Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 7 (1934)

Heft: III

Artikel: Einfluss der Polarisation des inneren Elektrons im Felde des äusseren auf die Terme des Spektrums eines Zwei-Elektronensystems (insbesondere He)

Autor: Ludwig, Guido

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-110366

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 23.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Einfluss der Polarisation des inneren Elektrons im Felde des äusseren auf die Terme des Spektrums eines Zwei-Elektronensystems (insbesondere He)

von **Guido Ludwig.**

(9. I. 34.)

Die Aufspaltung von Ortho- und Paraterm und der Mittelwert der beiden sind von HEISENBERG[1]) berechnet worden, doch ergab sich für die Aufspaltung nur eine grössenordnungsmässige Übereinstimmung mit der Erfahrung. Um bessere Werte zu erhalten, müsste man die zweite Näherung nach der Schrödinger'schen Störungstheorie berechnen, doch ist deren genaue Auswertung kaum durchführbar. BETHE[2]) berechnet daher den Starkeffekt des inneren Elektrons im Felde des ruhend gedachten äusseren und erhält so eine gestörte Eigenfunktion erster Ordnung, die einem Beitrag zweiter Näherung zu den Termen des Atoms entspricht.

Diese Rechnungen haben wir weiter geführt. Zuerst wiederholen wir kurz die Rechnungen von Bethe, da diese zum Verständnis des Folgenden unbedingt erforderlich sind. Daran werden wir dann unsere weiteren Ausführungen anschliessen.

A. Bewegung des inneren Elektrons im Felde des äusseren.

Wir gehen aus von der Schrödinger-Gleichung eines Zwei-Elektronensystems:

$$\left(\frac{1}{2}\Delta_1 + \frac{1}{2}\Delta_2 + E + \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}}\right) U(1,2) = 0 \qquad (1)$$

Hier haben wir atomare Einheiten benützt. (2 Rh ist hier die Einheit der Energie und der Radius der Grundbahn des Wasserstoffes a, die Einheit der Länge).

Das äussere Elektron läuft relativ zum inneren sehr langsam um (sofern wir die tiefsten Terme ausnehmen). Wir können also die kinetische Energie (d. h. den Operator Δ_2) des äusseren Elektrons vernachlässigen.

[1]) W. HEISENBERG, ZS. f. Ph. **39**, 498, 1926.

[2]) Artikel von H. BETHE, HB. d. Ph. Bd. XXIV S. 339 ff. 1933.

Dann ist:

$$\left(\frac{1}{2}\Delta_1 + E(r_2) + \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{r_{12}}\right) u_{r_2}(1) = 0 \tag{2}$$

Eigenwert und Eigenfunktion dieser Gleichung enthalten noch den Abstand r_2 des äusseren Elektrons vom Kern als Parameter. Wir berücksichtigen den grössten Teil der Wechselwirkung der beiden Elektronen schon in nullter Näherung, indem wir, wie schon Heisenberg, das äussere Elektron um eine Einheit abgeschirmt annehmen. $\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2}\right)$ ist somit das Störungspotential und wird als von erster Ordnung klein angenommen. Entwickeln wir noch $\frac{1}{r_{12}}$ nach Kugelfunktionen, so erhalten wir statt Gleichung (2):

$$\left(\frac{1}{2}\Delta_1 + E(r_2) + \frac{Z}{r_1} + \frac{Z-1}{r_2}\right) u_{r_2}(1)$$

$$= u_{r_2}(1) \begin{cases} \frac{r_1}{r_2^2}\cos\vartheta_{12} + \frac{r_1^2}{r_2^3} P_2(\cos\vartheta_{12}) + \ldots & \text{für } r_1 < r_2 \\ \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) + \frac{r_2}{r_1^2}\cos\vartheta_{12} + \frac{r_2^2}{r_1^3} P_2(\cos\vartheta_{12}) + \ldots & \text{für } r_1 > r_2 \end{cases} \tag{2a}$$

Hier bedeutet ϑ_{12} den Winkel zwischen den Radiusvektoren der beiden Elektronen.

