges. A 10^{-3} eV nagyságú energiáknak 1 mm-es mikrohullámok felelnek meg, a H_2 -molekula mikrohullámszínképe viszont az irodalomban nem ismeretes [4].

A kapott energia-tag kísérleti ellenőrzésére elvileg a következő két, gyakorlatilag még keresztülvihetetlen út képzelhető el. Egyrészt ha sikerülne a H_2 -molekula kötési energiáját 1 cm^{-1} (10^{-4} eV) pontossággal megmérni és a James és Coolidge-féle számítást a hullámfüggvény [7] további tagjainak figyelembevételével a kötési energia értéke konvergenciahelyének 10^{-4} -pontosságú meghatározásáig tovább folytatni, az így nyert két érték különbségének a fele (a spin-spin mágneses kölcsönhatási energia értékét (19)-cel azonosnak véve és a magspinekkel való mágneses kölcsönhatási energiákat elhanyagolva) éppen az előzőekben kiszámított értéket kellene, hogy adja.

Másrészt ismeretes, hogy a H_2 -molekula $^1\Sigma$ alapállapotának igen kis mértékű Zeeman-felbomlása — mivel a két elektron teljes (pálya + spin) impulzusmomentumának időbeli átlaga, s így az elektronok mágneses momentumának átlaga is zérus — csak a molekula forgó mozgása által okozott mágneses momentum és (H_2 esetén) a magspinekkel összefüggő mágneses momentumok következménye [6]. Ramsey [13] a H_2 -molekula forgó mozgásával kapcsolatos Zeeman-felbomlás egyes nívói közötti átmeneteknek megfelelő frekvenciákat észlelt $H = 3600$ oersted erősségű térben a $j = 1$ rotációs nívóban a molekulásugaras mágneses rezonancia-módszer [6] segítségével a rádiófrekvenciás tartományban $\approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ -nél (10^{-8} eV energia).

Kellogg, Rabi, Ramsey és Zaccharias [8] H_2 -színkép hiperfinom struktúrájának Zeeman-nívói közötti átmeneteket észleltek $H = 10000$ oersted

erősségű térben a $j = 1$ rotációs nívóban $\approx 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ -nél ($\approx 10^{-7} \text{ eV}$). Az észlelt színkép pontosabb értelmezéséhez szükségessé vált többek között a magspinek közötti mágneses kölcsönhatási energia külső térrel való kölcsönhatásából származó energiatagnak a figyelembevétele is [6]. Erre az energia-tagra a színképekből a következő kifejezés vezethető le [8]:

$$(21) \quad W_s^{(1)} = a_{1Tj} \frac{\tilde{\mu}_1^2}{r^3} [3 M_j^2 - j(j+1)] [3 M_T^2 - T(T+1)];$$

itt a_{1Tj} számszerű konstans, r magtávolság, $\tilde{\mu}_1 = g_1 T \mu_{0N}$, g_1 számszerű konstans, μ_{0N} a magmagneton, T a két mag eredő magspinje, M_T ennek a tér irányába eső komponense, j a molekula rotációjából származó impulzusmomentum, M_j ennek a tér irányába eső komponense.

Ahhoz, hogy a fenti Zeeman-nívók közötti átmenetek energiái a (19) alatti energiaértékekkel azonos nagyságrendűek legyenek, azokat a mágneses tér megfelelő változtatásával 10 cm^{-1} -es ($\approx 10^3 \text{ eV}$), tehát a mikrohullám tartományba eső energiákká kellene felnövelni. Mivel az egyes Zeeman-átmeneteknek megfelelő energia a külső mágneses térerősséggel egyenesen arányos, ehhez a fenti adatok szerint 10^8 – 10^9 oersted erősségű mágneses tér lenne szükséges. (19) ily módon való ellenőrzése tehát megvalósíthatatlan. Ezenkívül, mivel a Zeeman-jelenségénél a mágneses momentum tér irányába eső komponensének időbeli átlagértéke lép kölcsönhatásba a külső térnél, a (21)-hez hasonló energia-tag esetünkben minden valószínűség szerint eltűnik, s így a tárgyalt kölcsönhatás a H_2 -molekula alapállapotának mikrohullámú Zeeman-átmenetek által létrehozott spektrumából sem volna kimutatható.

