

NOTIZEN

Quantenmechanik des starren Elektrons
und der Lambshift*

Von Ludwig Waldmann

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz
(Z. Naturforschg. **8a**, 329—330 [1953]; eingeg. am 25. April 1953)

Nach H. A. Lorentz¹ lautet die nichtrelativistische Bewegungsgleichung des ausgedehnten starren Elektrons

$$m \ddot{x}_k + f \frac{e^2 b}{c^4} \dot{x}_k = - \frac{\partial V}{\partial x_k} \quad (k = 1, 2, 3), \quad (1)$$

wo b = Radius des Elektrons, $f \approx 1$ ein positiver Formfaktor, V = potentielle Energie im äußeren Feld. Strahlungskraft und höhere als vierte Zeitableitungen sind unterdrückt. Das Elektron kann gemäß (1) eine harmonische Zitterbewegung ausführen mit der Frequenz

$$\omega = \left(\frac{m c^4}{f e^2 b} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Dieselbe Bewegungsgleichung ergibt sich als nichtrelativistische Näherung der Hönl'schen Mechanik² des Pol-Dipolteilchens und der Bopp'schen Feldmechanik³. Letztere Theorien wurden begründet mit dem Ziel, den Spin des Elektrons zu verstehen und dem Wesen der Elementarteilchen⁴ näherzukommen. Bewogen durch Schwierigkeiten, die sich dabei einstellten, soll nun hier, ohne die mathematischen Grundlagen zu ändern, eine andere physikalische Auffassung der Feldmechanik vertreten werden: das betrachtete Gebilde soll wirklich nur ein skalares Elektron (ohne Spin im eigentlichen Sinn) darstellen, jedoch in Verbindung mit seinem konservativen Strahlungsfeld (Emissions- und Reabsorptionsprozesse). Diese Auffassung hat zur Folge, daß man sich hauptsächlich für die Frage nach dem Verhalten dieses Gebildes in einem gegebenen äußeren Feld interessiert. Es zeigt sich, daß Gl. (1), quantentheoretisch formuliert, zu einer reinen Mechanik der Lambshift⁵ führt, die mit dem Experiment und dem Ergebnis der Quantenelektrodynamik⁶ bei geeigneter Wahl des Parameters ω übereinstimmt.

Die Übersetzung von (1) in die Quantenmechanik führt in wenigen Schritten zu der verallgemeinerten Schrödinger-Gleichung

$$- \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (V + v_k p_k - H_{\text{osz}}) \Psi, \text{ wo} \quad (3)$$

* Ein ausführlicher Bericht soll demnächst in der Z. Naturforschung erscheinen.

¹ H. A. Lorentz, The theory of electrons, Teubner, Leipzig 1909.

² H. Hönl u. A. Papapetrou, Z. Physik **112**, 512 [1939].

$$H_{\text{osz}} = \frac{m}{2} v_k v_k + \frac{\omega^2}{2m} s_k s_k - \frac{3}{2} \hbar \omega.$$

Dabei ist

$$\Psi = \Psi(r, t, v), \quad p_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k}, \quad s_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial v_k}.$$

Die Variablen v_k sind aus der klassischen Geschwindigkeit \dot{x}_k entstanden. Entwicklung nach den Eigenfunktionen $\varphi^{(N)}$ von H_{osz} (Eigenwerte $E_{\text{osz}}^{(N)}$)

$$\Psi = \sum \varphi^{(N)}(r, t) \varphi^{(N)}(v)$$

ergibt statt (3)

$$- \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \varphi^{(N)}}{\partial t} = (V - E_{\text{osz}}^{(N)}) \varphi^{(N)} + \sum_{N'} v_k^{(N'N)} p_k \varphi^{(N')} \quad (4)$$

mit
$$v_k^{(N'N)} = \int \varphi^{(N)*} v_k \varphi^{(N')} d v_{123}.$$

Ausführlich ist $\varphi^{(N)} = \varphi^{(N_1 N_2 N_3)} = \Pi \varphi^{(N_k)}(v_k)$. Betrachtung des Transformationscharakters der $\varphi^{(N)}$ zeigt, daß $\psi = \psi^{(000)}$ ein Skalar; $\psi_1 = \psi^{(100)}$ usw. ein Vektor; $\psi_{11} = \sqrt{2} \psi^{(200)}$, $\psi_{12} = \psi^{(110)}$ usw. ein symmetrischer Tensor 2. Stufe ist. So kann (4) in die tensorielle Form gebracht werden

$$\begin{aligned} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= V \psi + v_0 p_k \psi_k \\ - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi_k}{\partial t} &= (V - \hbar \omega) \psi_k + v_0 (p_k \psi + p_l \psi_{ll}) \\ - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi_{kl}}{\partial t} &= (V - 2\hbar \omega) \psi_{kl} + v_0 (p_k \psi_l + p_l \psi_k) + \dots \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \quad (5)$$