Die rechte Seite von (2a) enthält das Störungspotential als Faktor, ist daher von erster Ordnung klein. Für Eigenfunktion und Eigenwert machen wir den Ansatz:

$$u_{r_2}(1) = u_0(1) + \varphi_{r_2}(1) + \cos\vartheta_{12}\, \psi_{r_2}(1) + P_2(\cos\vartheta_{12})\, \chi_{r_2}(1) + \ldots \tag{3a}$$

$$E(r_2) = E^0(r_2) + \varepsilon_1(r_2) + \varepsilon_2(r_2) \tag{3b}$$

Hier sind u_0 und E^0 von nullter Ordnung; ε_2 ist von zweiter und die übrigen Glieder sind von erster Ordnung. Setzen wir (3a) und (3b) in (2a) ein und berücksichtigen nur Glieder nullter Ordnung, so erhalten wir:

$$\left(\tfrac{1}{2}\Delta_1 + E^0(r_2) + \frac{Z-1}{r_2} + \frac{Z}{r_1}\right) u_0(1) = 0\,. \tag{4}$$

$\frac{Z-1}{r_2}$ ist hier als Konstante anzusehen. $u_0(1)$ ist somit Wasserstoffeigenfunktion des Grundzustandes.

$$u_0(1) = Y_{00}(\vartheta_{12}, \varphi_1)\, 2 Z^{\frac{3}{2}} e^{-Z r_1}; \quad Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \tag{3c}$$

$E^0(r_2) + \frac{Z-1}{r_2}$ ist der Eigenwert, also

$$E^0(r_2) = -\frac{1}{2} Z^2 - \frac{Z-1}{r_2} \tag{3d}$$

$$E(r_2) = -\frac{1}{2} Z^2 - \frac{Z-1}{r_2} + \varepsilon_1(r_2) + \varepsilon_2(r_2). \tag{3e}$$

Nach der Schrödinger'schen Störungstheorie ergeben sich ε_1 und ε_2 zu:

$$\varepsilon_1 = \int V u_0^2 \, d\tau \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 = \int V (u_1 - u_0) \, u_0 \, d\tau$$

wo V das Störungspotential und u_1 die Eigenfunktion erster Ordnung bedeutet. Damit ist:

$$\varepsilon_1 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_{r_2}^{\infty} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) u_0^2(1) \, r_1^2 \, dr_1 \sin \vartheta_{12} \, d\vartheta_{12} \, d\varphi_1$$

$$= e^{-2Zr_1} \left(\frac{1}{r_2} + Z \right). \tag{5}$$

Für ε_2 erhalten wir ∞-viele Glieder, da $(u_1 - u_0)$ ∞-viele Glieder enthält:

$$\varepsilon_2(r_2) = \varepsilon_{20}(r_2) + \varepsilon_{21}(r_2) + \varepsilon_{22}(r_2) + \ldots \tag{6}$$

Der zweite Index gibt an von welchem Glied von $(u_1 - u_0)$ dieser Beitrag zu ε_2 bedingt wird.

Mit Berücksichtigung der Orthogonalität der Kugelfunktionen erhalten wir:

$$\varepsilon_{20}(r_2) = \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{\pi} \sin \vartheta_{12} \, d\vartheta_{12} \int_{r_2}^{\infty} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) u_0(1) \, \varphi_{r_2}(1) \, r_1^2 \, dr_1. \tag{6a}$$

ε_{20} gibt sicher einen sehr kleinen Beitrag zur Energie des Atoms, da schon ε_1 einen sehr kleinen Wert ergibt[1]), und hier noch $u_0(1)$ durch die kleine Funktion $\varphi_{r_2}(1)$ ersetzt ist. Wir dürfen daher ε_{20} vernachlässigen und brauchen dann $\varphi_{r_2}(1)$ nicht zu berechnen.

$$\varepsilon_{21}(r_2) = \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{\pi} \cos^2 \vartheta_{12} \sin \vartheta_{12} \, d\vartheta_{12} \left[\int_0^{r_2} \frac{r_1}{r_2^2} \, r_1^2 \, dr_1 \, u_0(1) \, \psi_{r_2}(1) \right.$$

$$\left. + \int_{r_2}^{\infty} \frac{r_2}{r_1^2} \, r_1^2 \, dr_1 \, u_0(1) \, \psi_{r_2}(1). \right] \tag{6b}$$

[1]) H. Bethe, Anm. S. 1.

$$\varepsilon_{22}(r_2) = \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{\pi} (P_2(\cos\vartheta_{12}))^2 \sin\vartheta_{12}\, d\vartheta_{12} \left[\int_0^{r_2} \frac{r_1^2}{r_2^3} r_1^2 dr_1\, u_0(1)\, \chi_{r_2}(1) \right.$$

$$\left. + \int_{r_2}^{\infty} \frac{r_2^2}{r_1^3} r_1^2\, dr_1\, u_0(1)\, \chi_{r_2}(1) \right]. \tag{6c}$$

