

man hat nämlich<sup>35</sup>

$$L_x(\omega) = -dE'(\omega)/d\omega. \quad (\text{A. 4})$$

Differenziert man Gl. (A. 2) nach der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  und beachtet Gl. (A. 4), so folgt

$$dE(\omega)/d\omega = \omega \cdot dL_x(\omega)/d\omega \quad (\text{A. 5})$$

als Beziehung zwischen der Energie (nicht der Pseudoenergie) und dem Drehimpuls. Diese Beziehung war zu erwarten für ein System, in dem Energie und Drehimpuls allein durch die Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  bestimmt sind; eine solche eindeutige Abhängigkeit von  $\omega$  hat man sicher dann, wenn die Zustände verschiedener Winkelgeschwindigkeit durch adiabatische Änderung der Winkelgeschwindigkeit auseinander hervorgehen<sup>36</sup>.

Gl. (A. 5) gilt auch bei klassischer Behandlung der Teilchenbewegung, allerdings nur, wenn eine glättende zeitliche Mittelung vorgenommen wird. Die Energie  $\varepsilon(\omega)$  der einzelnen Bahn im rotierenden Potential ist nicht zeitliche Mittelung vorgenommen wird. Die Energie  $\varepsilon(\omega)$  dem zeitlichen Mittelwert der in Gl. (A. 1) angegebenen Größe. Für die zeitlich geglättete Gesamtenergie gilt daher wiederum Gl. (A. 2). Andererseits folgt Gl. (A. 4) jetzt sofort aus Gl. (35).

<sup>35</sup> Auch bei wirbelfreier Strömung sind Energie und Drehimpuls durch die Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  eindeutig bestimmt; auch dort gilt daher Gl. (A. 5) (V. F. WEISSKOPF, a. a. O.).

## Anhang 2

### Kanonische Transformation auf das körperfeste System

Die kanonische Transformation Gl. (17) kann aus einer Erzeugenden

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'; t) = \mathbf{r} \cdot \Phi(t) \cdot \mathbf{p}' \quad (\text{A. 6})$$

$$\text{mittels} \quad \mathbf{p} = \partial f / \partial \mathbf{r}, \quad \mathbf{r}' = \partial f / \partial \mathbf{p}' \quad (\text{A. 7})$$

hergeleitet werden. Zur Bestätigung der zweiten Gl. (A. 7) muß man beachten, daß<sup>37</sup>

$$\mathbf{r} \cdot \Phi(t) = \Phi^{-1}(t) \cdot \mathbf{r} \quad (\text{A. 8})$$

ist. Die kanonische Transformation ist zeitabhängig; die HAMILTON-Funktion ist daher gemäß

$$h' = h + \partial f / \partial t \quad (\text{A. 9})$$

abzuändern. Nun folgt unter Verwendung der zweiten Gl. (18), der zweiten Gl. (17), sowie elementarer Vektoralgebra

$$\partial f / \partial t = \mathbf{r} \cdot \dot{\Phi}(t) \cdot \mathbf{p}' = \omega \mathbf{r} \cdot (\mathbf{r}_0 \times \mathbf{p}) = -\omega l_x. \quad (\text{A. 10})$$

Damit führt Gl. (A. 9) aber sofort auf Gl. (19), wenn man noch beachtet, daß  $l_x = l_x'$  ist.

<sup>37</sup>  $\Phi(t)$  erzeugt eine Drehung, wird also durch eine orthogonale Matrix dargestellt.

## Zum Polarisationspotential für Elektronen im Feld eines Atoms oder Atomrumpfes

Von HELMUT REEH

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München  
(Z. Naturforschg. 15 a, 377—397 [1960]; eingegangen am 11. Februar 1960)

The polarisation potential acting on an electron (or positron) in the field of an atom or ion is calculated. Neglecting the exchange between the core and valence electrons, the wave function  $\Phi$  of the core is written as  $\Phi = \Phi_0 + \chi$ , where  $\Phi_0$  is the unperturbed core wave function, and  $\chi$  corresponds to the perturbation of the core by the valence electron, and is required to be orthogonal to  $\Phi_0$ . Then eq. (7) gives the expression for the polarisation potential. The perturbation  $\chi$  of the core is calculated from a stationary perturbation theory of first order [eq. (11)] for hydrogen-like core orbits of principle quantum number 1 and 2; the corresponding polarisation potentials are calculated and are shown in Fig. 1, 2 and 3 (sec. 5). An approximation for many electron cores is given in sec. 6 and applied to helium- and neon-like core configurations (Fig. 4); simple analytical approximations of the polarisation potential are given for these cases. The results for  $\text{Si}^{4+}$  are discussed and compared with the results of other authors (sec. 7). The last section of the paper contains some critical remarks on the stationary approximation. It is shown that the influence of the "kinetic terms" enlarges the polarisation effects, contrary to the usual supposition. — An appendix contains a derivation of an expression for the polarisation potential acting on two valence electrons for large distances from the core.