A (21) összefüggés alapján azonban, kísérleti adatokból kiindulva közvetve megbecsülhetjük (19) értékét. Ha a (21) képletet közvetlenül a magspin-magspin mágneses kölcsönhatási energiával tekintjük azonosnak a H_2 -molekulában, vagyis elhanyagoljuk a magspinek közötti mágneses kölcsönhatási energiának a külső tér okozta esetleges megváltozását, az elektronspin-elektronspin mágneses kölcsönhatási energiát ennek 1847^2 -szeresének és az utóbbi értékét az elektronok mozgásából származó mágneses kölcsönhatási energiával azonosnak vesszük, a következő egyszerű számítás végezhető el: a (21) képletbe $j = 1$ -et, $M_j = 1$ -et, $T = 1$ -et (parallel magspinek), $M_T = 1$ -et

helyettesítve, és felhasználva Kellog és munkatársai mérési adatait $\left(a_{1Tj} = \frac{2}{5}, H'' = \frac{\tilde{\mu}_1}{r^3} = 34,1 \text{ oersted}, \tilde{\mu}_1 = 1,38 \Sigma 10^{-23} \text{ Gauss cm}^3 \right)$ kapjuk:

$$\begin{aligned} W_s^{(1)} &= \frac{2}{5} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 34,1 [3 - 1 \cdot (1 + 1)] [3 - 1 \cdot (1 + 1)] = \\ &= \frac{2}{5} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 34,1 = 1,88 \cdot 10^{-22} \text{ erg} = 1,17 \cdot 10^{-10} \text{ eV}. \end{aligned}$$

A fentiek alapján

$$T_m = 1,17 \cdot 10^{-10} \cdot 1,847^2 \cdot 10^6 = 3,11 \cdot 10^{-4} \text{ eV.}$$

Látható, hogy ez az érték mind előjelben, mind nagyságrendben megegyezik a (19) elméleti úton számított értékkel.

Függelék

A H_2 -molekula két elektronja között fellépő mágneses kölcsönhatási energia kiszámításához szükség van az

$$\begin{aligned} I_I &= \int \psi_a(1) \psi_b(2) \frac{\Delta_{12}}{r_{12}} [\psi_a(1) \psi_b(2)] dV_1 dV_2 = \\ (22) \quad &= \int \psi_a(2) \psi_b(1) \frac{\Delta_{12}}{r_{12}} [\psi_a(2) \psi_b(1)] dV_1 dV_2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_{II} &= \int \psi_a(1) \psi_b(2) \frac{\Delta_{12}}{r_{12}} [\psi_a(2) \psi_b(1)] dV_1 dV_2 = \\ (23) \quad &= \int \psi_a(2) \psi_b(1) \frac{\Delta_{12}}{r_{12}} [\psi_a(1) \psi_b(2)] dV_1 dV_2 \end{aligned}$$

integrálok meghatározására, ahol

$$\psi_a(i) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r_{ai}}; \quad \psi_b(i) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r_{bi}} \quad (i = 1, 2)$$

és

$$\Delta_{12} = \frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1 \partial y_2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1 \partial z_2}.$$