Bevor wir ε_{21} und ε_{22} berechnen können, müssen wir zuerst noch $\psi_{r_2}(1)$ und $\chi_{r_2}(1)$ bestimmen. Die Differentialgleichungen, denen diese Funktionen genügen, finden wir, indem wir (3a) und (3b) in (2a) einsetzen und nur die Glieder erster Ordnung berücksichtigen. Diese Gleichungen lassen sich noch einfacher schreiben, wenn wir zwei neue Variabeln einführen:

$$\varrho = Z r_1 \text{ und } R = Z r_2$$

$$\left(\frac{d^2}{d\varrho^2} + \frac{2}{\varrho}\frac{d}{d\varrho} - \frac{2}{\varrho^2} - 1 + \frac{2}{\varrho} \right) \psi_R(\varrho) = c e^{-\varrho} \begin{cases} \frac{2\varrho}{R^2} & \text{für } \varrho < R \\ \frac{2R}{\varrho^2} & \text{für } \varrho > R \end{cases} \tag{7a}$$

$$\left(\frac{d^2}{d\varrho^2} + \frac{2}{\varrho}\frac{d}{d\varrho} - \frac{6}{\varrho^2} - 1 + \frac{2}{\varrho} \right) \chi_R(\varrho) = c e^{-} \begin{cases} \frac{2\varrho^2}{R^3} & \text{für } \varrho < R \\ \frac{2R^2}{\varrho^3} & \text{für } \varrho > R \end{cases} \tag{7b}$$

$$c = Y_{00} \cdot 4\sqrt{Z}.$$

Für $\psi_R(\varrho)$ und $\chi_R(\varrho)$ erhalten wir innerhalb und ausserhalb der Kugel vom Radius R verschiedene Lösungen: $\psi_i(\varrho)$, $\chi_i(\varrho)$ und $\psi_a(\varrho)$, $\chi_a(\varrho)$. Die Lösungen des „Innenraums" müssen für $\varrho = 0$ endlich bleiben, ebenso müssen die Lösungen des „Aussenraumes" im Unendlichen verschwinden. Die Differentialgleichungen, denen $\psi_R(\varrho)$ und $\chi_R(\varrho)$ genügen, sind lineare inhomogene Gleichungen, deren allgemeine Lösung die Superposition einer Partikularlösung mit der allgemeinen Lösung der homogenen Gleichung ist.

$$\psi_1(\varrho) = -\frac{c}{4R^2}(2\varrho + \varrho^2)\, e^{-\varrho} \tag{8}$$

ist eine Partikularlösung von (7a) für $\varrho < R$, die für $\varrho \to 0$ endlich bleibt.

$$\psi_2(\varrho) = \frac{e^{\varrho}}{\varrho^2} - e^{-}\left(\frac{1}{\varrho^2} + \frac{2}{\varrho} + 2 \right) \tag{9}$$

ist die allgemeine Lösung von (7a) die für $\varrho \to 0$ endlich bleibt. Dann ist die Lösung für $\varrho < R$:

$$\psi_i = \psi_1 + \alpha(R)\, \psi_2. \tag{10}$$

Die Konstante α hängt noch vom Parameter R ab. Analog finden wir für $\varrho > R$:

$$\psi_3(\varrho) = -\frac{c}{2} R e^{-\varrho}. \tag{11}$$

Dieses ist die Partikularlösung für $\varrho > R$ die im Unendlichen verschwindet und:

$$\psi_4(\varrho) = \left(\frac{1}{\varrho^2} + \frac{2}{\varrho} + 2\right) e^{-\varrho} \tag{12}$$

die Lösung der homogenen Gleichung für $\varrho > R$ die für $\varrho \to \infty$ verschwindet.

Somit ist:

$$\psi_a = \psi_3 + \beta(R)\ \psi_4 \tag{13}$$

die Lösung für $\varrho > R$.

