

und Dielektrika erheblich und es kommen in beiden Fällen sowohl positive als auch negative Polarisationsgrade  $p = (i_1 - i_2)/(i_1 + i_2)$  vor. Für größere ( $\alpha > 5$ ) Teilchen wird bei Eisen – im Gegensatz zu dielektrischen Partikeln – wieder  $i_1 > i_2$ . Alle gerechneten Streukurven für  $m = 1,27 - 1,37 i$  zeigen den durch Abb. 3 dargestellten charakteristischen Verlauf: Auf die Beugungsspitze bei  $0^\circ$  folgt ein zunächst stark abfallender und gewellter Verlauf von  $i_1$ . Mit wachsendem  $\vartheta$  nimmt die Steigung der Kurve ab und  $i_1$  verläuft für  $\vartheta > 90^\circ$  fast konstant;  $i_2$  besitzt mehrere ausgeprägte Maxima und Minima, darunter ein Hauptminimum zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ . Die Oszillationen der Streukurven nehmen sowohl bei  $i_1$  als auch  $i_2$  gegen  $180^\circ$  hin um so rascher ab, je größer das Teilchen ist. Besonders bemerkenswert ist der hohe positive Polarisationsgrad der Metallteilchen. Er ist bei  $\vartheta = 60^\circ$  für  $m = 1,27 - 1,37 i$  in Abhängigkeit von der Teilchengröße in Abb. 4 aufgetragen und wird dem entsprechenden Fall für  $m = 1,33$  gegenübergestellt. Für  $m = 1,38 - 1,5 i$ ;  $1,7 - 1,84 i$  ist der Verlauf der Streufunktion von derjenigen für  $1,27$

$- 1,37 i$  nur wenig verschieden. Auch der Fall  $1,41 - 4,1 i$  zeigt noch einen grundsätzlich ähnlichen Verlauf, jedoch ist auch für  $\alpha > 5$   $i_2$  stellenweise größer als  $i_1$ . Das schwach absorbierende Teilchen  $\alpha = 10$ ,  $m = 1,33 - 0,5 i$  verhält sich grundsätzlich ähnlich wie Eisen. Nur bei den rein dielektrischen Teilchen ( $m = 1,33$ ) ist das Verhalten der Streufunktionen ab  $\alpha > 1$  völlig von den absorbierenden Teilchen verschieden. Als Beispiel werden in Tab. 2 die Streufunktionen für den Fall  $\alpha = 10$  gegenübergestellt.

Herrn Prof. Dr. H. SIEDENTOPP danke ich sehr für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stets förderndes Interesse. Die Fertigstellung der Programmstreifen erfolgte am Rechenzentrum der Universität Tübingen. Die Brauchbarkeit einzelner Programmierwege konnte an den Rechenzentren der TH Stuttgart (Z 22) und des Hauses Siemens & Halske (2002) erprobt werden. Die eigentliche Rechenzeit wurde in großzügiger Weise vom Rechenzentrum der TH Aachen (Siemens 2002) zur Verfügung gestellt. Allen genannten Stellen sei hiermit herzlich gedankt.

## BERICHT

# Die theoretische Berechnung leichter Atome und Moleküle mit Hilfe des Variationsverfahrens

Von B. KOCKEL \*

(Z. Naturforsch. 14 a, 1088–1097 [1959]; eingegangen am 24. April 1959)

## 1. Die Arbeitsweise des Variationsverfahrens

Die experimentelle Spektroskopie liefert die Wellenlängen des von Atomen oder Molekülen emittierten oder absorbierten Lichts und ordnet sie so um, daß die zugehörigen Wellenzahlen als Differenzen von Termen erscheinen. Aufgabe der theoretischen Spektroskopie ist es, die Lage dieser Terme und die Eigenschaften der zugehörigen Atom- oder Molekülzustände zu berechnen. In analytischer Form und exakt sind solche Berechnungen nur bei Einelektronensystemen möglich. Bereits von zwei Elektronen an ist man auf Näherungsverfahren angewiesen. Als solche benutzt man drei Methoden, das THOMAS-FERMI-, das HARTREE-FOCK- und das Variationsverfahren. Das letztere liefert die besten Resultate, ist aber wegen des stark mit der Elektronenzahl steigenden Rechenaufwands nur bei leichten Atomen und Molekülen benutzbar. Im Bereich der Atome erstreckt sich sein Anwendungsbereich deshalb bisher nur ungefähr über die erste Reihe des periodischen Systems. Wegen einer weiteren rechnerischen Schwierigkeit sind auch fast nur die tiefstgelegenen Zustände der Atome

He bis Ne berechnet worden, nur beim Helium hat man auch die Lage einiger angeregter Zustände theoretisch bestimmt.

Das Variationsverfahren geht aus von einem Satz, der in Worten besagt, daß die Energiemittelwerte für beliebige Zustandsfunktionen größer oder gleich dem Energiewert des Grundzustands des behandelten Atoms oder Moleküls sind. Die zugehörige Formel heißt also

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau} \geq E_{\text{Grundzustand}}. \quad (1)$$

Hier sind  $H$  der HAMILTON-Operator des Systems,  $\psi$  eine beliebige Funktion (für die natürlich die beiden Integrale existieren müssen) und  $\int \dots \, d\tau$  Integrale über den zugehörigen Konfigurationsraum. Das Gleichheitszeichen steht nur dann in (1), wenn links die exakte Zustandsfunktion des Grundzustands eingesetzt wird. Der Beweis von (1) ist längst in die Lehrbücher eingegangen. Deshalb soll der Inhalt dieser Beziehung hier und in einer Abbildung (Abb. 1) erläutert werden, die für eine Reihe von Funktionen  $\psi$  die Energiemittelwerte des Wasserstoffatoms angibt. Gewählt wurden

\* Institut für Theoretische Physik der Humboldt-Universität Berlin.

die Funktionen

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \exp\{-r/a\}; \\ \psi_2 &= (r-2a)^2 \text{ für } r \leq 2a; \\ \psi_2 &= 0 \quad \text{für } r \geq 2a; \\ \psi_3 &= \exp\{-r^2/a^2\}\end{aligned}$$

und dann (1) mit Hilfe des HAMILTON-Operators

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(1 + \frac{m}{M}\right) \Delta - \frac{e^2}{r}$$

[ $m, e$  Elektronenmasse und -ladung,  $M$  Protonenmasse] ausgewertet. Man sieht, daß sich nur für die exakte

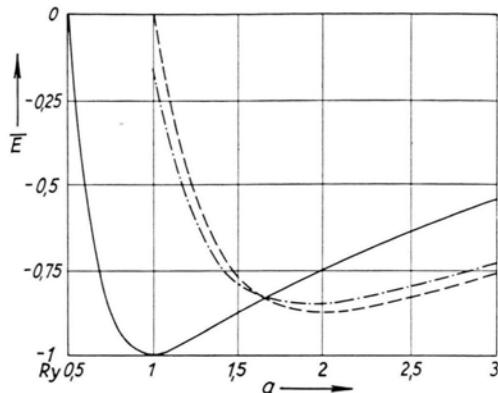


Abb. 1. Erwartungswert der Energie des Wasserstoffatoms für Zustandsfunktionen  $\psi_1 = e^{-r/a}$  (—);  $\psi_2 = (r-2a)^2$  für  $r \leq 2a$ ;  $\psi_2 = 0$  für  $r \geq 2a$  (---);  $\psi_3 = e^{-r^2/a^2}$  (-·-·-).

Zustandsfunktion des  $H$ -Grundzustands  $\psi = \exp\{-r/a\}$  mit  $a=1$  der exakte Energiewert  $-1 \text{ Ry}_{(\text{H})}$  ergibt, während alle anderen Funktionen zu höher liegenden Energiemittelwerten führen.