Bei der Berechnung der Wellenfunktionen von Elektronen im Feld eines Atoms oder Ions möchte man die Wechselwirkung dieser Elektronen<sup>1</sup> mit der

Elektronenhülle des Atoms oder Ions<sup>2</sup> berücksichtigen. In vielen Fällen kann man voraussetzen, daß diese Wechselwirkung abgesehen vom Abschirmungs-

<sup>1</sup> Im folgenden sagen wir dazu Valenzelektronen, wollen dabei aber den Fall kontinuierlicher Zustände einschließen.

<sup>2</sup> Im folgenden sprechen wir von der Rumpfhülle und den Rumpfelektronen, wollen aber den Fall eines neutralen Atoms mit einschließen.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

anteil klein ist im Vergleich zur Bindungsenergie der Rumpfelektronen. Näherungsweise setzt sie sich dann additiv aus dem Abschirmungsanteil, einem Austauschanteil und einem Polarisationsanteil zusammen. Letzterem ist die vorliegende Arbeit gewidmet. Er läßt sich innerhalb gewisser Grenzen durch ein sog. Polarisationspotential beschreiben. Hierüber gibt es bereits eine ganze Reihe von Überlegungen und Ansätzen<sup>3-9</sup>.

Im folgenden wird nach der Herleitung eines allgemeinen Ausdruckes für das Polarisationspotential (Ziff. 1 bis 4) dieses für einige Einelektronenrumpfe berechnet (Ziff. 5). Danach wird eine Näherung des Polarisationspotentials für Rumpfe mit mehreren Elektronen betrachtet (Ziff. 6); der Verlauf des Polarisationspotentials für helium- und neonähnliche Atomrumpfe wird angegeben. In dem folgenden Abschnitt (Ziff. 7) werden die bisherigen Ergebnisse auf  $\text{Si}^{4+}$  angewendet. Den Abschluß (Ziff. 8) bildet eine Kritik der benutzten stationären Störungsrechnung. Im Anhang wird eine Näherung für den Fall zweier Valenzelektronen für große Abstände vom Atomrumpf hergeleitet.

### 1. Herleitung einer Formel für das Polarisationspotential

Wir betrachten ein Atom, bestehend aus einem Rumpf und einem oder mehreren Valenzelektronen. Mit  $\mathbf{r}_i$  soll der Ortsvektor von einem Rumpfelektron bezeichnet werden, mit  $\mathfrak{R}_k$  der von einem Valenzelektron in bezug auf den Atomkern. Der HAMILTON-Operator ist dann bei Vernachlässigung der Mitbewegung des Kernes und von relativistischen Effekten:

$$H = H_c(\mathbf{r}) + H_v(\mathfrak{R}) + W(\mathbf{r}, \mathfrak{R}),$$

$$W(\mathbf{r}, \mathfrak{R}) = \sum_{i, k} \frac{1}{|\mathfrak{R}_k - \mathbf{r}_i|}. \quad (1)$$

Dabei setzen sich die beiden ersten Teile aus be-

<sup>3</sup> H. A. BETHE, Handbuch der Physik, Bd. 24/1, Springer-Verlag, Berlin 1933. Quantenmechanik der Ein- und Zweielektronenprobleme § 15.

<sup>4</sup> L. BIERMANN, Z. Astrophys. **22**, 157 [1943].

<sup>5</sup> D. R. BATES, Proc. Roy. Soc., Lond. A **188**, 350 [1947].

<sup>6</sup> L. BIERMANN u. E. TREFFTZ, Z. Astrophys. **26**, 213 [1949] und **30**, 275 [1952].

<sup>7</sup> J. CALLAWAY, Phys. Rev. **106**, 868 [1957].

<sup>8</sup> A. DALGARNO u. J. T. LEWIS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **233**, 70 [1955], und Proc. Phys. Soc., Lond. A **69**, 57 [1956].

— A. DALGARNO u. A. L. STEWART, Proc. Roy. Soc., Lond. A **238**, 276 [1956]. — A. DALGARNO u. N. LYNN, Proc. Phys. Soc., Lond. A **70**, 223 [1957].

ziehungsweise den Koordinaten der Rumpfelektronen (symbolisiert durch  $\mathbf{r}$ ) und den Valenzelektronen (symbolisiert durch  $\mathfrak{R}$ ) allein zusammen, der dritte berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen Rumpf- und Valenzelektronen (wir benutzen atomare Einheiten,  $e = m_{\text{el}} = \hbar = 1$ ).