Dabei ist abgekürzt

$$v_0 = (\hbar \omega / 2m)^{1/2}. \quad (6)$$

Für stationäre Zustände ergibt sich aus (5), mit $V = -e\Phi$ ($-e$ = Elektronenladung), $\Phi = Ze/r$, $E_k = -\partial\Phi/\partial x_k$, konsequent genähert die Eigenwertgleichung

$$H^{(S)} \psi + \frac{e \hbar}{2m \omega} \left(\frac{\partial E_k}{\partial x_k} + \frac{i}{\hbar} E_k p_k \right) \psi^{(S)} = E \psi. \quad (7)$$

Darin bedeutet

$$H^{(S)} = \frac{1}{2m} p_k p_k + V$$

den gewöhnlichen Schrödingerschen Hamilton-Operator, $\psi^{(S)}$ die gewöhnliche Schrödingersche Eigenfunktion, E den Energieeigenwert.

³ F. Bopp, Ann. Physik **38**, 345 [1940]; **42**, 573 [1943].

⁴ F. Bopp, Z. Physik **125**, 615 [1948].

⁵ W. E. Lamb jr. u. R. C. Retherford, Physic. Rev. **72**, 241 [1947].

⁶ H. A. Bethe, Physic. Rev. **72**, 339 [1947].



Aus (7) entnimmt man sofort für die Lambshift

$$E - E^{(S)} = \delta E = \frac{\pi Z e^2 \hbar}{m \omega} (\psi^{(S)*} \psi^{(S)})_{r=0}, \quad (8)$$

also werden die S-Niveaus angehoben um

$$\delta E_{l=0} = I \alpha^2 \frac{2m c^2}{\hbar \omega} \cdot \frac{Z^4}{n^3}, \quad (9)$$

wo $I = Ry \cdot hc$ die Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms, α die Feinstrukturkonstante bedeutet. Das Vorzeichen ist notwendig positiv.

Die Quantenelektrodynamik⁶ ergibt

$$\delta E_{l=0} = I \alpha^2 \frac{8}{3\pi} \alpha \ln \left(\frac{m c^2}{\hbar \omega} \right) \cdot \frac{Z^4}{n^3}, \quad (10)$$

Gruppentheorie und Quantenmechanik der Übergangsmetall-Strukturen

Von K. Ganzhorn*

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule und Max-Planck-Institut für Metallforschung, Abt. Prof. Dr. Dehlinger, Stuttgart

(Z. Naturforsch. 8a, 330—331 [1953]; eingeg. am 14. März 1953)

Die Kristallstrukturen der Übergangsmetalle werden durch die Konfiguration der d-Elektronen in einer nicht abgeschlossenen inneren Schale der Elektronenhülle des Atoms bestimmt. Eine Analyse der Elektronenzustände im Kristallgitter ist mit Hilfe der Gruppentheorie und quantenmechanischer Überlegungen möglich. In einer früheren Arbeit¹ wurde gezeigt, daß das kubisch raumzentrierte Gitter in der Reihe der Übergangsmetalle von 3 bis 7 d-Elektronen, also von den Spalten des Titans bis zum α -Eisen gebildet werden kann, was mit dem empirischen Material übereinstimmt. Das dort angewandte Verfahren kann auf das hexagonale und kubisch flächenzentrierte Gitter ausgedehnt werden und gibt die Abgrenzungen für das Auftreten dieser Gitter im periodischen System der Elemente und die Richtung der allotropen Umwandlungen richtig wieder.