Von der Beziehung (1) geht die Arbeitsweise des Variationsverfahrens aus. Man wählt eine geeignete

Klasse von Funktionen im Konfigurationsraum des Systems, die eine Anzahl von Parametern enthalten, also bei einem Atom oder Ion mit  $n$  Elektronen nach Abseparation der Schwerpunktsbewegung

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n; a, b, c, d, \dots). \quad (2)$$

Sucht man nun mit Hilfe der Beziehungen

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial a} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial b} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial c} = \dots = 0$$

den tiefsten Energiemittelwert  $\bar{E}_{\min}$ , den diese Funktionsklasse liefern kann, so muß er nach (1) immer noch größer oder gleich der experimentell bestimmten Energie des Grundzustands  $E_{\text{Gr}}$  des betreffenden Atoms oder Ions sein. Spricht man den Sachverhalt einmal so aus, daß man von der Frage ausgeht, ob auch für das behandelte Atom die Wellenmechanik richtig ist, so ist je nach dem Ergebnis einer der folgenden Schlüsse zu ziehen:

$$\bar{E}_{\min} < E_{\text{Gr}} : \text{Die Wellenmechanik oder der benutzte HAMILTON-Operator müssen falsch sein.} \quad (3)$$

$$\bar{E}_{\min} > E_{\text{Gr}} : \text{Die Wellenmechanik und der benutzte HAMILTON-Operator können richtig sein.} \quad (4)$$

Der Beweis dafür, daß Wellenmechanik und HAMILTON-Operator wirklich richtig sind, ist nach (4) nur möglich, wenn man immer biegsamere Funktionen  $\psi$  durch Einbau von immer mehr Parametern wählt und dabei findet, daß sich die Werte  $E_{\min}$  von oben her dem experimentellen Wert  $E_{\text{Gr}}$  immer mehr nähern. In einer drastischen Formulierung heißt das: Es muß sich

$$\lim_{n \rightarrow \infty} A_n = E_{\text{Gr}}$$

erweisen, wobei  $A_n$  als Ergebnis der Berechnung des  $n$ -ten Autors zu lesen ist.

## 2. Der Grundzustand des Heliumatoms ( $1s^2 1S$ )

Die meisten Arbeiten nach dem Variationsverfahren sind für den Grundzustand des Heliumatoms durchgeführt worden. Der HAMILTON-Operator dieses Zweielektronensystems heißt nach Abseparation der Schwerpunktskoordinaten

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(1 + \frac{m}{M_a}\right) (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{\hbar^2}{M_a} \text{grad}_1 \text{grad}_2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (5)$$

[ $r_1, r_2$  Elektronenabstände vom Kern,  $r_{12}$  Abstand der Elektronen voneinander,  $M_a$  = Masse des  $\alpha$ -Teilchens] oder, wenn man als Energieeinheit das (Doppel-Rydberg) Helium

$$(DRy)_{\text{He}} = \frac{m e^4}{(1+m/M_a) \hbar^2} = 219\,444,534 \pm 0,024 \text{ cm}^{-1} \quad (6)$$

und als Längeneinheit  $a = \frac{\hbar^2}{m e^2} \left(1 + \frac{m}{M_a}\right) = (5,292\,45 \pm 0,000\,02) 10^{-9} \text{ cm}$  (7)

einführt,  $H = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{m}{m+M_a} \text{grad}_1 \text{grad}_2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}.$  (8)

Der experimentelle Energiewert des Heliumgrundzustands  $E_{\text{Gr}}$  setzt sich zusammen gemäß  $E_{\text{Gr}} = \text{theoretischer oder experimenteller Wert des Grundzustands des } \text{He}^+ \text{-Ions} - \text{experimentelle Ionisierungsenergie des He-Grundzustands}$ .

Für den ersten Summanden ergibt sich der theoretische Wert [in  $(\text{DRy})_{\text{He}}$ ;  $\alpha = \text{Feinstrukturkonstante}$ ]

$$-2 - 2 \alpha^2 + \frac{64}{3 \pi} \alpha^3 \left( 2 \ln \frac{1}{2 \alpha} - \ln 19,77 + \frac{19}{30} \right) = \text{nichtrelativistischer Wert} + \text{Feinstruktur} + \text{LAMB-Shift}$$

$$= -2 - 0,000\,1065 + 0,000\,0161 = -2,000\,090\,4.$$

Der zweite Summand ist nach HERZBERG und ZBINDEN<sup>1a</sup>

$$198\,310,5 \pm 1 \text{ cm}^{-1} = (0,903\,693\,0 \pm 0,000\,004\,6) (\text{DRy})_{\text{He}}.$$

Somit ergibt sich

$$E_{\text{Gr}} = -2,903\,783\,4 \pm 0,000\,004\,6. \quad (9)$$

Mit diesem Wert sind theoretisch nach (1) berechnete Werte  $\bar{E}$  zu vergleichen. Diese Werte  $\bar{E}$  werden üblicherweise statt mit (8) mit einem verkürzten HAMILTON-Operator

$$H^{(\nu)} = -\frac{1}{2} J_1 - \frac{1}{2} J_2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (10)$$

bestimmt. Der fehlende, Massenpolarisationsterm genannte Ausdruck  $\frac{m}{m+M_a} \text{grad}_1 \text{grad}_2$  wird, weil sein Beitrag klein ist, bei den später zu diskutierenden Korrekturen berücksichtigt.

Als Beispiel für die Berechnungen von  $E$  sei zunächst die Arbeit von CHANDRASEKHAR und HERZBERG<sup>1b</sup> dar-

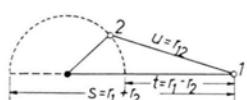


Abb. 2. Koordinaten  $s$ ,  $t$ ,  $u$  für Berechnungen des Heliumatoms.

gestellt. Sie wählen als Koordinaten  $s$ ,  $t$ ,  $u$  gemäß Abb. 2 und als Funktionen  $\psi$

$$\psi = e^{-ks}. \text{ Potenzreihe in } s, t, u,$$

wobei wegen der Symmetrie des Grundzustands gegen Elektronenvertauschung die Reihe in  $t$  gerade sein muß. Die am weitesten gehende Rechnung der genannten Arbeit benutzt 18 variierbare Parameter, nämlich  $k$  und 17 Koeffizienten der Potenzreihe. Für diesen Fall sei  $\psi$  vollständig aufgeschrieben

$$\begin{aligned} \psi = & e^{-ks} (1 + c_1 u + c_2 t^2 + c_3 s + c_4 s^2 + c_5 u^2 + c_6 s u \\ & + c_7 t^2 u + c_8 u^3 + c_9 t^2 u^2 + c_{10} s t^2 + c_{11} s^3 \\ & + c_{12} t^2 u^4 + c_{13} u^4 + c_{14} u^5 + c_{15} t^2 u^3 \\ & + c_{16} s^2 t^2 + c_{17} s^4). \end{aligned} \quad (11)$$

<sup>1a</sup> Angegeben in Anm. 1b.

<sup>1b</sup> S. CHANDRASEKHAR u. G. HERZBERG, Phys. Rev. **98**, 1050 [1955].

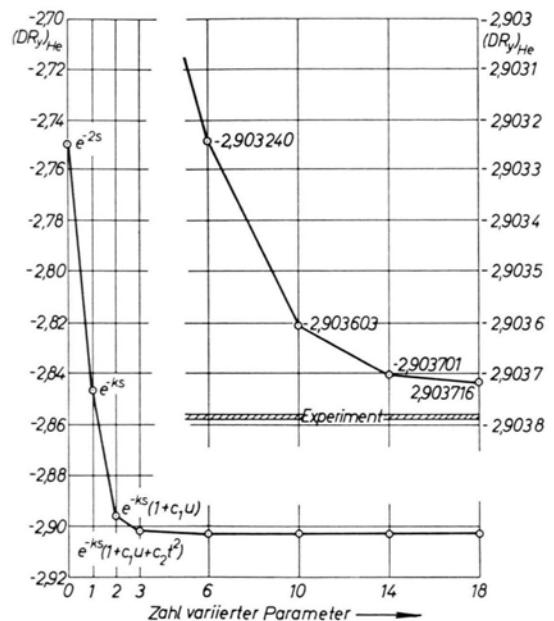


Abb. 3. Berechnung der Energie des Helium-Grundzustands nach CHANDRASEKHAR und HERZBERG.