Az integráljel alatt végezzük el a differenciálásokat, és aztán vezessük be a

$$(24) \quad \mu_i = \frac{r_{ai} + r_{bi}}{R}; \quad \nu_i = \frac{r_{ai} - r_{bi}}{R}; \quad \varphi_i \quad (i = 1, 2)$$

elliptikus koordinátákat. Az $1/r_{12}$ kifejezést *F. Neumann*tól származó sorral helyettesítjük [11]:

$$(25) \quad \frac{1}{r_{12}} = \frac{2}{R} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j=0}^k D_k^j P_k^j(\mu_1) Q_k^j(\mu_2) P_k^j(\nu_1) P_k^j(\nu_2) \cos j(\varphi_2 - \varphi_1);$$

itt $P_k^j(\nu_i)$ az elsőfajú, és $Q_k^j(\mu_i)$ a másodfajú hozzárendelt Legendre-függvények [9]. A (24) és (25) helyettesítésével az integrálok a következő alakúak lesznek:

$$I_I = \frac{\alpha^3 \varrho^5}{32 \pi^2 c^2} \int_1^{\infty} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-\varrho(\mu_1 + \mu_2 + \nu_1 + \nu_2)} \{[(\mu_1^2 - 1)(1 - \nu_1^2)(\mu_2 - 1)(1 - \nu_2^2)]^{1/2} \times$$

$$\times \cos(\varphi_1 - \varphi_2) + \mu_1 \mu_2 v_1 v_2 - \mu_1 v_1 + v_2 \mu_2 - 1 \} (\mu_1 - v_1) (\mu_2 + v_2) \times \\ \times \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j=0}^k D_k^j P_k^j(\mu_2) Q_k^j(\mu_1) P_k^j(v_2) P_k^j(v_1) \cos j(\varphi_2 - \varphi_1) d\mu_1 d\mu_2 dv_1 dv_2 d\varphi_1 d\varphi_2$$

és

$$I_{II} = \frac{\alpha^3 \varrho^5}{32 \pi^2 c^2} \int_1^{\infty} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-\varrho(\mu_1 + \mu_2)} \{ [(\mu_1^2 - 1)(1 - v_1^2)(\mu_2^2 - 1)(1 - v_2^2)]^{1/2} \cos(\varphi_1 - \varphi_2) - \\ - \mu_1 \mu_2 v_1 v_2 - v_1 \mu_1 + \mu_2 v_2 + 1 \} (\mu_2 - v_1) (\mu_2 + v_2) \times \\ \times \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j=0}^k D_k^j P_k^j(\mu_2) Q_k^j(\mu_1) P_k^j(v_2) P_k^j(v_1) \cos j(\varphi_1 - \varphi_2) d\mu_1 d\mu_2 dv_1 dv_2 d\varphi_1 d\varphi_2;$$

ahol $\alpha R = \varrho$ és

$$P_k^j(\mu_2) = \begin{cases} P_k^j(\mu_1), & \text{ha } \mu_2 > \mu_1, \\ P_k^j(\mu_2), & \text{ha } \mu_2 < \mu_1; \end{cases} \\ Q_k^j(\mu_2) = \begin{cases} Q_k^j(\mu_1), & \text{ha } \mu_2 > \mu_1 \\ Q_k^j(\mu_2), & \text{ha } \mu_2 < \mu_1 \end{cases}$$

Az I_1 integrál

$$(26) \quad \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) H_k(m, n, \varrho) G_k(m, \varrho) K_k(n, \varrho)$$

és

$$(27) \quad \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2(2k+1)}{[k(k+1)]^2} H_k^1(m, n, \varrho) G_k^1(m, \varrho) K_k^1(n, \varrho)$$

alakú sorok összegével egyenlő. Az I_{II} integrált pedig

$$(28) \quad \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) H_k(m, n, \varrho) R_k(n) R_k(m)$$

és

$$(29) \quad \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2(2k+1)}{[k(k+1)]^2} H_k^1(m, n, \varrho) R_k^1(n) R_k^1(m)$$

alakú sorok összegéeként kapjuk.