α und β sind eindeutig bestimmt, denn wir müssen fordern, dass die Lösung des „Aussenraumes" sich glatt an die des „Innenraumes" anschliesst. Wir müssen daher α und β so bestimmen, dass für $\varrho = R$ gilt:

$$\psi_i(R) = \psi_a(R) \tag{14a}$$

$$\left(\frac{d\,\psi_i(\varrho)}{d\varrho}\right)_{\varrho=R} = \left(\frac{d\,\psi_a(\varrho)}{d\varrho}\right)_{\varrho=R}. \tag{14b}$$

Damit findet man für α und β:

$$\alpha = \frac{3\,c}{8\,R^2}(1 + R^2)\,e^{-2R} \tag{15a}$$

$$\beta = \frac{c}{4} R + \frac{3\,c}{8\,R^2}\left(1 - R^2 - (1 + R)^2 e^{-2R}\right). \tag{15b}$$

Ganz analog finden wir für χ_i und χ_a:

$$\chi_i = \chi_1 + \gamma(R)\,\chi_2 = -\frac{c}{12\,R^3}\varrho^2(3 + 2\,\varrho)\,e^{-\varrho}$$
$$+ \gamma(R)\left[\left(\frac{6}{\varrho^3} + \frac{9}{\varrho^2} + \frac{6}{\varrho} + 2\right)e^{-\varrho} - \left(\frac{6}{\varrho^3} - \frac{3}{\varrho^2}\right)e^{+\varrho}\right] \tag{16a}$$

$$\chi_a = \chi_3 + \delta(R)\,\chi_4 = +\frac{c\,R^2}{12\,\varrho^3}(3\,\varrho + 2)\,e^{-\varrho}$$
$$+ \delta(R)\left(\frac{6}{\varrho^3} + \frac{9}{\varrho^2} + \frac{6}{\varrho} + 2\right)e^{-\varrho}. \tag{16b}$$

Und für die Konstanten γ und δ:

$$\gamma(R) = \frac{5c}{24} \cdot \frac{1+R}{R^3} (R^2 + 3R + 3) e^{-2R} \tag{17a}$$

$$\delta(R) = \frac{5c}{24} \cdot \frac{1+R}{R^3} [(R^2 + 3R + 3) e^{-2R} - (R^2 - 3R + 3)]. \tag{17e}$$

Mit diesen beiden Funktionen erster Näherung ψ und χ bestimmen wir nun ε_{21} bzw. ε_{22} aus (6b) bzw. (6c):

$$\varepsilon_{21} = -\frac{9}{4} \frac{1}{(Zr_2)^4} \left[1 - \frac{1}{3} e^{-2Zr_2} \left(1 + 2Zr_2 + 6(Zr_2)^2 + \frac{20}{3}(Zr_2)^3 + \frac{4}{3}(Zr_2)^4\right) - \frac{2}{3} e^{-4Zr_2} (1 + Zr_2)^4\right] \tag{18a}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{22} = -\frac{1}{18(Zr_2)^6} [&135 - e^{-2Zr_2}(-4(Zr_2)^9 + 2(Zr_2)^8 - 2(Zr_2)^7 \\ &+ 30(Zr_2)^6 + 60(Zr_2)^5 + 48(Zr_2)^4 + 90(Zr_2)^3 + 360(Zr_2)^2 \\ &+ 540Zr_2 + 270) + e^{-4Zr_2}(9(Zr_2)^6 + 120(Zr_2)^5 + 420(Zr_2)^4 \\ &+ 810(Zr_2)^3 + 900(Zr_2)^2 + 540Zr_2 + 135)] \\ &- \frac{4}{9}(Zr_2)^4 E_i(-2Zr_2).\end{aligned} \tag{18b}$$

$$E_i(+x) = \int_{\infty}^{-x} \frac{e^{-\xi}}{\xi} d\xi$$

ist der Integrallogarithmus (s. Jahnke und Emde). (18a) ist schon von Bethe angegeben.

B. Eigenfunktion und Energie des Atoms.

In nullter Näherung ist die Eigenfunktion des Atoms das Produkt der Eigenfunktionen nullter Näherung der beiden Elektronen. Analog setzen wir als Eigenfunktion erster Näherung des Atoms das Produkt aus Eigenfunktion erster Näherung $u_{r_2}(1)$ des inneren Elektrons und der Eigenfunktion nullter Näherung des äusseren Elektrons $v(2)$. Da aber noch die Eigenfunktion des Atoms symmetrisch oder antisymmetrisch in den Elektronen sein muss, machen wir den Ansatz:

$$U(1,2) = u_{r_2}(1)\, v(2) \pm u_{r_1}(2)\, v(1). \tag{19}$$

Die Energie berechnen wir nicht nach der Schrödinger'schen Störungstheorie, sondern aus der genaueren Formel, die unmittelbar aus dem Variationsprinzip folgt:

$$E = \frac{\int U \left(-\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) U \, d\tau}{\int U^2 \, d\tau} \cdot \quad (20)$$