Das Ergebnis der Berechnung zeigt die Abb. 3. Links und in 200-facher Vergrößerung des Ordinatenmaßstabs rechts sind die berechneten Werte

$$E = \frac{\int \psi H^{(\nu)} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau}$$

in  $(\text{DRy})_{\text{He}}$  aufgetragen; auf der Abszissenachse ist die Zahl der varierten Parameter angegeben. Ganz links findet man also den Energiewert  $-2,75$ , der sich für die gar nicht variierbare Funktion  $e^{-2s}$  ergibt, daneben steht der Wert  $-\frac{729}{256} = -2,848$  für die einen variierbaren Parameter enthaltende Funktion  $e^{-ks}$ . Dann folgen schon von HYLLERAAS angegebene und schließlich von CHANDRASEKHAR und HERZBERG erstmalig berechnete Werte. Man sieht, wie sich diese Werte allmählich von oben her dem „experimentellen Balken“, der nach (9) eingetragen wurde, nähern. Die Übereinstimmung von

experimentellem und theoretischem Wert ist also schon hier recht gut und sie wird noch besser, wenn man die weiter unten besprochenen Korrekturen am theoretischen Wert anbringt. Bevor das geschieht, seien zuerst noch andere in den letzten Jahren erhaltene berechnete Werte auf einer Energieskala eingetragen (Abb. 4) und

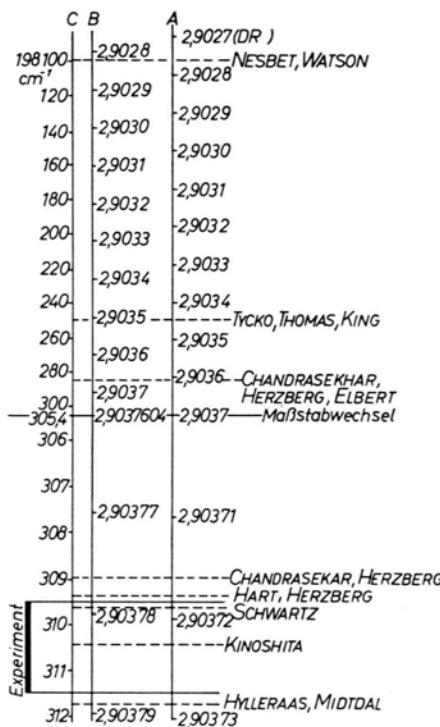


Abb. 4. Vergleich theoretisch bestimmter und des experimentellen Wertes der Energie des Grundzustands des Heliumatoms. A. Ohne Korrekturen. B. Mit Korrekturen (Massenpolarisation, Feinstruktur, LAMB-Shift). C. Ionisierungsenergie.

an sie die weitere Diskussion angeknüpft. Es handelt sich um folgende, nach der Reihenfolge auf der Energieskala angegebene und kurz charakterisierte Berechnungen:

NESBET u. WATSON<sup>2</sup>,  $\bar{E} = -2,902\ 76$ ,  $\psi$  aus zehn Funktionen  $r^p e^{-kr} \eta^m(\vartheta, \varphi)$  so zusammengesetzt, daß eine Linearkombination von zwanzig  $^1S$ -Funktionen entsteht, die  $p$ - und  $k$ -Werte geeignet gewählt und nach den 19 linearen Parametern variiert.

TYCKO, THOMAS und KING<sup>3</sup>,  $\bar{E} = -2,903\ 443$ ,  $\psi$  aus  $\text{He}^+$ -Zustandsfunktionen gemäß

$$\begin{aligned} \psi = & \sum_{n_1, n_2, l} c_{n_1, n_2, l} \{ R_{n_1, l}(r_1) R_{n_2, l}(r_2) + R_{n_2, l}(r_1) R_{n_1, l}(r_2) \} \\ & \cdot P_l(\cos \vartheta_{12}) \end{aligned}$$

[ $n=1$  bis 4,  $l=0$  bis  $n-1$ ]

zusammengesetzt, nach den dabei eingehenden 19 linearen Parametern variiert und ein Iterationsverfahren angeschlossen.

CHANDRASEKHAR, ELBERT und HERZBERG<sup>4</sup>,  $E = -2,903\ 603$ ,  $\psi$  = Funktion (11) bis einschließlich  $c_9$ .

HART und HERZBERG<sup>5</sup>,  $\bar{E} = -2,903\ 717\ 9$ ,  $\psi$  = Funktion (11) mit zwei weiteren Termen  $c_{18} s t^2 u$  und  $c_{19} t^4$ .

SCHWARTZ<sup>6</sup>,  $\bar{E} = -2,903\ 719$ ,  $\psi = e^{-ks}$ . Potenzreihe in  $\sqrt{s}$ ,  $t^2$ ,  $\sqrt{u}$ , dreizehn variierte Parameter.

KINOSHITA<sup>7</sup>,  $\bar{E} = -2,903\ 722\ 5$ ,  $\psi = e^{-ks}$ . Reihe in  $s$ ,  $t$ ,  $u$  analog zu (11) mit 39 Summanden, in denen auch die Terme mit negativen Potenzen

$$\begin{aligned} \frac{u^2}{s}, \frac{t^2}{u}, \frac{t^2}{s}, \frac{u^3}{s}, \frac{u^4}{s^2}, \frac{s t^2}{u}, \frac{t^2 u}{s}, \frac{t^2 u^2}{s^2} \\ \frac{u^4}{s}, \frac{t^2 u^2}{s}, \frac{u^5}{s}, \frac{u^6}{s} \end{aligned}$$

aufreten.

HYLLERAAS und MIDTDAL<sup>8</sup>,  $\bar{E} = -2,903\ 728\ 5$ ,  $\psi = e^{-ks}$  {Reihe der Form (11) + Summanden proportional zu

$$\frac{s t^2}{u}, \frac{s t^4}{u}, \frac{s^2 + t^2 - 2 u^2}{2} \ln s, \frac{(s^2 + t^2 - 2 u^2) u}{2 s} \quad |$$

#### 24 variierte Parameter.

Die eben angegebenen Energiewerte sind längs der Skala A in Abb. 4 eingetragen. An allen diesen Werten ist aber, wie schon erwähnt, eine Korrektur anzubringen. Diese hängt von der benutzten Funktion  $\psi$  ab. Um die Darstellung nicht zu lang werden zu lassen, seien die drei Korrekturen nur nach der Arbeit von KINOSHITA<sup>7</sup> angegeben. Sie sind

1. Massenpolarisation [der in (10) fortgelassene Term aus (8)]  
+ 0,000 021 8 DRy
2. Feinstrukturverschiebung  $-1,9514 \alpha^2 = -0,000 103 9$  DRy  
 $= +0,000 021 7$  DRy
3. LAMB-Shift  $+4,76 \text{ cm}^{-1}$   
 $-0,000 060 4$  DRy.

Verwendet man diese Korrektur bei allen in Abb. 4 eingetragenen Werten, so bedeutet das einfach eine Verschiebung der Skala A zur Skala B. Auf dieser ist auch der experimentelle Wert nach (9) eingetragen. Man sieht also, daß Theorie und Experiment noch bes-

<sup>2</sup> R. K. NESBET u. R. E. WATSON, Phys. Rev. **110**, 1073 [1958].

<sup>3</sup> D. H. TYCKO, L. H. THOMAS u. K. M. KING, Phys. Rev. **109**, 369 [1958].

<sup>4</sup> S. CHANDRASEKHAR, D. ELBERT u. G. HERZBERG, Phys. Rev. **91**, 1172 [1953].

<sup>5</sup> J. F. HART u. G. HERZBERG, Phys. Rev. **106**, 79 [1957].

<sup>6</sup> H. M. SCHWARTZ, Phys. Rev. **103**, 110 [1956].

<sup>7</sup> T. KINOSHITA, Phys. Rev. **105**, 1490 [1957].