A (26) és (28) összegekben szereplő mennyiségek jelentése a következő:

$$H_k(m, n, \varrho) = \int_1^{\infty} Q_k(\mu_1) \mu_1^m e^{-\varrho \mu_1} d\mu_1 \int_1^{\mu_1} e^{-\varrho \mu_2} \mu_2^n P_k(\mu_2) d\mu_2 + \\ + \int_1^{\infty} Q_k(\mu_1) \mu_1^n e^{-\varrho \mu_1} d\mu_1 \int_1^{\mu_1} e^{-\varrho \mu_2} \mu_2^m P_k(\mu_2) d\mu_2;$$

$$R_k(n) = \int_{-1}^1 v^n P_k(v) dv; \quad G_k(n, \varrho) = \int_{-1}^1 v^n e^{-\varrho v} P_k(v) dv;$$

$$K_k(n, \varrho) = \int_{-1}^1 v^n P_k(v) e^{\varrho v} dv.$$

Ezeknek az integráloknak kiszámítása az irodalomból ismert ([1], [7], [14], [15], [17]).

A (27) és (29) összegekben szereplő kifejezések jelentése a következő:

$$H_k^1(m, n, \varrho) = \int_1^\infty \mu_1^m \mu_2^n e^{-\varrho(\mu_1 + \mu_2)} \sqrt{(\mu_1^2 - 1)(\mu_2^2 - 1)} P_k^1\left(\frac{\mu_1}{\mu_2}\right) Q_k^1\left(\frac{\mu_2}{\mu_1}\right) d\mu_1 d\mu_2;$$

$$G_k^1(n, \varrho) = \int_{-1}^1 e^{-\varrho v} \sqrt{1 - v^2} P_k(v) dv;$$

$$K_k^1(n, \varrho) = \int_{-1}^1 e^{\varrho v} \sqrt{1 - v^2} P_k(v) dv;$$

$$R_k^1(n) = \int_{-1}^1 v^n \sqrt{1 - v^2} P_k(v) dv.$$

Ezeket az integrálokat a Legendre-polinomok tulajdonságainak felhasználásával az előző típusú integrálokra lehet visszavezetni. Végül az I_1 és I_{11} integrálokra kapjuk, hogy

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} I_1 = \frac{\alpha^3 \varrho^5}{32c^2} & \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} 4(2k+1) [tr(H_k(2, 2, \varrho) - H_k(2, 0, \varrho) - \right. \\ & - H_k(0, 2, \varrho) - H_k(0, 0, \varrho)) + t(s-p)(H_k(1, 0, \varrho) - H_k(1, 2, \varrho)) + \\ & + (w(s-p) - l(s+p)) H_k(1, 1, \varrho) - r(l+t) H_k(0, 1, \varrho)] - \\ & - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2(2k+1)}{[k(k+1)]^2} [p^1({}^1H_k^1(1, 1, \varrho) + t^1H_k^1(1, 0, \varrho)) - \\ & \left. - r^1({}^1H_k^1(1, 0, \varrho) + t^1H_k^1(0, 0, \varrho))] \right\}. \end{aligned} \right.$$

Itt

$$\begin{aligned} l &= K_k(0, \varrho); & t &= K_k(1, \varrho); & w &= K_k(2, \varrho); \\ p &= G_k(0, \varrho); & r &= G_k(1, \varrho); & s &= G_k(2, \varrho); \end{aligned}$$

és $t^1 = K^1(1, \varrho), \dots : w^1, l^1, p^1, r^1, s^1$ jelentése hasonló. Továbbá

$$(31) \quad \left\{ \begin{aligned} T_{11} = \frac{\alpha^3 \varrho^5}{c^2} & \left\{ \frac{1}{50} H_3(0, 0, \varrho) - \frac{1}{10} H_2(1, 1, \varrho) - \frac{23}{150} H_1(0, 0, \varrho) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{3} H_1(0, 2, \varrho) + \frac{1}{6} H_0(1, 1, \varrho) \right\}. \end{aligned} \right.$$