Für die Wellenfunktion der gesamten Atomhülle machen wir den Ansatz:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathfrak{R}) = \Phi(\mathbf{r}, \mathfrak{R}) \psi(\mathfrak{R}). \quad (2)$$

Dabei soll  $\Phi(\mathbf{r}, \mathfrak{R})$  den Atomrumpf beschreiben, und durch eine parametrische Abhängigkeit von den Koordinaten der Valenzelektronen der Beeinflussung des Rumpfes durch die Valenzelektronen Rechnung tragen<sup>3, 7</sup>;  $\psi(\mathfrak{R})$  soll die Valenzelektronen beschreiben, und dabei nicht von den Koordinaten der Rumpfelektronen abhängen. Dieser Zerlegung liegt die klassische Betrachtungsweise zugrunde, daß sich die Valenzelektronen im Vergleich zu den Elektronen des Rumpfes langsam bewegen.  $\Phi(\mathbf{r}, \mathfrak{R})$  soll antisymmetrisch bezüglich der Rumpfelektronenkoordinaten (einschließlich Spin) sein, im Falle mehrerer Valenzelektronen soll  $\psi(\mathfrak{R})$  antisymmetrisch in den Koordinaten der Valenzelektronen sein. Der Austausch zwischen Rumpf und Valenzelektronen soll hier bei der Berechnung der Polarisierung vernachlässigt werden. Austauschenergie und Polarisationsenergie sind beide klein im Vergleich zur Gesamtenergie (und etwa von gleicher Größenordnung): Die Korrektion der Polarisierung durch Austausch wird als Korrektion zweiter Ordnung vernachlässigt<sup>10</sup>.

Die Gesamtenergie und die Eigenfunktion der Atomhülle bestimmt man aus dem Eigenwertproblem

$$E \Phi \psi = (H_c + H_v + W) \Phi \psi \quad (3 \text{ a})$$

bzw. aus der Variationsaufgabe

$$E \cdot \langle \Phi \psi, \Phi \psi \rangle = \langle \Phi \psi, (H_c + H_v + W) \Phi \psi \rangle \quad (3 \text{ b})$$

(s. Anm. <sup>11</sup>),

<sup>9</sup> P. D. ROBINSON, Proc. Phys. Soc., Lond. A **71**, 828 [1958].

<sup>10</sup> Hier liegt auch eine Grenze der Beschreibung durch ein Polarisationspotential überhaupt: Die Berücksichtigung des PAULI-Prinzips zwischen Rumpf- und Valenzelektronen führt zu einer Abhängigkeit des Polarisationspotentials von dem Zustand des betrachteten Valenzelektrons und damit zur Grenze des hier verwendeten Begriffes des Polarisationspotentials.

<sup>11</sup> Es bedeutet  $\langle f, g \rangle = \int f g \, dq$ , wobei über alle  $f$  und  $g$  gemeinsamen, also vor und hinter dem Komma vorkommenden Koordinaten  $q$  zu integrieren ist.

$E \rightarrow$  Extremum.

Wir machen jetzt den Ansatz:

$$\Phi(r, \mathfrak{R}) = \Phi_0(r) + \chi(r, \mathfrak{R}) \quad (4)$$

mit der Wellenfunktion  $\Phi_0(r)$  des ungestörten Rumpfes:

$$H_c \Phi_0 = E_0 \Phi_0, \quad \langle \Phi_0, \Phi_0 \rangle = 1, \quad (5)$$

die wir als bekannt voraussetzen, und  $\chi(r, \mathfrak{R})$ , welches die Polarisation des Rumpfes durch das Valenzelektron berücksichtigen soll. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit können wir noch fordern, daß  $\chi(r, \mathfrak{R})$  orthogonal ist zu  $\Phi_0(r)$  (identisch in  $\mathfrak{R}$ ); dabei verzichten wir auf die Normierung von  $\Phi$ .

Wir setzen Gl. (4) in Gl. (3 a) ein, multiplizieren skalar von links mit  $\Phi_0 \psi$ . Unter Berücksichtigung der Orthogonalität von  $\Phi_0$  und  $\chi$  sowie der HERMITEZITÄT von  $H_c$  und  $H_v$  folgt dann:

$$(E - E_0) \langle \psi, \psi \rangle = \langle \psi, H_v \psi \rangle + \langle \psi, \langle \Phi_0, W \Phi_0 \rangle \psi \rangle + \langle \psi, \langle \Phi_0, W \chi \rangle \psi \rangle \quad (\text{s. Anm. } 12). \quad (6)$$

Aus dieser Gleichung ist  $\psi(\mathfrak{R})$  zu bestimmen, durch Variation, so daß  $E$  (oder  $E - E_0$ ) extremal wird. Das zweite Glied der rechten Seite berücksichtigt die Wechselwirkung der Valenzelektronen mit dem ungestörten Rumpf, während das dritte Glied die Wechselwirkung der Valenzelektronen mit der Störung der Rumpfelektronenwellenfunktion darstellt.

$$V_p(\mathfrak{R}) = \langle \Phi_0, W \chi \rangle \quad (7)$$

wird als Polarisationspotential bezeichnet.

Benutzt man bei der Herleitung der Bestimmungsgleichung für  $\psi$  die zu Gl. (3 a) komplex konjugierte Gleichung und multipliziert sie von rechts skalar mit  $\Phi_0 \psi$ , so erhält man in einem Gl. (6) entsprechenden Ausdruck für das Polarisationspotential an Stelle von Gl. (7) den dazu komplex konjugierten Wert. Daraus folgt, daß  $V_p$  reell ist; bezüglich  $\psi(\mathfrak{R})$  ist  $V_p$  also ein HERMITESCHER Operator.