<sup>8</sup> E. A. HYLLERAAS u. J. MIDTDAL, Phys. Rev. **103**, 829 [1956].

ser in Übereinstimmung sind, als Abb. 3 erwarten ließ. Die Skala C zeigt schließlich noch die Ionisierungsenergie des Heliums in  $\text{cm}^{-1}$ , die sich nach Abzug von  $-2,000\,090\,4$  (Energie des  $\text{He}^+$ ) und Multiplikation mit  $219\,444,534\,\text{cm}^{-1}$  ergibt. Darüber, daß der Wert von HYLLERAAS und MIDTDAL unter den experimentellen Bereich fällt, braucht man sich natürlich keine Sorge zu machen, die Abweichung gegen die untere Grenze der experimentellen Angabe  $-2,903\,788\,0$  ist nur  $3/10\,000\%$ .

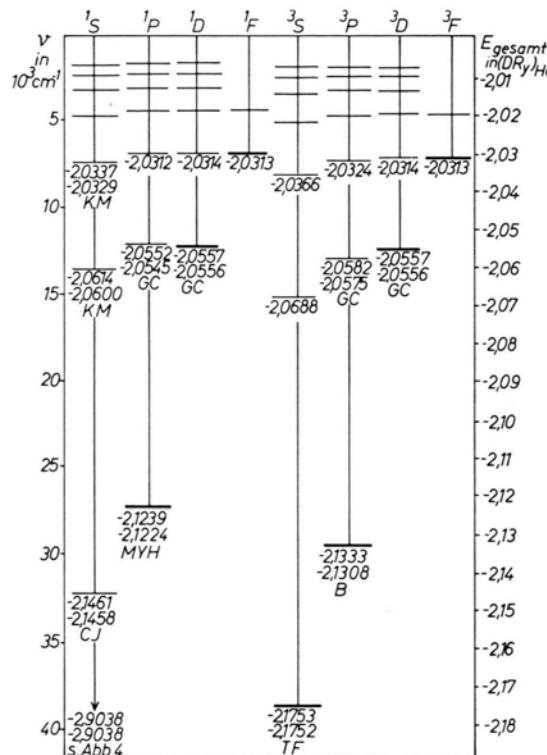


Abb. 5. Gemessene Werte (obere Zahlen) und berechnete Werte (untere Zahlen) für die Terme des Heliumatoms. GC = GOLDBERG, CLOGSTON<sup>19</sup>; B = BREIT<sup>14</sup>; TF = TRAUB, FOLEY<sup>10</sup>; E = ECKART<sup>12</sup>; MYH = MORSE, YOUNG, HAURWITZ<sup>18</sup>; CJ = COOLIDGE, JAMES<sup>15</sup>; KM = KOCKEL<sup>16</sup>, MAUERSBERGER<sup>17</sup>.

Für die  $1s2p$ -Zustände findet man mit dem Ansatz von ECKARDT<sup>12</sup>

$$\psi = r_1 e^{-p r_1} e^{-q r_2} \mathfrak{y}_1^m(\vartheta_1, \varphi_1) \mp r_2 e^{-p r_2} e^{-q r_1} \mathfrak{y}_1^m(\vartheta_2, \varphi_2)$$

die Werte  $E = -2,130\,69$  bei  $p = 0,544$ ,  $q = 1,991$  für den  $^3\text{P}$ -Zustand,

$E = -2,122\,39$  bei  $p = 0,482$ ,  $q = 2,003$  für den  $^1\text{P}$ -Zustand<sup>13</sup>.

### 3. Angeregte Zustände des Heliumatoms

Die Abb. 5 zeigt das Termschema des Heliumatoms. An einigen Termen ist die Energie des betreffenden Zustands angetragen (obere Zahlen experimentelle, untere Zahlen berechnete Werte). Die experimentellen Werte wurden nach der Beziehung

$$E = -2,000\,090 - \text{Ionisierungsenergie des Zustands}$$

berechnet. Versucht man zunächst, den tiefsten Zustand irgendeiner Termreihe zu berechnen, so ergibt sich, daß man dieselbe Methode benutzen kann wie bei der Berechnung des Grundzustands. Die Beziehung (1) gilt nämlich mit folgender Modifikation weiter

$$\bar{E} = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \geq E_{\text{tiefster Wert einer Termreihe}}, \quad (12)$$

wenn die zur Konkurrenz zugelassenen Funktionen  $\psi$  die Symmetrie- und Dreheigenschaften der betreffenden Termreihe haben.

Das heißt z. B. für den tiefsten Term der  $^1\text{P}$ -Reihe, daß  $\bar{E} \geq E_{1s2p} \text{ } ^1\text{P}$  bleibt, wenn die für die Bildung von  $\bar{E}$  benutzten Funktionen sämtlich P-Funktionen sind, also zur Drehimpulsquantenzahl 1 gehören, und außerdem gegen Elektronenvertauschung symmetrisch sind. Also lassen sich die in Abb. 5 fett gezeichneten Terme  $2p^1\text{P}$ ,  $3d^1\text{D}$ ,  $4f^1\text{F}$ ,  $2s^3\text{S}$ ,  $2p^3\text{P}$ ,  $3d^3\text{D}$ ,  $4f^3\text{F}$  nach dem Verfahren des vorigen Abschnitts berechnen. Für die unterstrichenen ist das durchgeführt worden.

Für den  $2s^3\text{S}$ -Zustand benutzten HYLLERAAS und UNDHEIM<sup>9</sup> den Ansatz

$$\psi = e^{-ks} [(1 + c_1 s + c_2 u + c_3 s u) \mathfrak{S} \sin \gamma t + (c_4 t + c_5 t u) \mathfrak{C} \cos \gamma t]$$

und TRAUB und FOLEY<sup>10</sup> erweiterten ihn um Terme  $c_6 u^2 + c_7 s u + c_8 s^2 + c_9 t^2$  in der ersten und  $c_{10} t u^2 + c_{11} s t$  in der zweiten runden Klammer. Die Ergebnisse sind  $-2,175\,203$  bzw.  $-2,175\,218$  ( $\text{DRy}_\text{He}$ ). Dabei sind hier und in den folgenden Angaben die Massenpolarisation, relativistische und LAMB-Verschiebung nicht berücksichtigt<sup>11</sup>. TYCKO, THOMAS und KING<sup>3</sup> erhielten nach dem auf S. 1091 geschilderten Verfahren  $\bar{E} = -2,174\,823$ .

<sup>9</sup> E. A. HYLLERAAS u. B. UNDHEIM, Z. Phys. **65**, 795 [1930].

<sup>10</sup> J. TRAUB u. H. M. FOLEY, Phys. Rev. **111**, 1098 [1958].

<sup>11</sup> Bei TRAUB und FOLEY<sup>10</sup> sind diese Korrekturen diskutiert.

<sup>12</sup> C. ECKART, Phys. Rev. **36**, 878 [1930].

<sup>13</sup> Diese Werte wurden neu berechnet.

Mit dem dreiparametrischen Ansatz  $\psi = \{r_1 e^{-p r_1} e^{-q r_2} \eta_1^m(\vartheta_1, \varphi_1) - r_2 e^{-p r_2} e^{-q r_1} \eta_1^m(\vartheta_2, \varphi_2)\} \{1 + c \cos \Theta\}$  [ $\Theta$  = Winkel zwischen den Verbindungslinien Kern-Elektron] erhielt BREIT<sup>14</sup> für den 1s 2p <sup>3</sup>P-Zustand folgenden Wert:

$$\bar{E} = -2,1308.$$

Für die angeregten Terme jeder Termreihe, also z. B. für die Terme

$$1s 2s ^1S, 1s 3s ^1S, \dots, 1s 3p ^1P, 1s 4p ^1P, \dots$$

hat man ein neues Verfahren zu benutzen. Man wählt eine Reihe von linear unabhängigen Funktionen  $\psi_j$  ( $j=1$  bis  $n$ ), die die Eigenschaften der Zustände der betreffenden Termreihe haben, und setzt

$$\psi = \sum_1^n c_j \psi_j.$$

Variiert man hier nach den linear auftretenden Parametern, so führt das auf die Determinantengleichung

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E N_{11} & H_{12} - E N_{12} & \dots & H_{1n} - E N_{1n} \\ H_{21} - E N_{21} & H_{22} - E N_{22} & \dots & H_{2n} - E N_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - E N_{n1} & H_{n2} - E N_{n2} & \dots & H_{nn} - E N_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (13)$$

mit  $H_{ik} = \int \psi_i^* H \psi_k d\tau$ ,  
 $N_{ik} = \int \psi_i^* \psi_k d\tau$ .