Annak érdekében, hogy megállapítsuk, hány tagot kell az I_1 sorában figyelembe venni, megbecsültük a (26) alakú sorok maradékát. A $G_k(n, \rho)$ integrált a következőképpen becslhetjük meg: felhasználva, hogy $P_k(v)$ ortogonális minden k -nál alacsonyabb fokú polinomra, és hogy e^{-av} sora,

$$\sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-\alpha)^j}{j!} v^j,$$

egyenletesen konvergens, azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \left| \int_{-1}^{+1} v^n e^{-av} P_k(v) dv \right| &< \left| \int_{-1}^{+1} v^n \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-\alpha)^j}{j!} v^j P_k(v) dv \right| = \\ &= \left| \int_{-1}^{+1} \sum_{j=k+n}^{\infty} \frac{(-\alpha)^j}{j!} v^{j-n} P_k(v) dv \right| \leq \int_{-1}^1 \sum_{j=k+n}^{\infty} \frac{\alpha^j}{j!} dv < \\ &< 2 \frac{\alpha^{k+n}}{(k+n)!} \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{k+n+1}} < 2 \frac{\alpha^{k+n}}{(k+n)!}. \end{aligned}$$

A $H_k(n, m, \rho)$ függvényt a következőképpen becslhetjük meg. Tekintsük a

$$(32) \quad \int_1^{\infty} Q_k(\mu_1) \mu_1^m e^{-\rho \mu_1} d\mu_1 \int_1^{\mu_1} e^{-\rho \mu_2} \mu_2^n P_k(\mu_2) d\mu_2$$

integrált. Felhasználva a Legendre-függvényekre vonatkozó aszimptotikus formulát (lásd: [9]), azaz a $\xi > 1$ esetén érvényes

$$|Q_n(\xi)| < c_0 \frac{1}{(\xi + \sqrt{\xi^2 - 1})^{n+1}} \cdot \frac{1}{2(1 + \xi \sqrt{\xi^2 - 1} - \xi^2)}$$

relációt, ahol $c_0 = n! 2^{n+1} / (2n+1)!!$ és $\sqrt{z} = \xi - \sqrt{\xi^2 - 1} = \frac{1}{\xi + \sqrt{\xi^2 - 1}}$, a

Stirling-formula segítségével

$$(33) \quad |Q_n(\xi)| < (1 + \varepsilon) \sqrt{\frac{\pi}{n}} \frac{1}{(\xi + \sqrt{\xi^2 - 1})^{n+1} \cdot 2(1 + \xi \sqrt{\xi^2 - 1} - \xi^2)},$$

ahol $\xi > 1$ és $n > N(\varepsilon)$.

A (32) integrálban szereplő $P_n(\xi)$ -re a következő aszimptotikus formula áll fenn:

$$(34) \quad |P_n(\xi)| < \frac{1 + \varepsilon'}{\sqrt{1 - z \sqrt{\pi n z^n}}},$$

ha $n > N(\varepsilon')$. A (28) integrálban $\delta > 1$ értékét olyannak választjuk, hogy teljesüljön

$$\left| \int_1^{\delta} Q_k(\mu_1) e^{-\rho \mu_1} \mu_1^m d\mu_1 \int_1^{\mu_1} e^{-\rho \mu_2} \mu_2^n P_k(\mu_2) d\mu_2 \right| < 1.$$

Másrészt

$$\left| \int_{\delta}^{\infty} e^{-e\mu_1} \mu_1^m Q_k(\mu_1) d\mu_1 \int_1^{\mu_1} e^{-e\mu_2} \mu_2^n P_k(\mu_2) d\mu_2 \right| < \\ < \left| \int_{\delta}^{\infty} e^{-e\mu_1} \mu_1^m Q_k(\mu_1) d\mu_1 \int_1^{\infty} e^{-e\mu_2} \mu_2 P_k(\mu_2) d\mu_2 \right|.$$