<sup>12</sup> Die Bedeutung der Doppelklammer ist nach der obigen Definition für die einfache Klammer klar.

<sup>13</sup> H. HELLMANN, Einführung in die Quantenchemie, Verlag Franz Deuticke, Leipzig/Wien 1937.

<sup>14</sup> H. BUCKINGHAM, Proc. Roy. Soc., Lond. A **160**, 94 [1937].

<sup>15</sup> R. M. STERNHEIMER, Phys. Rev. **96**, 951 [1957].

<sup>16</sup> J. A. POPLE u. P. SCHOFIELD, Phil. Mag. **2**, 591 [1957].

<sup>17</sup> Wegen des Gültigkeitsbereiches dieser Formel (dieser ist kleiner als der für nur ein Valenzelektron) vgl. man die Herleitung im Anhang.

<sup>18</sup> A. S. DOUGLAS, Proc. Cambridge Phil. Soc. **52**, 687 [1956].

<sup>19</sup> D. R. HARTREE, The Calculation of Atomic Structures, Verlag John Wiley & Sons, New York 1957, S. 162.

Nimmt man  $V_p(\mathfrak{R})$  als bekannt an [wenn man z. B.  $\chi(r, \mathfrak{R})$  kennt], so führt Gl. (6) also zu einer SCHRÖDINGER-Gleichung für die Wellenfunktion  $\psi(\mathfrak{R})$  der Valenzelektronen mit  $V_p$  als zusätzlichem Potential.

## 2. Asymptotischer Verlauf für große Abstände

Für große  $R = |\mathfrak{R}|$  hat  $V_p$  für den Fall eines Valenzelektrons bekanntlich die Gestalt:

$$V_p(R) = -\frac{1}{2} \alpha \frac{1}{R^4}$$

(Dipolnäherung), wobei  $\alpha$  die sog. Polarisierbarkeit des Atomrumpfes ist (bezüglich der Berechnungsmethoden für  $\alpha$  cf. <sup>13-16</sup>).

Für zwei Valenzelektronen gilt für großes  $R_1, R_2$  (in Dipolnäherung):

$$V_p(\mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2) = -\left(\frac{1}{R_1^4} + \frac{1}{R_2^4} + 2 \frac{\cos \eta}{R_1^2 \cdot R_2^2}\right) \cdot \frac{\alpha}{2} \quad (\text{s. Anm. } 17),$$

wenn  $\eta$  der Winkel zwischen  $\mathfrak{R}_1$  und  $\mathfrak{R}_2$  ist.

## 3. Bemerkungen über andere Arbeiten

Über den Verlauf des Polarisationspotentials für mittlere und kleinere Abstände eines Valenzelektrons vom Atomkern (d. h. für Abstände von der Größe der Rumpfausdehnung) existieren eine ganze Reihe von Arbeiten <sup>3, 4, 6-8</sup>. Jedoch ist der Verlauf für kleinere  $R$  von der verwendeten Näherung und Betrachtungsweise abhängig; auch herrscht keine Einigkeit darüber, ob für kleine  $R$  das Polarisationspotential zu einer anziehenden oder abstoßenden Kraft führt <sup>18-20</sup>.

## 4. Bestimmung der Rumpfstörung

Um nach Gl. (7) das Polarisationspotential berechnen zu können, müssen wir zunächst die Störung  $\chi$  der Rumpfwellenfunktion berechnen. Dieses

<sup>20</sup> Anmerkung: Die von HARTREE in dem angegebenen Buch geäußerte Meinung, daß für klassische Atommodelle das Polarisationspotential mit abnehmendem  $R$  schneller als  $-\frac{1}{2} \alpha \cdot 1/R^4$  abnehmen sollte, ist nicht für alle Modelle richtig: Für eine Art THOMSONSCHES Atommodell, das aus einem positiven Kern im Zentrum einer elastisch an diesen gebundenen homogen negativ geladenen starren Kugel besteht, erhält man für  $V_p$  einen Verlauf, der qualitativ dem gleicht, den in Abb. 1 die Kurve mit  $s=1$  zeigt, der schon außerhalb der Elektronenhülle weniger schnell als der (für große  $R$  asymptotische) Verlauf  $-\frac{1}{2} \alpha \cdot 1/R^4$  abnimmt.

geschieht für große  $|\mathfrak{R}|$  unter der klassischen Vorstellung, daß sich die Valenzelektronen langsam im Vergleich zu den Rumpfelektronen bewegen, so daß man sie als punktförmige Ladungen an den Orten  $\mathfrak{R}$  betrachten kann. Dann wird die SCHRÖDINGER-Gleichung des Rumpfes<sup>3</sup>:

$$(H_c + W)(\Phi_0 + \chi) = E'(\Phi_0 + \chi), \quad (8)$$

$$\langle \Phi_0, \chi \rangle = 0 \quad (\text{s. o.}), \quad (9)$$

woraus  $\chi$  zu bestimmen ist; dabei hängt die ganze Gleichung (also auch  $E'$ ) parametrisch von  $\mathfrak{R}$  ab.