Löst man diese Gleichung sukzessive, so erhält man

Nach diesem Verfahren berechneten HYLLERAAS und UNDHEIM<sup>9</sup> mit dem Ansatz

$$\psi = e^{-k s} [(1 + c_1 s + c_2 u + c_3 s u) \mathfrak{C} \cos \gamma t + (c_4 t + c_5 t u) \mathfrak{S} \sin \gamma t]$$

für den 1s 2s <sup>1</sup>S-Term den Wert  $\bar{E} = -2,14490$ . Mit dem 12-parametrischen Ansatz

$$\psi = e^{-2 k r_1} [e^{-0,55 k r_1} (1 + c_1 r_1 + c_2 r_2 + c_3 r_1 r_2 + c_4 r_1^2 + c_5 r_{12} + c_6 r_1 r_{12} + c_7 r_2 r_{12}) + e^{-k r_1} (c_8 + c_9 r_1 + c_{10} r_2 + c_{11} r_{12})] + (1 \text{ und } 2 \text{ vertauscht})$$

fanden COOLIDGE und JAMES<sup>15</sup> den viel besseren Wert  $\bar{E} = -2,14580$ . KOCKEL<sup>16</sup> und MAUERSBERGER<sup>17</sup> wählten für die <sup>1</sup>S-Terme den Ansatz

$$\psi = e^{-k(r_1+r_2)} + a e^{-k(r_1+r_2)} r_{12} + \sum_n c_n \left\{ \psi_{1s}^{(2)}(r_1) \psi_{ns}^{(1)}(r_2) + \psi_{ns}^{(1)}(r_1) \psi_{1s}^{(2)}(r_2) \right\}, \quad (14)$$

wobei die Funktion  $\psi_{1s}^{(2)}$  die Eigenfunktion des He<sup>+</sup>-Grundzustands und die Funktionen  $\psi_{ns}^{(1)}$  Eigenfunktionen des H-Atoms (nicht des He-Ions) sind. In der Summe über  $n$  wurde also von der anschaulichen Vorstellung Gebrauch gemacht, daß sich in angeregten Zuständen das innere Elektron näherungsweise in einem COULOMB-Feld der Ladung 2, das äußere nähe-

zunächst bei  $n=1$  den Wert  $E^{(1)} = H_{11}/N_{11}$ , dann bei  $n=2$  zwei Werte  $E_1^{(2)}$  und  $E_2^{(2)}$ , danach  $E_1^{(3)}$ ,  $E_2^{(3)}$  und  $E_3^{(3)}$  usw. Die untere Indizierung sei dabei so gewählt, daß  $E_1^{(j)} \leq E_2^{(j)} \leq E_3^{(j)} \dots$  ist. Diese Energiewerte wenden dann von oben her auf die exakten Energiewerte der betreffenden Termreihe zu gemäß Abb. 6, d. h. es gilt

$$E_j^{(j)} \geqq E_j^{(j+1)} \geqq E_j^{(j+2)} \geqq E_j^{(j+3)} \geqq \dots \geqq E_{j,\exp}.$$

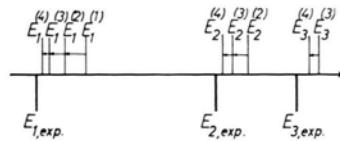


Abb. 6. Verhalten der Lösungen der Gl. (13). Vgl. Text.

Von HYLLERAAS und UNDHEIM<sup>9</sup> wurde das unter Benutzung von Eigenschaften quadratischer Formen gezeigt; der Beweis ist aber auch direkt möglich. Verwendet man nun genügend viel und möglichst geschickt gewählte Funktionen  $\psi_j$ , so darf man nach Abb. 6 hoffen, in der 1., 2., 3., ... Wurzel der Gl. (13) gute Näherungswerte für den 1., 2., 3., ... Energiewert der betreffenden Termreihe zu erhalten.

rungsweise in einem Feld der Ladung 1 befindet.  $k$  wurde gleich dem Wert 1,85 gesetzt, für den die beiden ersten Summanden in (14) den besten Wert für die Energie des He-Grundzustands liefern. Das Ergebnis zeigt Tab. 1.

Einige weitere Terme sind nach dem Verfahren von MORSE, YOUNG und HAURWITZ<sup>18</sup>, das in Abschnitt 5 besprochen werden wird, von diesen Autoren selbst und

<sup>14</sup> G. BREIT, Phys. Rev. **36**, 383 [1930].

<sup>15</sup> A. S. COOLIDGE u. H. M. JAMES, Phys. Rev. **49**, 676 [1936].

<sup>16</sup> B. KOCKEL, Ann. Phys., Lpz. (6) **20**, 53 [1957].

<sup>17</sup> J. MAUERSBERGER, Diplomarbeit, Leipzig 1958.

<sup>18</sup> P. M. MORSE, L. A. YOUNG u. E. S. HAURWITZ, Phys. Rev. **48**,

948 [1935].

Term	1s1s <sup>1</sup> S	1s2s <sup>1</sup> S	1s3s <sup>1</sup> S	1s4s <sup>1</sup> S	
(14) mit $n = 1$ bis 3	- 2,8951	- 2,1430	- 2,0598	-	(DRy) <sub>He</sub>
(14) „ „ $n = 1$ „ 4 experimentell	- 2,8951 - 2,9038	- 2,1432 - 2,1461	- 2,0600 - 2,0614	- 2,0329 - 2,0337	“ “

Tab. 1.

Autoren	(N <sub>1</sub> , N <sub>2</sub> , N <sub>3</sub> )	variiert	E(Li)	E(Li <sup>+</sup> )	Ionisierungs- energie DRy
ECKART <sup>22</sup>	$e^{-a(r_1+r_2)} \cdot e^{-b r_3}$	a, b	- 7,4014 <sup>21</sup>	- 7,2227	0,1787
GUILLEMIN, ZENER <sup>23</sup>	$e^{-a(r_1+r_2)} \cdot e^{-b r_3} (b r_3 - 1)$ nach SCHMIDT	a, b	- 7,3935 <sup>21</sup>	- 7,2227	0,1708
SLATER <sup>24</sup>	$e^{-a(r_1+r_2)} \cdot r_3 e^{-b r_3}$	a, b, c	- 7,4183	- 7,2227	0,1956
WILSON <sup>25</sup>	$e^{-a(r_1+r_2)} \{b r_3 e^{-c r_3} - e^{-d r_3}\}$	a, b, c, d	- 7,4192	- 7,2227	0,1965
KUN HUANG <sup>26</sup>	$e^{-a(r_1+r_2)} e^{-b r_2} \{1 + c r_{12} + d(r_1 - r_2)^2 + f r_3\}$	a, b, c, d, <sup>9</sup>	- 7,457	- 7,2780 <sup>21</sup>	0,179
MAJUMDAR, CHOWDHURY <sup>27</sup>	$e^{-a(r_1+r_2)} (1 + b r_{12}) r_3 e^{-c r_3}$ nach SCHMIDT	a, b, c	- 7,4597	- 7,2682	0,1915
SCHMIDT <sup>28</sup>	$e^{-a(r_1+r_2)} (1 + b r_{12}) e^{-c r_3} (d r_3 - 1)$	a, b, c, d	- 7,4628	- 7,2682	0,1946
JAMES, COOLIDGE <sup>29</sup>	Funktion mit 12 Parametern		- 7,4644	- 7,2682	0,1962
Experiment <sup>30</sup>	—	—	- 7,4761	- 7,2789	0,1972
		—	- 7,4785	- 7,2803	0,1982

Tab. 2.

von GOLDBERG und CLOGSTON<sup>19</sup> berechnet und in Abb. 5 mit eingetragen worden. Schließlich sei noch erwähnt, daß mit dem gleichen Rechenaufwand auch die Terme von Ionen mit zwei Elektronen (H<sup>-</sup>, Li<sup>+</sup>, Be<sup>++</sup> usw.) berechnet werden können und daß viele solche Berechnungen durchgeführt wurden.

unterscheiden sich dann in der Wahl der Ortsfunktion  $\psi(r_1, r_2, r_3)$  in (15) und seien einfach in Form von Tab. 2 zusammengestellt. Für Li ist die in der 2. Spalte stehende Funktion verwendet worden, für Li<sup>+</sup> das, was von dieser Funktion nach Streichen der von  $r_3$  abhängigen Terme übrig bleibt.