Setzen wir in (20) $U(1, 2)$ aus (19) ein und berücksichtigen (2), so finden wir:

$$E \left[\int u_{r_2}^2 (1) \, v^2 (2) \, d\tau \pm \int u_{r_2} (1) \, u_{r_1} (2) \, v (1) \, v (2) \, d\tau \right]$$
$$= \int \left(E (r_2) \, u_{r_2}^2 (1) \, v^2 (2) - \tfrac{1}{2} u_{r_2} (1) \, v (2) \, \Delta_2 (u_{r_2} (1) \, v (2)) \right) d\tau$$
$$\pm \int u_{r_1} (2) \, v (1) \left(-\tfrac{1}{2} \Delta_1 - \tfrac{1}{2} \Delta_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) u_{r_2} (1) \, v (2) \, d\tau .$$

Als Eigenfunktion v des angeregten Elektrons wählen wir eine Wasserstoffeigenfunktion der Kernladung $(Z - 1)$ (vgl. dazu die Ausführungen S. 2). v genügt daher der Differentialgleichung:

$$\left(\tfrac{1}{2} \Delta_2 - \frac{(Z-1)^2}{2 n^2} + \frac{Z-1}{r_2} \right) v (2) = 0 .$$

Berücksichtigen wir nun diese und Gleichung (2) und formen den Ausdruck für E mittels des Green'schen Satzes um, so erhalten wir: $(d\tau = d\tau_1 \cdot d\tau_2)$

$$E = -\tfrac{1}{2} Z^2 - \frac{(Z-1)^2}{2 n^2} + \int (\varepsilon_1 (r_2) + \varepsilon_2 (r_2) + \eta (r_2)) \, v^2 (2) \, d\tau_2 \pm A . \quad (21)$$

Hier haben wir noch die Abkürzungen eingesetzt:

$$\eta (r_2) = \tfrac{1}{2} \int \operatorname{grad}_2^2 u_{r_2} (1) \, d\tau_1$$
$$= \tfrac{1}{2} \int d\tau_1 \operatorname{grad}_2^2 (\psi_{r_2} (1) \cos \vartheta_{12} + \chi_{r_2} (1) \, P_2 (\cos \vartheta_{12}) + \ldots) \quad (22)$$

und

$$A = \int d\tau \, u_{r_1} (2) \, v (1) \left(-\tfrac{1}{2} \Delta_1 - \tfrac{1}{2} \Delta_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) u_{r_2} (1) \, v (2) \quad (23)$$

$\varepsilon_1 (r_2)$ und $\varepsilon_2 (r_2)$ sind die bereits aus Teil A bekannten Ausdrücke. Aus (21) sieht man, dass bei Vernachlässigung der Störungsenergie die Energie gleich der Summe der Energien der beiden Elektronen ist, wobei beide Summanden vom Rydbergtypus sind. Die Störungsenergie werden wir nun durch eine Korrektur die sog. Rydbergkorrektur an der Quantenzahl des Elektrons im

angeregten Zustand berücksichtigen. Auf diese Weise erhalten wir für die Energie:

$$E = -\tfrac{1}{2} Z^2 - \frac{(Z-1)^2}{2\,(n + \delta_c \pm \delta_A)^2} \tag{24}$$

δ_c ist die Korrektur, die die Energie $\int (\varepsilon_1 (r_2) + \varepsilon_2 (r_2) + \eta (r_2))\, v^2 (2)\, d\tau_2$ bedingt und δ_A diejenige, die von der Austauschenergie A herrührt. Da immer $(\delta_c \pm \delta_A) \ll 1$ ist, können wir in (24) $\frac{1}{(n + \delta_c \pm \delta_A)^2}$ entwickeln und nur das erste Glied berücksichtigen. Es ist dann:

$$E = -\tfrac{1}{2} Z^2 - \frac{(Z-1)^2}{2\,n^2} \left(1 - \frac{2}{n}\,(\delta_c \pm \delta_A)\right).$$

Durch Vergleich dieser Formel mit (21) erhalten wir

$$\delta_c = \frac{n^3}{(Z-1)^2} \int (\varepsilon_1 (r_2) + \varepsilon_2 (r_2) + \eta (r_2))\, v^2 (2)\, d\tau_2 \tag{24a}$$

$$\delta_A = \frac{n^3}{(Z-1)^2}\, A\,. \tag{24b}$$

Jedes Glied der Störungsenergie ergibt einen additiven Beitrag zur Rydbergkorrektur. Wir können also mit Rücksicht auf (6) ausführlich schreiben:

$$\delta_c = \delta_{\varepsilon_1} + \delta_{\varepsilon_{21}} + \delta_{\varepsilon_{22}} + \ldots\ldots + \delta_\eta\,. \tag{24c}$$

Die Indices geben den Teil der Störungsenergie an, der die Korrektur erzeugt.