Zunächst sieht man sofort folgendes: Durch skalare Multiplikation von Gl. (8) von links mit  $\Phi_0$  folgt auf Grund der Orthogonalität (9)

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0, (H_c + W)(\Phi_0 + \chi) \rangle &= E', \\ E' &= E_0 + \langle \Phi_0, W \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0, W \chi \rangle \quad (10) \\ &= E_0 + V_A(\mathfrak{R}) + V_P(\mathfrak{R}); \end{aligned}$$

---


$$\begin{aligned} H_c \Phi_0 + W \Phi_0 + H_c \chi - V_A \Phi_0 &= E_0 \Phi_0 + E_0 \chi, \\ (H_c(\mathfrak{r}) - E_0) \chi(\mathfrak{R}, \mathfrak{r}) &= (\langle \Phi_0, W \Phi_0 \rangle - W) \Phi_0. \end{aligned} \quad (11)$$


---

Dieses ist eine inhomogene Differentialgleichung zur Bestimmung von  $\chi$ .

Gl. (8), die einer stationären Störungstheorie entspricht, ist zunächst nur gerechtfertigt für große  $|\mathfrak{R}|$ . Für kleinere  $|\mathfrak{R}|$  hat man auszugehen von der ursprünglichen Gl. (3 a). Hieraus wird mit Gl. (4)

$$(H_c + H_v + W)(\Phi_0 + \chi) \psi = E(\Phi_0 + \chi) \psi.$$

Nach geringer Umformung wird daraus

$$\begin{aligned} (\Phi_0 + \chi) H_v \psi + (H_c + W)(\Phi_0 + \chi) \psi \\ + (H_v \chi - \chi H_v) \psi = E(\Phi_0 + \chi) \psi. \end{aligned}$$

Andererseits erhält man aus Gl. (6) nach Variation bezüglich  $\psi$

$$E \psi = E_0 \psi + (H_v + V_A + V_P) \psi.$$

Daher wird

$$\begin{aligned} (H_c + W)(\Phi_0 + \chi) \psi + (H_v \chi - \chi H_v) \psi \\ = (E_0 + V_A + V_P)(\Phi_0 + \chi) \psi. \end{aligned} \quad (12)$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von Gl. (8) durch den zweiten Term auf der linken Seite:

$$(H_v \chi - \chi H_v) \psi. \quad (13)$$

Die Berücksichtigung dieses Ausdruckes bei der

dabei ist  $V_A(\mathfrak{R})$  das Abschirmungspotential für die Valenzelektronen durch den Rumpf,  $V_P(\mathfrak{R})$  das Polarisationspotential. Man erhält also für Gl. (8)

$$(H_c + W - V_A(\mathfrak{R}) - V_P(\mathfrak{R}))(\Phi_0 + \chi) = E_0(\Phi_0 + \chi). \quad (8 \text{ a})$$

Die Bestimmung von  $\chi$  soll nun mit Hilfe einer Störungsrechnung geschehen. Das ungestörte System

$$H_c \Phi_0 = E_0 \Phi_0$$

setzen wir als bekannt voraus.  $W$ , die Wechselwirkung zwischen Rumpf- und Valenzelektronen, betrachten wir als Störung, die klein sein soll im Vergleich zu  $H_c$ . (Wenn wir ein Valenzelektron haben, ist diese Annahme z. B. nicht erfüllt für ein Wasserstoffatom mit der Kernladung  $Z=1$  für kleinere  $|\mathfrak{R}|$ , da  $W$  in diesem Fall von derselben Größe wie  $H_c$  ist.) Dann läßt sich Gl. (8 a) vereinfachen, indem nur Glieder bis zur ersten Ordnung in der Störung berücksichtigt werden:

Bestimmung von  $\chi$  hat zur Folge, daß  $\chi$  und damit  $V_P$  direkt von der Wellenfunktion  $\psi$  der Valenzelektronen abhängig wird; das bedeutet offenbar eine Grenze der Beschreibbarkeit der Korrelationswechselwirkung zwischen Rumpf und Hülle durch ein Potential überhaupt. Wir wollen im folgenden bei der Bestimmung von  $\chi$  den Ausdruck (13), der ja für große  $|\mathfrak{R}|$  sicher klein wird, zur Vereinfachung der Rechnung vernachlässigen. In Ziff. 8 werden wir noch einmal auf diese Vernachlässigung zurückkommen.