#### 4. Der Grundzustand des Lithiumatoms

Auch für den tiefsten Zustand des Lithiumatoms sind eine Reihe von Berechnungen mit Hilfe des Variationsverfahrens angestellt worden. Neue Gesichtspunkte gegenüber den Heliumberechnungen treten dabei nicht auf. Selbstverständlich ist wieder das PAULI-Prinzip zu berücksichtigen. Ein Ansatz  $\psi = e^{-k(r_1+r_2+r_3)}$  wäre also vollständig falsch<sup>20</sup>. Man muß

$$\psi = \sum_p (-1)^p \psi(r_1, r_2, r_3) \chi_-(1) \chi_+(2) \chi_+(3) \quad (15)$$

setzen, wobei die  $\chi$  Spinfunktionen sind und — mit den richtigen Vorzeichen — über die sechs Elektronenpermutationen zu summieren ist. Die einzelnen Ansätze

#### 5. Die Grundzustände aller Atome und Ionen von Helium bis Neon

Im Prinzip muß es möglich sein, mit Hilfe des Variationsverfahrens die tiefsten Zustände aller Termserien für alle Atome und Ionen des periodischen Systems zu berechnen. Da aber der Rechenaufwand mit steigender Elektronenzahl sehr stark anwächst, sind solche Rechnungen nur für die einfachsten Systeme, also ungefähr bis Neon, durchgeführt worden, und man hat sich dabei von den 4-Elektronen-Systemen an mit einfacher gewählten Zustandsfunktionen begnügt, als man für Helium und Lithium verwendet hat. Der Ansatz von MORSE, YOUNG und HAURWITZ<sup>18</sup> wählt

<sup>19</sup> L. GOLDBERG u. A. M. CLOGSTON, Phys. Rev. **56**, 696 [1939].

<sup>20</sup> Er führt auf  $E = -8,46$  DRy, also unter den experimentellen Wert. Dieses Ergebnis kann als Beleg dafür verwendet werden, daß das PAULI-Prinzip zusätzlich zur Wellenmechanik hinzutritt, also nicht in ihr enthalten ist.

<sup>21</sup> Wurde für diesen Bericht neu berechnet.

<sup>22</sup> C. ECKART, Phys. Rev. **36**, 878 [1930].

<sup>23</sup> V. GUILLEMIN u. C. ZENER, Z. Phys. **61**, 199 [1930].

<sup>24</sup> J. C. SLATER, Phys. Rev. **36**, 57 [1930].

<sup>25</sup> E. B. WILSON, J. Chem. Phys. **1**, 210 [1930].

<sup>26</sup> KUN HUANG, Phys. Rev. **70**, 197 [1946].

<sup>27</sup> S. D. MAJUMDAR u. D. C. CHOWDHURY, Z. Phys. **128**, 455 [1950].

<sup>28</sup> P. SCHMIDT, Promotionsschrift, Leipzig 1956.

<sup>29</sup> H. M. JAMES u. A. S. COOLIDGE, Phys. Rev. **49**, 688 [1936].

<sup>30</sup> Nach den Angaben im LANDOLT-BÖRNSTEIN, umgerechnet auf DRy des Li<sup>7</sup>-Kerns.

Atom	Grundzustand $L$	$S$	SLATER-Determinante für den Zustand $M_L = L, M_S = S$	$E_{\text{beob.}}$ (Ry)	$E_{\text{beob.}}$ (LANDOLT-BÖRNSTEIN)	Abweichung in %
He	0	0	$ 1s\chi_+ 1s\chi_- $	5,695	5,807	1,9
Li	0	$\frac{1}{2}$	$ 1s\chi_+ 1s\chi_- 2s\chi_+ $	14,838	14,957	0,8
Be	0	0	$ 1s\chi_+ 1s\chi_- 2s\chi_+ 2s\chi_- $	29,095	29,338	0,8
B	1	$\frac{1}{2}$	$(\text{Be}) 2p^{(1)}\chi_+ $	49,005	49,316	0,6
C	1	1	$(\text{Be}) 2p^{(1)}\chi_+ 2p^{(0)}\chi_+ $	75,257	75,715	0,6
N	0	$\frac{3}{2}$	$(\text{Be}) 2p^{(1)}\chi_+ 2p^{(0)}\chi_+ 2p^{(-1)}\chi_+ $	108,553	109,227	0,6
O	1	1	$(\text{Be}) 2p^{(1)}\chi_+ 2p^{(0)}\chi_+ 2p^{(-1)}\chi_+ 2p^{(1)}\chi_- $	149,101	150,226	0,7
F	1	$\frac{1}{2}$	$(\text{Be}) 2p^{(1)}\chi_+ 2p^{(0)}\chi_+ 2p^{(-1)}\chi_+ 2p^{(1)}\chi_- $	197,909	199,636	0,9
Ne	0	0	$(\text{Be}) 2p^{(1)}\chi_+ 2p^{(0)}\chi_+ 2p^{(-1)}\chi_+ 2p^{(1)}\chi_- 2p^{(0)}\chi_- $	255,654	—	—

Tab. 3.

zwei 1s-Funktionen  $N e^{-sr} \chi_+$  und  $N e^{-sr} \chi_-$

zwei 2s-Funktionen

$$N' \left( e^{-s'r} - \frac{(s+s'')^4}{3(s+s')^3} r e^{-s''r} \right) \chi_+ \text{ bzw. } \chi_- \quad (16)$$

sechs 2p-Funktionen

$$N'' r e^{-pr} \eta_1^m(\vartheta, \varphi) \chi_+ \text{ bzw. } \chi_- \text{ mit } m=1, 0, -1$$

( $N, N', N''$  = Normierungsfaktoren,  $\chi_+, \chi_-$  = Spinfunktionen) und bildet aus diesen Funktionen die SLATER-Determinante oder die Linearkombination von SLATER-Determinanten, die zu Zuständen bestimmter Quantenzahlen  $L$  und  $S$  für Bahndrehimpuls und Gesamtspin gehören. Von Bor an sind also vier variierbare Parameter ( $s, s', s'', p$ ) vorhanden. Nach diesem Verfahren haben MORSE, YOUNG und HAURWITZ<sup>18</sup> die tiefstegelegenen Zustände der 2- bis 5-Elektronensysteme berechnet. TUBIS<sup>31</sup> ergänzte die Rechnung für die 5- bis 10-Elektronensysteme<sup>32</sup>. DUNCANSON und COULSON<sup>33</sup> gaben für die neutralen Atome verbesserte Parameterwerte  $s$  bis  $p$  an, notierten aber keine berechneten Energiewerte. Tab. 3 gibt einen Teil der erhaltenen Resultate, nämlich die Energien der Grundzustände der neutralen Atome He bis Ne, wobei bis Be die Angaben von MORSE, YOUNG und HAURWITZ<sup>18</sup>, von B bis Ne die Ergebnisse von TUBIS eingetragen sind. Abb. 7 gibt die mit dem Ansatz (16) berechneten ersten, zweiten, dritten, ... Ionisierungsenergien wieder. Die durch gestrichelte Linien verbundenen offenen Kreise geben experimentelle, die Vollkreise theoretische Werte an. Stimmen theoretischer und experimenteller Wert innerhalb der Zeichengenauigkeit miteinander überein, so ist der Vollkreis gezeichnet. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung von Theorie und Experiment einigermaßen befriedigend. Systematische Abweichungen treten bei den 2- und 4-Elektronensystemen auf, also bei Abschluß einer s-Gruppe. Außerdem werden die ersten Ionisierungsenergien von Be bis F (in der Abb. rechts unten) schlecht wiedergegeben. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß diese Energien sich theoretisch als Differenzen großer Zahlen ergaben, z. B. beim Fluor  $E(F) - E(F^+) = -197,158 + 197,909 = 0,751$  Ry,