Az itt szereplő integrált külön vizsgálva (31) és (32) alapján a következőt nyerjük :

$$\left| \int_{\delta}^{\infty} e^{-e\mu_1} \mu_1^m Q_k(\mu_1) d\mu_1 \right| \leq \\ \leq \int_{\delta}^{\infty} e^{-e\mu_1} \mu_1^m \frac{c_0}{(\mu_1 + \sqrt{\mu_1^2 - 1})^{k+1}} \frac{1}{2(1 + \mu_1 \sqrt{\mu_1^2 - 1} - \mu_1^2)} d\mu_1 < \\ < \int_{\delta}^{\infty} e^{-e\mu_1} \mu_1^m \frac{2\sqrt{\frac{\pi}{k}}}{(\delta + \sqrt{\delta^2 - 1})^{k+1}} \frac{1}{2(1 + \mu_1 \sqrt{\mu_1^2 - 1} - \mu_1^2)} d\mu_1 = \\ = \sqrt{\frac{\pi}{k}} \frac{2\sqrt{\frac{\pi}{k}}}{(\delta + \sqrt{\delta^2 - 1})^{k+1}} \int_{\delta}^{\infty} \frac{1}{2(1 + \mu_1 \sqrt{\mu_1^2 - 1} - \mu_1^2)} e^{-e\mu_1} \mu_1^m d\mu_1 \leq \\ \leq \sqrt{\frac{\pi}{k}} \left[\left(\frac{2}{\varrho}\right)^m + \frac{m!}{\varrho^{m+1}} \right] \frac{1}{(\delta + \sqrt{\delta^2 - 1})^{k+1}},$$

és az előbbihez hasonlóan

$$\int_1^{\infty} e^{-e\mu_1} \mu_2^n P_k(\mu_2) d\mu_2 \leq \int_1^{\infty} e^{-e\mu_1} \mu_2^n \frac{(\mu_2 + \sqrt{\mu_2^2 - 1})^k}{2(1 + \mu_2 \sqrt{\mu_2^2 - 1} - \mu_2^2)} d\mu_2 \leq \\ \leq \frac{1}{\sqrt{\pi k}} \int_1^{\infty} e^{-e\mu_1} \mu_2^n \frac{(2\mu_2)^k}{(1 + \mu_2 \sqrt{\mu_2^2 - 1} - \mu_2^2)} d\mu_2 \leq \frac{1}{\sqrt{\pi k}} \left[\left(\frac{2}{\varrho}\right)^n 4^k + \frac{(k+n)! 2^k}{\varrho^{k+n+1}} \right] \\ H_k(n, m, \varrho) < \frac{2}{k} \left[\left(\frac{2}{\varrho}\right)^m + \frac{m!}{\varrho^{m+1}} \right] \left[\left(\frac{2}{\varrho}\right)^n 4^k + \frac{2^k}{\varrho^{k+n+1}} (k+n)! \right] < \\ < \frac{2}{k} \left[\left(\frac{2}{\varrho}\right)^m + \frac{m!}{\varrho^{m+1}} \right] \left[\left(\frac{2}{\varrho}\right)^n \frac{2^k}{\varrho^{k+n+1}} \right] (k+n)!.$$

Tehát

$$(2k + 1) H_k(m, n, \varrho) G_k(m, \varrho) K_k(n, \varrho) < C_k \frac{(k + n)!}{(k - n)! (k - m)!},$$

ahol

$$C_k = 2^1 (2^{k-n})^2 \left[\left(\frac{2}{\varrho} \right)^m + \frac{m!}{\varrho^{m+1}} \right] \left[\left(\frac{2}{\varrho} \right)^n 2^k + \frac{2^k}{\varrho^{k+n+1}} \right]$$

tehát a (24) és (25) végtelen sorok konvergensek.

A numerikus számítások elvégzésénél az I_1 integrál végtelen sorában öt tagot vettünk figyelembe.

Hálás köszönetet mondunk *Schay Géza* akadémikusnak alapos, munkánkat nagyban elősegítő kritikájáért és értékes tanácsaiért, *Mátrai Tibor* kandidátusnak, aki figyelmünket a problémakörre felhívta, annak kidolgozását megkezdte és az egész munkánk során hasznos tanácsaival támogatott, *Freud Géza* kandidátusnak a probléma matematikai részének megoldását nagyban elősegítő értékes tanácsaiért és *Berencz Ferenc* adjunktusnak ugyancsak a probléma matematikai részét elősegítő hasznos tanácsaiért.