### 5. Berechnung von $\chi$ und $V_P$ für einige Einelektronenrumpfe und ein Valenzelektron

a) Wir betrachten vorerst den einfachsten Fall, nämlich einen Rumpf, der nur aus einem *1s-Elektron* besteht, und berechnen hierfür das Polarisationspotential für ein Valenzelektron. Es ist also

$$\begin{aligned} H_c &= -\frac{1}{2} \nabla^2 - Z/r, \quad \Phi_0 = \frac{2}{\sqrt{4\pi}} Z^{3/2} e^{-Zr}, \\ E_0 &= -\frac{1}{2} Z^2. \end{aligned}$$

Das  $\mathfrak{r}$ -Bezugssystem wählen wir so, daß die Polarisationsachse parallel zum Ortsvektor  $\mathfrak{R}$  des Valenzelektrons

ist; mit  $\vartheta$  bezeichnen wir den Winkel zwischen  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{R}$ . Dann wird aus Gl. (11)

$$(-\frac{1}{2}(\mathcal{A}_r + \mathcal{A}_\theta) - Z/r - E_0) \chi(r, R, \vartheta) = (\langle \Phi_0, W \Phi_0 \rangle - W) \Phi_0; \quad (14)$$

aus Symmetriegründen hängt  $\chi$  nicht vom Azimutwinkel ab, sondern neben  $r = |\mathbf{r}|$  und  $R = |\mathbf{R}|$  nur

von  $\vartheta$ . Wir zerlegen daher  $W$  und  $\chi$  nach LEGENDRE-Polynomen:

$$W = \sum_{s=0}^{\infty} W_s(r, R) \mathbf{P}_s(\cos \vartheta), \quad (15)$$

$$\chi = \sum_{s=0}^{\infty} X_s(r, R) \mathbf{P}_s(\cos \vartheta), \quad (16)$$

womit Gl. (14) übergeht in

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2} \frac{s(s+1)}{r^2} - \frac{Z}{r} - E_0 \right) X_s(r, R) = -W_s \Phi_0(r)$$

für  $s \neq 0$ , während man für  $s=0$  erhält:

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{Z}{r} - E_0 \right) X_0(r, R) = (\langle \Phi_0, W \Phi_0 \rangle - W_0) \Phi_0(r).$$

Nach Einführung von  $E_0 = -(1/2)Z^2$  läßt sich aus den beiden Gleichungen  $Z$  eliminieren; wir setzen  $Zr = \varrho$ ,  $ZR = P$  und  $\tilde{X}_s(\varrho, P) = X_s(r, R)$  und erhalten

$$\left( \frac{1}{\varrho} \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} \varrho - \frac{s(s+1)}{\varrho^2} + \frac{2}{\varrho} - 1 \right) \tilde{X}_s(\varrho, P) = \left\{ \frac{\varrho^s / P^{s+1}}{P^s / \varrho^{s+1}} \right\} C e^{-\varrho} \quad (17)$$

für  $s \neq 0$ , und für  $s=0$  ist

$$\left( \frac{1}{\varrho} \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} \varrho + \frac{2}{\varrho} - 1 \right) \tilde{X}_0(\varrho, P) = -(\gamma - W_0) C e^{-\varrho}, \quad (18)$$

dabei ist  $C = \frac{4}{V^4 \pi} \cdot Z^{1/2}$ ,  $\gamma = \frac{1}{Z} \langle \Phi_0, W \Phi_0 \rangle = \frac{1}{P} - e^{-2P} \left( 1 + \frac{1}{P} \right)$ ;

in der Klammer  $\{\dots\}$  ist jeweils der obere oder untere Ausdruck zu nehmen, je nachdem ob  $r$  kleiner als  $R$  ist, oder umgekehrt.

Beide Gleichungen lassen sich exakt lösen. Die Lösungen werden etwas kompliziert dadurch, daß für jede Differentialgleichung zwei Gebiete existieren, eines mit  $\varrho < P$ , das andere mit  $\varrho > P$ , so daß an der Grenze  $\varrho = P$  die Lösungen aneinandergepaßt werden müssen, derart, daß Funktionswert und erste Ableitung übereinstimmen. Im Falle  $s=0$  ist noch zu beachten, daß die Orthogonalitätsforderung (9) erfüllt wird. Zunächst scheint letztere Forderung

nicht mehr erfüllbar zu sein, weil nur zwei Konstanten zur Erfüllung der drei Bedingungen zur Verfügung stehen; es zeigt sich jedoch, daß für  $s=0$  die beiden Forderungen, daß Funktionswert und erste Ableitung an der Flickstelle übereinstimmen sollen, identisch sind.

a 1) Wir geben zuerst die Lösung für den Fall  $s \neq 0$  an. Das homogene Problem

$$\left( \frac{1}{\varrho} \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} \varrho - \frac{s(s+1)}{\varrho^2} - 1 + \frac{2}{\varrho} \right) h = 0$$

hat die beiden linear unabhängigen Lösungen

$$h_1 = e^{-\varrho} \sum_{\nu=0}^{s+1} a_\nu \varrho^{\nu-s-1}; \quad a_\nu = a_{\nu-1} \cdot 2 \frac{\nu-s-2}{\nu^2-2s\nu-\nu} \quad (a_0=1, a_{s+2}=0!)$$

$$\text{und} \quad h_2 = e^{+\varrho} \sum_{\nu=0}^{s+1} b_\nu \varrho^{\nu-s-1}; \quad b_\nu = -b_{\nu-1} \frac{2(\nu-s)}{\nu^2-2s\nu-\nu} \quad (b_0=1);$$

$h_1$  divergiert für  $\varrho \rightarrow 0$ , kann also allein im Gebiet  $\varrho < P$  nicht gebraucht werden. Dagegen ist  $h_1 - h_2$  regulär für  $\varrho \rightarrow 0$ , und zwar ist  $h_1 - h_2 \sim \varrho^s$  für  $\varrho \rightarrow 0$ .  $h_2$  divergiert für  $\varrho \rightarrow \infty$  exponentiell, in dem Gebiet  $\varrho > P$  können wir daher nur  $h_1$  gebrauchen.