δ_{ε_1} bzw. $\delta_{\varepsilon_{21}}$ sind schon von HEISSENBERG[1]) bzw. BETHE[1]) berechnet. $\delta_{\varepsilon_{22}}$ ergibt sich als klein im Vergleich zu $\delta_{\varepsilon_{21}}$ (vgl. Tabelle). $\delta_{\varepsilon_{22}}$ ist nach unserer Bezeichnung derjenige Teil der Rydbergkorrektur, den das Glied $P_2 (\cos \vartheta_{12})\, \chi_{r_2} (1)\, v (2)$ bedingt. Wir vernachlässigen daher im folgenden dieses mit $P_2 (\cos \vartheta_{12})$ proportionale Glied sowie alle übrigen, die Kugelfunktionen höherer Ordnung enthalten. Wir setzen also von nun an für $u_{r_2} (1)$ und $U (1, 2)$ immer

$$u_{r_2} (1) = u_{100} (1) + \cos \vartheta_{12}\, \psi_{r_2} (1) \tag{25a}$$

$$\begin{aligned} U (1, 2) = {} & (u_{100} (1) + \cos \vartheta_{12}\, \psi_{r_2} (1))\, v_{n\,l\,m} (2) \\ & \pm (u_{100} (2) + \cos \vartheta_{12}\, \psi_{r_1} (2))\, v_{n\,l\,m} (1) \end{aligned} \tag{25b}$$

u_{100} ist die Wasserstoffeigenfunktion des Grundzustands ($n = 1$,

[1]) Vgl. Anm. S. 1.

$l = 0$, $m = 0$) und der Kernladung Z. v_{nlm} die Wasserstoffeigenfunktion der Kernladung $(Z-1)$ des Quantenzustandes (n, l, m). Mit Ansatz (25a) erhalten wir:

$$\eta = \tfrac{1}{2} \int d\tau_1 \operatorname{grad}_2^2 u_{r_2}(1) = \tfrac{1}{2} \int d\tau_1 \operatorname{grad}_2^2 (\cos \vartheta_{12}\, \psi_{r_2}(1)) .$$

Nach ziemlich langen Rechnungen, auf die wir hier nicht näher eingehen können, erhält man dann:

$$\begin{aligned}
\eta(r_2) = \frac{1}{24\,(Zr_2)^6} \{ & 387 - e^{-2Zr_2}(16\,(Zr_2)^6 + 184\,(Zr_2)^5 \\
& + 540\,(Zr_2)^4 + 924\,(Zr_2)^3 + 762\,(Zr_2)^2 + 90\,Zr_2 - 171) \\
& - e^{-4Zr_2}(144\,(Zr_2)^7 + 468\,(Zr_2)^6 + 1032\,(Zr_2)^5 + 1830\,(Zr_2)^4 \\
& \quad + 2592\,(Zr_2)^3 + 2712\,(Zr_2)^2 + 1800\,Zr_2 + 558) \\
& + 36\,e^{-4Zr_2}(2\,(Zr_2)^6 + 8\,(Zr_2)^5 + 17\,(Zr_2)^4 + 24\,(Zr_2)^3 \\
& \quad + 22\,(Zr_2)^2 + 12\,(Zr_2) + 3) \cdot \\
& \quad \cdot (E_i(2\,Zr_2) + E_i(-2\,Zr_2) - 2\,C - 2 \lg 2\,R) \\
& - 12\,E_i(-2Zr_2)\,[(2\,(Zr_2)^6 - 4\,(Zr_2)^5 + 3\,(Zr_2)^4 - 6\,(Zr_2)^2 + 9) \\
& + e^{-2Zr_2}(4\,(Zr_2)^6 + 4\,(Zr_2)^5 + 6\,(Zr_2)^4 - 24\,(Zr_2)^2 - 36\,Zr_2 - 18) \\
& + e^{-4Zr_2}(2\,(Zr_2)^6 + 8\,(Zr_2)^5 + 17\,(Zr_2))^4 + 24\,(Zr_2)^3 \\
& \quad + 22\,(Zr_2)^2 + 12\,(Zr_2) + 3)]\} . \qquad (26)
\end{aligned}$$

Es ist $E_i(x)$ wie bei (18b) der Integrallogarithmus und C die Euler'sche Konstante.