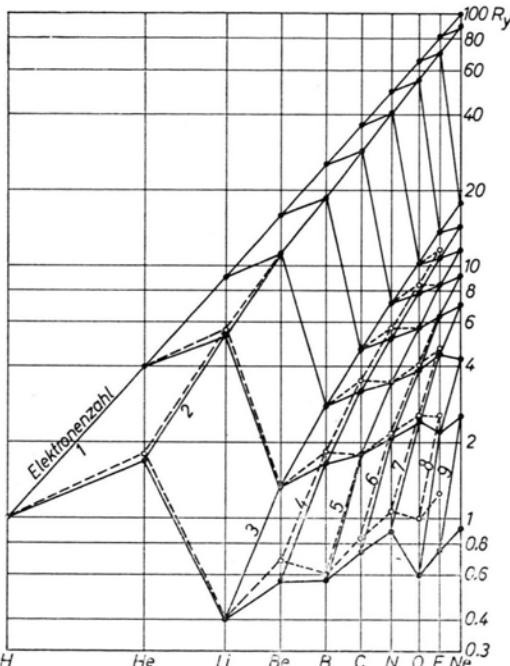


Abb. 7. Ionisierungsenergie der Atome und Ionen von Wasserstoff bis Neon. ○ experimentelle Werte, ● theoretische oder innerhalb der Zeichengenauigkeit zusammenfallende experimentelle und theoretische Werte.

während der experimentelle Wert (LANDOLT-BÖRNSTEIN) 1,281 Ry ist.

## 6. Das Wasserstoffmolekül

Auch für das nach dem Wasserstoffmolekülion  $H_2^+$  einfachste Molekül, das neutrale Wasserstoffmolekül  $H_2$ , sind in der letzten Zeit einige neue Berechnungen durch-

<sup>31</sup> A. TUBIS, Phys. Rev. **102**, 1049 [1956].

<sup>32</sup> 6-Elektronensysteme C bis Ne<sup>+++</sup> auch K. SALIÉ, Diplomarbeit, Leipzig 1958.

<sup>33</sup> W. E. DUNCANSON u. C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc., Edinburgh **62**, 37 [1943].

geführt worden, über die hier mit berichtet werden soll. Dazu ist zunächst zu bemerken, daß bei den Rechnungen am H<sub>2</sub>-Molekül üblicherweise der Treffpunkt von Theorie und Experiment anders gewählt wird als bei der Berechnung von Atomzuständen. Die experimentell gefundenen Terme des H<sub>2</sub> werden einer Analyse<sup>34</sup> unterworfen, die zu einer Kurve  $E(R)$  (in Abb. 9 mit „Experiment“ bezeichnet) führt; diese Kurve gibt die gesamte Energie des Moleküls als Funktion des Kernabstands an. Die Theorie versucht, diese Kurve zu berechnen, indem sie den Kernabstand  $R$  fest wählt und den zu dem gewählten  $R$  gehörigen energetisch günstigsten Elektronenzustand mit Hilfe des Variationsverfahrens bestimmt. Mit den Bezeichnungen in Abb. 8 heißt dann der HAMILTON-Operator in atomaren Einheiten (doppelten RYDBERG und BOHRschen Radien)

$$H = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}}$$

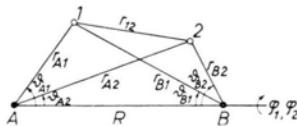


Abb. 8. Bezeichnungen für Berechnungen des Wasserstoff-Moleküls.

$$\begin{aligned} &= [1 + (12)] [1 + (AB)] \\ &\quad \cdot [e^{-k(r_{A1}+r_{B2})} \\ &\quad + \alpha_1 e^{-k(r_{A1}+r_{A2})} \\ &\quad + \alpha_2 e^{-k(r_{A1}+r_{B2})} r_{B2} \cos \vartheta_{B2} \\ &\quad + \alpha_3 e^{-k(r_{A1}+r_{B2})} r_{A1} r_{B2} \cos \vartheta_{A1} \cos \vartheta_{B2} \\ &\quad + \alpha_4 e^{-k(r_{A1}+r_{B2})} r_{A1} r_{B2} \sin \vartheta_{A1} \sin \vartheta_{B2} \cos(\varphi_1 - \varphi_2)] \end{aligned}$$

WANG<sup>36</sup>  
WEINBAUM<sup>37</sup>  
ROSEN<sup>38</sup>  
HIRSCHFELDER, LINNET<sup>39</sup>  
HIRSCHFELDER, LINNET<sup>39</sup>. (17)

Durch Variation der Konstanten  $k$  und  $\alpha$  entstehen die Kurven A bis D der Abb. 9, und zwar ist

$$\begin{aligned} \text{für A} \quad &\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = 0, \\ \text{für B} \quad &\alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = 0, \\ \text{für C} \quad &\alpha_3 = \alpha_4 = 0 \end{aligned}$$

gesetzt worden, während für D alle Konstanten  $k$  und  $\alpha_1$  bis  $\alpha_4$  variiert wurden. Das Ergebnis sieht auf den ersten Blick ganz befriedigend aus; denn man hat das Gefühl, daß bei Einbau von genügend viel weiteren Funktionen in (17) die theoretische Kurve „wohl“ in die experimentelle übergehen wird. Unerfreulich bleibt aber, daß der Abstand der Kurve D von der experimentellen Kurve immer noch groß ist und daß mit einer Funktion der zweiten Art bei ebenfalls fünf variierten Konstanten bei  $R=1,40$  der Energiewert  $-1,16645$  (in der Abb. ■) gefunden werden konnte.

Dieser Wert wurde von JAMES und COOLIDGE<sup>40</sup> berechnet, die mit einer Zustandsfunktion der zweiten Art arbeiteten. Sie setzten

$$\begin{aligned} \psi = & e^{-k(\xi_1 + \xi_2)} [1 + c_1(\xi_1 + \xi_2) + c_2 \eta_1 \eta_2 \\ & + c_3(\eta_1^2 + \eta_2^2) + c_4 r_{12} \\ & + \text{weitere Summanden (bis } c_{12})] \end{aligned} \quad (18)$$

<sup>34</sup> R. RYDBERG, Z. Phys. **73**, 376 [1932].

<sup>35</sup> B. KOCKEL, Z. Naturforsch. **11a**, 736 [1956].

<sup>36</sup> S. C. WANG, Phys. Rev. **31**, 579 [1928].

<sup>37</sup> S. WEINBAUM, J. Chem. Phys. **1**, 593 [1933].

<sup>38</sup> N. ROSEN, Phys. Rev. **38**, 2099 [1931].