Das inhomogene Problem (17) hat für  $\varrho < P$  die partikuläre Lösung (die für  $\varrho \rightarrow 0$  verschwindet):

$$y_1 = - \frac{\varrho^s}{P^{s+1}} C e^{-\varrho} \left( \frac{1}{2s} + \frac{1}{2(s+1)} \varrho \right) \quad (\varrho < P).$$

Für das Gebiet  $\varrho > P$  hat (17) als partikuläre Lösung (die für  $\varrho \rightarrow \infty$  integrabel verschwindet):

$$y_2 = \frac{P^s}{\varrho^{s+1}} C e^{-\varrho} \left( \frac{1}{2(s+1)} + \frac{1}{2s} \varrho \right) \quad (\varrho > P).$$

Aus  $y_1$ ,  $y_2$ ,  $h_1$  und  $h_2$  sind nun  $\tilde{X}_s(\varrho < P)$  und  $\tilde{X}_s(\varrho > P)$  so zusammen zu setzen, daß für  $\varrho = P$  gilt

$$\tilde{X}_s(\varrho < P) = \tilde{X}_s(\varrho > P), \quad \frac{\partial}{\partial \varrho} \tilde{X}_s(\varrho < P) = \frac{\partial}{\partial \varrho} \tilde{X}_s(\varrho > P).$$

Wegen der außerdem an die Wellenfunktion zu stellenden Stetigkeitsforderungen kommen die Ansätze in Frage:

$$\tilde{X}_s(\varrho < P) = y_1 + \alpha(h_1 - h_2), \quad \tilde{X}_s(\varrho > P) = y_2 + \beta h_1. \quad (19)$$

Aus den Anpassungsbedingungen erhält man

$$\begin{aligned} \alpha &= - \frac{\sum_{\nu=0}^{s+1} (\nu-s-1) a_\nu P^{\nu-s-2}}{\sum_{\nu=0}^{s+1} \sum_{\mu=0}^{s-1} a_\nu b_\mu (\nu-\mu-2P) P^{\nu+\mu-2s-3}} \frac{2s+1}{s(s+1)} \left( \frac{1}{P} + 1 \right) \frac{C}{2} e^{-2P} \\ &= \frac{C}{4} e^{-2P} \frac{2s+1}{s(s+1)} \frac{1}{a_{s+1} b_{s-1}} \left( \frac{1}{P} + 1 \right) \sum_{\nu=0}^{s+1} (\nu-s-1) a_\nu P^{\nu-s}, \\ \beta &= - \frac{e^{-P} \sum_{\nu=0}^{s+1} (\nu-s-1) a_\nu P^{\nu-s-2} - e^{+P} \sum_{\mu=0}^{s-1} (\nu-s-1+2P) b_\mu P^{\nu-s-2}}{\sum_{\nu=0}^{s+1} \sum_{\mu=0}^{s-1} (\nu-\mu-2P) a_\nu b_\mu P^{\nu+\mu-2s-3}} \frac{2s+1}{s(s+1)} \left( \frac{1}{P} + 1 \right) \frac{C}{2} e^{-P} \\ &= \alpha - \frac{C}{4} \frac{2s+1}{s(s+1)} \left( \frac{1}{P} + 1 \right) \frac{1}{a_{s+1} b_{s-1}} \sum_{\mu=0}^{s-1} (\mu-s-1+2P) b_\mu P^{\mu-s}. \end{aligned}$$

Speziell ist für

$$s=1: \quad \frac{\alpha}{C} = - \frac{3}{8} e^{-2P} \left( 1 + \frac{1}{P} \right)^2, \quad \frac{\beta}{C} = - \frac{3}{8} \left\{ e^{-2P} \left( \frac{1}{P} + 1 \right)^2 + 1 - \frac{1}{P^2} \right\};$$

$$s=2: \quad \frac{\alpha}{C} = - \frac{5}{4} e^{-2P} \left( \frac{1}{P} + 1 \right) \left( 1 + \frac{3}{P} + \frac{3}{P^2} \right),$$

$$\frac{\beta}{C} = - \frac{5}{4} \left( \frac{1}{P} + 1 \right) \left\{ e^{-2P} \left( 1 + \frac{3}{P} + \frac{3}{P^2} \right) - 1 + \frac{3}{P} - \frac{3}{P^2} \right\};$$

$$s=3: \quad \frac{\alpha}{C} = - \frac{5 \cdot 7 \cdot 45}{16} \left( 1 + \frac{1}{P} \right) e^{-2P} \left( \frac{1}{15} + \frac{2}{5} \frac{1}{P} + \frac{1}{P^2} + \frac{1}{P^3} \right),$$

$$\frac{\beta}{C} = - \frac{5 \cdot 7 \cdot 45}{16} \left( 1 + \frac{1}{P} \right) \left\{ e^{-2P} \left( \frac{1}{15} + \frac{2}{5} \frac{1}{P} + \frac{1}{P^2} + \frac{1}{P^3} \right) + \frac{1}{15} - \frac{2}{5} \frac{1}{P} + \frac{1}{P^2} - \frac{1}{P^3} \right\}.$$