IRODALOM

- [1] J. H. BARTLETT: „Orbital valency”. *Physical Reviews* 37 (1931) 507—531.
- [2] A. H. BEUTLER—H. O. JÜNGER: „Die Bindungsfestigkeiten im H_2 Molekül”. *Zeitschrift für Physik* 101 (1936) 304—310.
- [3] BUDÓ Á.: *Mechanika*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1953. (p. 143.).
- [4] W. GORDY—W. V. SMITH—R. F. TRAMBULO: *Microwave spectroscopy*. Wiley, New-York — Chapman and Hall, London; 1953.
- [5] H. HELLMANN: *Einführung in die Quantenchemie*. Deuticke, Leipzig—Wien, 1937. (p. 84, 124—134.).
- [6] G. HERZBERG: *Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules*. van Nostrand, Toronto—New-York—London, 1950. (p. 60, 298—300, 308—314.).
- [7] H. M. JAMES—A. S. COOLIDGE: „The ground state of the hydrogen molecule.” *Journal of Chemical Physics* 1 (1933) 825—841.
- [8] J. M. B. KELLOGG—L. I. RABI—N. F. RAMSEY JR.—I. R. ZACHARIAS: „An electrical quadrupole moment of deuteron.” *Physical Reviews* 57 (1940) 677—695.
- [9] J. LENSE: *Kugelfunktionen*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1950. (p. 25, 61, 59, 68.).
- [10] N. F. MOTT—H. N. SNEDDON: *Wave mechanics and its applications*. Oxford University Press, Oxford, 1948. (p. 336—337.).
- [11] F. NEUMANN: *Theorie der Potentials*. Teubner, Leipzig, 1887. (p. 326—342.).
- [12] NOVOBÁTZKY K.—NEUGEBAUER T.: *Elektrodinamika és optika*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1952. (p. 87—88, 161—164.).
- [13] N. F. RAMSEY JR.: „The rotational magnetic moments of H_2D_2 and HD molecules.” *Physical Reviews* 58 (1940) 226—236.
- [14] N. ROSEN: „The normal state of the H_2 molecule.” *Physical Reviews* 38 (1931) 2099—2114.
- [15] Y. SUGIURA: „Über die Eigenschaften des Wasserstoffmoleküls im Grundzustande.” *Zeitschrift für Physik* 45 (1927) 484—492.
- [16] S. C. WANG: „The problem of the normal hydrogen molecule in the new quantum mechanics.” *Physical Reviews* 31 (1928) 579—586.
- [17] C. ZEHNER—V. GUILLEMIN JR.: „The B-state of the hydrogen molecule.” *Physical Reviews* 34 (1929) 999—1009.

МАГНИТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В МОЛЕКУЛЕ H_2 , ПРОИСХОДЯЩЕЕ ИЗ ДВИЖЕНИЯ ДВУХ ЭЛЕКТРОНОВ

Я. Ладзык и А. Чукаш

Резюме

Авторы дают в первой части своей работы простой вычислительный метод для учета в волновой механике магнитного взаимодействия, происходящего из движения двух электронов. Считая классическую энергию магнитного взаимодействия (1) (см. [10], [12]) как обычно кинетической энергией и образуя общие импульсы, кинетическая энергия представится как функция общих импульсов в виде выражения (5).

Применяя последовательно операторы импульса волновой механики можно выразить скалярное произведение $p_1 p_2$ как оператор (см. уравнение после (5)). Подставляя их в выражение T , переходя к атомной системе мер, учитывая после соглашения относительно знаков (см. [10]) и пренебрегая вторым членом знаменателя, как очень малым, получаем уравнение (8).

В дальнейшем соавторы, пользуясь приближенными собственными функциями Ванга (см. [16]), вычислили T_m в случае молекулы H_2 . На основе результата Ванга [16] можно показать, что математическое ожидание величины T_m в случае молекулы H_2 дается равенством (17).