Nun können wir nach (24a) $\delta_\eta = \frac{n^3}{(Z-1)^2} \int \eta(r_2)\, v^2(2)\, d\tau_2$ berechnen. Die Rechnungen sind wieder recht umständlich. Zudem ergibt sich nur für D-Terme und Terme mit $l > 2$ ein analytischer Ausdruck für δ_η; denn für $l = 1$ erhalten wir Integrale, die nicht mehr auf schon bekannte Funktionen führen und daher näherungsweise gelöst werden müssen. Wir wollen hier nicht weiter darauf eingehen, sondern nur später die numerischen Resultate angeben und diskutieren.

Wir haben noch die Austauschenergie A (s. (23)) auszuwerten. Mit unserem Ansatz (25b) erhalten wir für A, wenn wir den Operator in (23) noch abkürzend mit H bezeichnen:

$$\begin{aligned}
A = \int d\tau\, v_{nlm}(1)\, (u_{100}(2) + \cos \vartheta_{12}\, \psi_{r_1}(2))\, H\, (u_{100}(1) \\
+ \cos \vartheta_{12}\, \psi_{r_2}(1))\, v_{nlm}(2) = A^0 + A_1' + A_1'' + A_2 . \qquad (27)
\end{aligned}$$

A_0 ist das Glied von A, das nur die Glieder nullter Ordnung der Eigenfunktion, A_2 dasjenige das nur die Glieder erster Ordnung enthält. A_1' und A_1'' sind die beiden anderen Glieder. Da der

Operator H selbst adjungiert ist, gilt $A_1' = A_1'' = A_1$. Für A_0 finden wir bei Berücksichtigung der Orthogonalität der Eigenfunktionen u_{100} und v_{nlm}:

$$A_0 = \int d\tau\, u_{100}(2)\, v_{nlm}(1) \frac{1}{r_{12}} u_{100}(1)\, v_{nlm}(2) \tag{27a}$$

(ausgenommen für S-Terme: $l = 0$, die wir aber hier von vornherein ausgenonnem haben).

(27a) ist einfach das von HEISENBERG berechnete Austauschintegral erster Näherung.

Wenn wir die Differentialgleichungen beachten, denen u_{100} und v_{nlm} genügen, so lässt sich A_1 auf die Form bringen.

$$A_1 = \iint d\tau_1\, d\tau_2\, v_{nlm}(1) \cos\vartheta_{12}\, \psi_{r_1}(2)$$
$$\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2} - \frac{1}{2} Z^2 - \frac{(Z-1)^2}{2n^2} - E\right) u_{100}(1)\, v_{nlm}(2)\,. \tag{27b}$$

Statt A_1 können wir nach (24b) sogleich δ_{A_1} berechnen. Da die Formel für δ_{A_1} sehr lang und sehr unübersichtlich ist, geben wir sie hier nicht an. Was die Werte von δ_{A_1} betrifft. so verweisen wir auf die Diskussion der numerischen Resultate am Ende der Arbeit.

Bei A_2 vernachlässigen wir das Störungspotential $\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_2}\right)$ und die Störungsenergie, da diese von erster Ordnung klein sind und daher nur Beiträge dritter Näherung zur Energie liefern würden. Dann hat A_2 wegen der Orthogonalität der Funktionen nur für $l = 2$ (also für D-Terme) einen von Null verschiedenen Wert. Nach Umformung mittels des Green'schen Satzes erhalten wir:

$$A_2 = \iint d\tau_1\, d\tau_2\, \psi_{r_1}(2) \cos\vartheta_{12}\, v_{nlm}(1)\, v_{nlm}(2)$$
$$\left(-\Delta_1 - \frac{2Z}{r_1} - \frac{1}{r_1} + \frac{1}{2} Z^2 + \frac{(Z-1)^2}{2n^2}\right) \psi_{r_2}(1) \cos\vartheta_{12}$$
$$= \iint d\tau_1\, d\tau_2\, \psi_{r_1}(2)\, \psi_{r_2}(1) \cos^2\vartheta_{12}\, v_{nlm}(1)\, v_{nlm}(2)$$
$$\cdot \left(-\frac{1}{2} Z^2 + \frac{(Z-1)^2}{2n^2} - \frac{1}{r_1}\right)$$
$$- \iint d\tau_1\, d\tau_2 \left(1 - \frac{1}{r_1}\right) \psi_{r_1}(2) \cos^2\vartheta_{12}\, v_{nlm}(1)\, v_{nlm}(2)$$
$$u_0(1) \begin{cases} \frac{2 r_1}{r_2^2} & \text{für } r_1 < r_2\,. \\ \frac{2 r_2}{r_1^2} & \text{für } r_1 > r_2\,. \end{cases}$$

Der Beitrag von A_2 zum 3 D-Term wird sehr klein und ergibt maximal eine Einheit in der letzten von uns berücksichtigten Stelle der Rydbergkorrektur.