Als Zustandsfunktionen  $\psi$  sind zwei Typen verwendet worden, einmal solche, die aus mit Abschirmkonstanten versehenen Wasserstoffatomfunktionen aufgebaut sind, und zweitens solche, die in elliptischen Koordinaten mit den Kernorten als Brennpunkten geschrieben sind. Eine Funktion der ersten Art ist die folgende<sup>35</sup>, bei deren einzelnen Summanden jeweils der erste Autor, der ihn mit verwendete, eingetragen ist. Zur Vereinfachung der Schreibweise werden die Operatoren (12)-Elektronenvertauschung, (AB)-Kernvertauschung eingeführt:

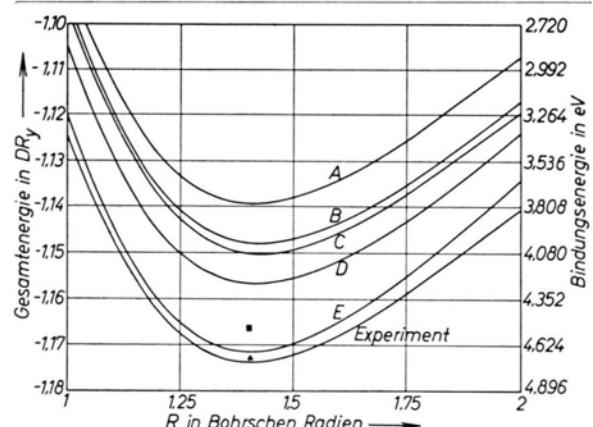


Abb. 9. Energie des Wasserstoff-Moleküls als Funktion des Kernabstands  $R$ .

mit  $\xi = (r_A + r_B)/R$ ,  $\eta = (r_A - r_B)/R$ , hielten allerdings  $R = 1,40$  fest, berechneten also nur einen Punkt der  $E(R)$ -Kurve. Ihre Ergebnisse bei fünf ( $k$  und  $c_1$  bis  $c_4$ ) und dreizehn variierten Konstanten sind als ■ und ▲ in Abb. 9 eingetragen. Es erschien deshalb interessant, die vorhandenen Berechnungen noch zu er-

<sup>39</sup> J. O. HIRSCHFELDER u. J. W. LINNET, J. Chem. Phys. **18**, 130 [1950].

<sup>40</sup> H. M. JAMES u. A. S. COOLIDGE, J. Chem. Phys. **1**, 825 [1933]; **3**, 129 [1935].

gänzen<sup>41</sup>, indem die fünfkonstantige Funktion (18) [erste Zeile von (18)] für den ganzen Bereich  $1 \leq R \leq 2$  variiert, also die  $E(R)$ -Kurve berechnet wurde. Das Ergebnis ist die Kurve E<sup>42</sup>, die der experimentellen Kurve wesentlich näher als die Kurve D liegt. Für den Bereich kleiner Abstände  $R$  erweisen sich also die Zustandsfunktionen der Art (18) als denen der Art

(17) eindeutig überlegen. Umgekehrt gilt für große Abstände  $R$  im Gebiet der v. d. WAALS-Kraft, daß die Funktionen (18) unbrauchbar werden, während (17) zu guter Übereinstimmung mit der Erfahrung führt.

<sup>41</sup> G. KUNTZE, Promotionsschrift, Leipzig 1959.

<sup>42</sup> Die Kurve geht nicht durch den Punkt ■, weil bei KUNTZE die Konstante  $k$  ausführlicher variiert wurde.

## BESPRECHUNGEN

**Statistical Theory of Irreversible Processes.** Oxford Library of the Physical Sciences. Von R. EISENCSCHITZ. Oxford University Press 1958. VIII, 84 S.; Preis geb. 8 s. 6 d.

Das Anliegen des Verfassers ist, die statistische Theorie der irreversiblen Prozesse von der Methode der Verteilungsfunktionen im  $\gamma$ -Raum her zu entwickeln und dabei die immer noch unvermeidlichen physikalischen Hypothesen von der mathematischen Problematik sauber zu trennen. Nach einer kurzen Behandlung der klassischen statistischen Theorie des Gleichgewichts werden die reduzierten Verteilungsfunktionen für 1, 2, 3 ... Teilchen eingeführt und aus der LIOUVILLESchen Gleichung Beziehungen für ihre grobkörnigen Mittelwerte hergeleitet. Als Beispiele werden die BOLTZMANNsche und die FOKKER-PLANCKsche Gleichung gegeben. Anschließend behandelt der Verfasser stationäre Nicht-Gleichgewichtsverteilungen und zeigt, wie sich die Viskosität und die Wärmeleitfähigkeit in einatomigen Gasen und Flüssigkeiten ermitteln lassen, wobei im Falle der Flüssigkeiten die Paarverteilungsfunktionen eine wesentliche Rolle spielen. Zwei weitere Kapitel befassen sich mit Theorie und Anwendungen der quantenmechanischen Erweiterung. Den Abschluß bilden kurze Ausführungen über BROWNSche Bewegung, stochastische Prozesse und über die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Die Darstellung ist lebendig und originell, hat aber mehr den Charakter eines Berichts als den einer Monographie. Vollen Gewinn wird man aus ihr nur ziehen können, wenn man sie durch Studium der angeführten Literatur ergänzt. Es ist schade, daß auf den Zusammenhang mit anderen Entwicklungen der statistischen Theorie der irreversiblen Prozesse, z. B. mit den Untersuchungen von PRIGOGINE und Mitarbeitern, VAN HOVE, VAN KAMPEN, BERGMANN und LEBOWITZ, nicht eingegangen worden ist.

J. MEIXNER, Aachen.

**The Physics of Rubber Elasticity.** Von L. R. G. TRELOAR. Oxford University Press 1958. 342 S. mit zahlreichen Abb.; Preis sh 40.—.

Nach einer Übersicht über die thermodynamischen Eigenschaften des Kautschuks wird die Elastizität von langkettenigen Molekülen und von Netzwerken solcher behandelt. Als Grundlage dienen Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen über die Gestalt von Ketten bei festem Winkel zwischen aufeinanderfolgenden Gliedern und freier bzw. behinderter Rotation. Im einzelnen wird

dann auf die Elastizität molekularer Netzwerke und die Theorie der großen Deformationen, auf Quellung, Vernetzung, photoelastische Eigenschaften von Kautschuk, Kristallisation im gestreckten und ungestreckten Kautschuk, Kristallisation und mechanische Eigenschaften, dynamische Eigenschaften einschließlich Relaxation und Fließen eingegangen. Die Ausführungen werden durch zahlreiche Figuren, die sich zu einem beträchtlichen Teil auf wohl ausgewählte experimentelle Daten beziehen, ergänzt. Die Darstellung ist ausführlich, beschränkt sich allerdings bei komplizierteren theoretischen Überlegungen auf die Wiedergabe der Ergebnisse. Ein reichhaltiges Literaturverzeichnis erleichtert die Vertiefung in den betrachteten Problemkreis. Der Leser wird den hier gebotenen Zugang zum Studium der Kautschukelastizität sicher zu schätzen wissen.

J. MEIXNER, Aachen.

**Nuclear Reactions.** Vol. I. Von P. M. ENDT und M. DEMEUR. Verlag North-Holland Publ. Company, Amsterdam 1959. XII, 502 S. mit mehreren Abb.; Preis geb. hfl. 43.—.

Dies ist der erste Band eines zweibändigen Werkes über Kernreaktionen. Daß heute für ein solches Unternehmen ein Bedürfnis vorliegt, zeugt wieder einmal von dem gewaltigen Zuwachs an Erfahrung in den letzten Jahren und der wohl unausweichlichen Tendenz zur Spezialisierung.

Elf Autoren geben Beiträge zu den experimentellen und theoretischen Aspekten des Problemkreises und einiger Randgebiete. Man kann nicht sagen, daß das gewaltige Material theoretisch so verarbeitet ist, daß ein einheitliches Ordnungsprinzip vorhanden wäre. Das liegt natürlich an den Schwierigkeiten des Vielteilchenproblems. Die Reihe der Beiträge beginnt mit einer Untersuchung dieses Problems (durch R. J. EDEN). Das Schalenmodell und das optische Modell lassen sich verständlich machen, auch die bei hochenergetischen Kernreaktionen auftretenden großen Impulse der Nukleonen. Viele Fragen bleiben jedoch noch unbeantwortet. Im zweiten Artikel (von J. P. ELLIOT) wird das Schalenmodell behandelt. Dabei werden besonders seine Verfeinerungen über das eigentliche Einteilchenmodell hinaus diskutiert. Dann folgt ein Bericht (von J. H. FREMLIN) über die Reaktion mit schweren Ionen; hierüber ist bisher wohl noch nie ein zusammenfassender Artikel erschienen. Wir zählen noch auf: Winkelkorrelationsmessungen und Polarisationsmessungen (von L. J. B. GOLDFARB) mit einer Zusammenstellung der einschlägigen, für die