Вычисление интегралов I_I и I_{II} , поскольку в литературе интегралы подобного типа встречаются, казалось довольно трудной задачей. Выражая волновые функции в прямоугольных координатах, выполняя дифференцирование, переходя после этого к эллиптическим координатам и выражая r_{12} тоже в эллиптических координатах рядом, указанным Нейманном, авторам удалось привести интеграл I_I и I_{II} к известным типам интегралов (см. [1], [7], [14], [15], [17]) и выразить этим путем J_I и J_{II} как функции параметров α и R . Выкладки авторы приводят в дополнении к статье.

Подставляя в полученные для I_I и I_{II} выражения значения параметров $\alpha = 1,17$, $R = 1,40$ а. е. получился окончательный результат

$$T_m = 8,24 \cdot 10^{-4} \text{ eV.}$$

Это приблизительно такая же величина, что и погрешность спектроскопического определения связывающей энергии молекулы H_2 , равная $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$ (см. [2]).

Выше вычисленное значение T_m в настоящее время невозможно непосредственно опытно контролировать из-за причин, подробно изложенных в статье. Однако, Келлог и его соратники (см. [6], [8]) с помощью метода магнитного резонанса молекулярных пучков приближенно измерили энергию магнитного взаимодействия спин ядра — спин ядра в молекуле H_2 . Предполагая, что энергия магнитного взаимодействия спин электрона — спин электрона в молекуле H_2 в 1847^2 раз больше последней и что энергия магнитного взаимодействия, происходящая из движения электронов, равна энергии магнитного взаимодействия спин электрона — спин электрона, для величины T_m получилось $3,11 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$. — величина того же порядка, что и вышесказанная.

MAGNETIC INTERACTION ARISING FROM THE MOTION OF TWO ELECTRONS IN THE H_2 MOLECULE

J. LADIK and Mrs. A. CSUKÁS

Summary

In the first part of the paper a simple wave mechanical method is described to account for the magnetic interaction energy arising from the motion of two electrons. Regarding the known classical magnetic interaction energy (1) [10], [12] in the usual way as kinetic energy and having formed the canonical conjugated momenta, (5) is obtained describing the kinetic energy as a function of the conjugated momenta. Consistent application of the wave mechanical momentum operators leads to an expression for the operator of the scalar product (see equation next to (5)). Substitution in the expression of T with the use of the system of atomic units, taking account of the convention regarding signs [10], and neglecting the second very small member of the denominator, equation (8) is obtained.

In the following the T_m value of the H_2 molecule was calculated with the aid of Wang's approximating eigenfunctions [16]. Following Wang's method of calculation [16] the expected value of T_m , in the case of the H_2 molecule, is given by equation (17). Expressing the wave functions in rectangular coordinates, carrying out differentiation, thereafter switching to elliptical coordinates and, in addition, expressing r_{12} in elliptical coordinates by means of the series given by Neumann, the authors succeeded in obtaining the integrals I_I and I_{II} in a form known in the literature [1], [7], [14], [15], [17] and on this basis to express I_I and I_{II} as functions of the parameters α and R . The appendix to the paper contains the details of the calculation.

Substituting the values of the Wang-parameters ($\alpha = 1,17$, $R = 1,40$ at. u.) in the expressions obtained for I_I and I_{II} one finally arrives at

$$T_m = 8,24 \cdot 10^{-4} \text{ eV.}$$

This value is approximately equal to the error of the spectroscopically determined binding energy of the H_2 molecule, which is $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$ [2]. For reasons dwelt upon in the body of this paper it is as yet not possible to control the value of T_m given above by direct experimental methods. But the magnetic interaction energy of the two nuclear spins in the H_2 molecule has been approximately measured by Kellogg and his coworkers [6], [8], by means of the molecular beam magnetic resonance method. Assuming the magnetic interaction energy of the two electron spins in the H_2 molecule to be 1847^2 times the above mentioned nuclear magnetic interaction energy, and the magnetic interaction energy arising from the motion of the two electrons to be equal to the magnetic interaction energy of the two electron spins, $T_m = 3,11 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ was obtained, which is of the same order of magnitude, as the calculated value.