Wir geben nunmehr nur die numerischen Resultate an und werden diese dann diskutieren. Auch dabei mussten wir uns wegen langer numerischer Rechnungen auf zwei Terme, den 2 P und 3 D-Term beschränken. In der untenstehenden Tabelle 1 geben wir die Werte an, die wir für die einzelnen Glieder der Rydbergkorrektur berechnet haben. (Die mit * bezeichneten sind dem Artikel von BETHE entnommen: s. Anm.).

Tabelle 1.

	$\delta^*_{\varepsilon_1}+\delta^*_{\varepsilon_{21}}$	δ_η	$\delta_{\varepsilon_{23}}$	$\delta^*_{A_0}$	$2\,\delta_{A_1}$	δ_{A_2}
2-P	− 0,0232	+ ~ 0,1	+0,00042	+0,0305	+0,0034	0
3-D	− 0,00203	+0,00044	−0,00012	+0,00034	− 0,00005	< 0,00001

Durch Summation dieser Werte erhalten wir die berechneten Werte der Tabelle 2. (Die beobachteten Werte sind ebenfalls von BETHE entnommen.)

Tabelle 2.

berechnet		beobachtet	
δ_c	δ_A	$\delta_c=\frac{1}{2}(\delta_0+\delta_P)$	$\delta_A=\frac{1}{2}(\delta_0-\delta_P)$
~ 0,1	0,0339	− 0,0255	0,0368
− 0,00171	0,00029	− 0,00197	0,00020

δ_0 = Rydbergkorrektur des Orthoterms; δ_P = R. des Parameters.

Wie wir sehen, ist die Übereinstimmung der berechneten gegen die beobachteten Werte recht befriedigend ausser bei dem Gliede δ_c für den 2 P-Term. Hier wird δ_η (s. Tab. 1) viel zu gross (grösser als die gesamte Rydbergkorrektur). Es ist dies insofern überraschend, als die Austauschkorrektur gerade für den 2 P-Term sehr befriedigend ist. Der Ausdruck δ_η ist der einzige, in dem das Störungsglied der Eigenfunktion des inneren Elektrons quadratisch vorkommt. Man muss daher annehmen, dass dieses Glied für den 2 P-Term nur eine grobe Näherung ist, was recht plausibel ist; denn für den 2 P-Term ist die Annahme, dass das äussere Elektron ruht, nicht mehr genügend berechtigt.

[1]) s. Tabelle S. 347.

Auch beim 3 D-Term bedingt das Glied δ_η eine grössere Abweichung der berechneten Rydbergkorrektur von der beobachteten. Doch liegt nun der berechnete Term höher als der beobachtete, was befriedigender ist, da wir ja in Gl. (20) die Energie direkt aus dem Variationsprinzip mit einer Näherungsfunktion berechnet haben. Es ist nun eine allmähliche Konvergenz zu erwarten, da wir den beobachteten Wert als den genauen Wert des Minimums betrachten können.

Die berechnete Differenz zwischen Ortho- und Paraterm wird beim 3 D-Term durch unsere Rechnung etwas verbessert. (Vgl. $\delta_A^* = 0{,}00020$ in Tabelle 2 gegen $\delta_{A_0}^* = 0{,}00034$ in Tabelle 1 und δ_A in Tabelle 2).

Man muss also wohl sagen, dass die konsequente Verfolgung des Polarisationsansatzes von Heisenberg und Bethe zwar für die Terme mit hoher Azimutalquantenzahl rasch zum Ziel zu führen scheint, für die P-Terme dagegen noch ziemlich unzuverlässig ist. Dort können zuverlässige Eigenfunktionen offenbar nur nach der Variationsmethode gefunden werden.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. Sommerfeld und Herrn Dr. H. Bethe, auf deren Anregung die Arbeit ausgeführt wurde und die sie stets durch ihr reges Interesse und ihre Hilfe gefördert haben, spreche ich hier meinen wärmsten Dank aus.