Das in ¹ angewandte Verfahren gliedert sich in 2 Teile: Einerseits wird mit Hilfe der Gruppentheorie ein Zusammenhang zwischen den Elektronenkonfigurationen bei verschiedenen d-Elektronenzahlen und der Symmetriegruppe des Kristallgitters aufgestellt, indem Gittereigenfunktionen nullter Näherung als Linearkombinationen aus wasserstoffähnlichen Atom-eigenfunktionen abgeleitet werden. Diese müssen zusammen der Punktsymmetrie des Atoms im Gitter genügen. Im zweiten Teil der Untersuchungen wird die Austauschenergie abgeschätzt, welche sich auf Grund der Überlappungen der Gittereigenfunktionen

wo $\hbar\omega = 17,8 I$, also $\ln \dots = 7,65$. Wir müssen also, um auch zahlenmäßig Übereinstimmung von (9) und (10) zu haben, unser $\hbar\omega = 42 mc^2$ setzen. Kehren wir mit diesem Wert zur klassischen Gl. (1) zurück, so kommt $b = 10 r_0$, wo $r_0 = e^2/mc^2$ und $f = 1$ gesetzt ist.

Dieser Radius des Elektrons muß aber als vorläufig gelten. Aus der Wellenfunktion $\Psi \sim \exp(-v_k v_k/4 v_0^2)$ des kräftefreien impulslosen Elektrons im Normalzustand ergibt sich nämlich die mittlere Schwankung $(v_1^2)^{1/2} = v_0$, wo nach (6) $v_0 = 4,6c$. Die Zitterbewegung erfolgt also mit Überlichtgeschwindigkeit, sie muß, auch bei verschwindendem Impuls, jedenfalls relativistisch behandelt werden. Es bleibt noch offen, welchen Wert die relativistische Formulierung des Problems (3), die der nichteuklidischen Metrik des v -Raums Rechnung trägt, für den Elektronenradius liefert.

nullter Näherung mit Vorzugsrichtungen im Sinn einer homöopolaren Störungsrechnung ergeben. Damit gelangt man zu einer Aussage, welche Gitterstrukturen bei einer bestimmten Zahl von d-Elektronen energetisch am günstigsten sind.

Die Symmetriegruppe der hexagonal dichtesten Kugelpackung besitzt 6 Klassen mit 6 irreduziblen Darstellungen $\Gamma_1 \dots \Gamma_6$, 4 eindimensionale und 2 zweidimensionale². Die Zuordnung der Atomeigenfunktionen zu diesen Darstellungen führt zu einer Aufspaltung in 2 Familien zu je 2 Funktionen und in 1 einzelne Funktion. Die beiden zur Darstellung Γ_5 gehörigen Funktionen $\Psi_{3d}^{x^2-y^2}$ und Ψ_{3d}^{xy} bilden im hexagonalen Gitter zusammen mit der 4s-Funktion oder der einzelnen d-Funktion die 3 äquivalenten Gitterfunktionen

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\Psi_{4s} + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{3d}^{x^2-y^2} \right), \\ \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\Psi_{4s} - \frac{1}{2\sqrt{2}} \Psi_{3d}^{x^2-y^2} + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \Psi_{3d}^{xy} \right), \\ \varphi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\Psi_{4s} - \frac{1}{2\sqrt{2}} \Psi_{3d}^{x^2-y^2} - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \Psi_{3d}^{xy} \right). \end{aligned}$$

Diese haben 6 Vorzugsrichtungen zu den 6 nächsten Nachbarn, welche zu Überlappungen innerhalb der Schichten von Atom zu Atom und damit zu einer bindenden Austauschenergie führen, wenn die sich überlappenden Funktionen antiparallelen Spin haben. Bei gleichmäßiger Spinverteilung im Kristall können 4 von den 6 Nachbaratomen der hexagonalen Schicht Elektronen mit entgegengerichtetem Spin haben, d. h. es werden viermal eine bindende und zweimal eine abstoßende Austauschenergie, zusammen also 2 bindende Energiebeiträge auftreten. Die restlichen 2 Funktionen Ψ_{3d}^{yz} und Ψ_{3d}^{zx} ergeben zusammen mit der einzelnen d-Funktion Ψ_{3d}^z oder der Funktion Ψ_{4s} eine Konfiguration, welche nicht die Symmetrie des Gitter

* Jetzt IBM Deutschland, Werk Böblingen, Entwicklungslaboratorium.

¹ K. Ganzhorn, Z. Naturforsch. 7a, 290 [1952].

² H. A. Bethe, Ann. Physik 3, 133 [1929].