Das asymptotische Verhalten für  $P \rightarrow 0$  ist

$$\alpha \simeq - \frac{C}{4} \frac{2s+1}{s} \frac{1}{a_{s+1} b_{s-1}} \frac{1}{P^{s+1}} + \text{const} \frac{1}{P^{s-1}} + \dots, \quad \beta \simeq \text{const} \cdot P^s + \dots.$$

a 2) Für  $s=0$  hat man das homogene Problem  $\left( \frac{1}{\varrho} \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} \varrho + \frac{2}{\varrho} - 1 \right) h = 0$

mit den Lösungen

$$h_1 = C e^{-\varrho},$$

$$h_2 = -C \frac{e^{-\varrho}}{\varrho} + 2C e^{-\varrho} \bar{\text{Ei}}(2\varrho) \quad (\text{s. Anm. } 21).$$

( $h_2$  divergiert für  $\varrho \rightarrow 0$  und für  $\varrho \rightarrow \infty$ ).

Für das inhomogene Problem (18) findet man die partikulären Lösungen

$$y_1 = -C \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) \frac{1}{4} \left( 2\varrho + 2 \log \varrho - \frac{1}{\varrho} - 1 \right) e^{-\varrho}, \quad \text{für } \varrho < P$$

und

$$y_2 = \frac{C}{4} \left\{ \left( \frac{1}{\varrho} - 1 - 2 \log \varrho \right) - \gamma \left( \frac{1}{\varrho} + 1 - 2 \log \varrho - 2\varrho \right) \right\} e^{-\varrho}, \quad \text{für } \varrho > P.$$

$y_1$  divergiert für  $\varrho \rightarrow 0$  wie  $1/\varrho$ . Die Kombination  $y_1 + \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) \frac{1}{4} h_2$  ist aber stetig. Daher erhalten wir für  $\tilde{X}_0$  die Form

$$\tilde{X}_0(\varrho < P) = y_1 + \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) \frac{1}{4} h_2 + \alpha h_1 \quad \text{und} \quad \tilde{X}_0(\varrho > P) = y_2 + \beta h_1. \quad (20 \text{ a, b})$$

$\alpha$  und  $\beta$  sind zu bestimmen aus den Anschlußbedingungen

$$\tilde{X}_0(\varrho < P) = \tilde{X}_0(\varrho > P), \quad \frac{\partial}{\partial \varrho} \tilde{X}_0(\varrho < P) = \frac{\partial}{\partial \varrho} \tilde{X}_0(\varrho > P)$$

für  $\varrho = P$ , sowie aus der Orthogonalitätsbedingung (9), d. h. im vorliegenden Fall:  $\langle \Phi_0, X_0 \rangle = 0$ .

Dieses sind drei Gleichungen für die zwei Unbekannten  $\alpha$  und  $\beta$ . Durch einfaches Ausdifferenzieren läßt es sich zeigen, daß die beiden ersten Bedingungen identisch sind. Es ergeben sich dann für  $\alpha$  und  $\beta$  schließlich die Ausdrücke

$$\begin{aligned} \alpha &= - \left( 1 + \frac{1}{P} \right) e^{-2P} \left( \log 2 + c + \frac{1}{2} \log P \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{P} - 1 \right) \text{Ei}(-2P) + e^{-2P} \left( \frac{1}{4} \frac{1}{P} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} P \right), \\ \beta &= \left( 1 + \frac{1}{P} \right) \left[ e^{-2P} \left( \frac{1}{2} \bar{\text{Ei}}(2P) - \frac{1}{2} \log P - \log 2 - c \right) - \frac{1}{4} \right] \\ &\quad + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{P} - 1 \right) (\text{Ei}(-2P) - \log P) + e^{-2P} \left( \frac{1}{4} \frac{1}{P} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} P \right) \end{aligned} \quad (21)$$

(mit  $c = 0,577215665 \dots$ ). Für  $P \rightarrow 0$  erhält man

$$\alpha \simeq -1 + \frac{1}{4} \frac{1}{P} - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{P} - 1 \right) (\log 2 + c) + \frac{1}{2} P + \dots, \quad \beta \simeq -\frac{1}{4} + \frac{1}{3} (2 - \log 2 - c) P^2 + \dots \quad (22)$$

a 3) Berechnung von  $V_P$ . Aus Gl. (7) erhält man mit den Ausdrücken (15) und (16) für  $W$  und  $\chi$

$$V_P = \int \Phi_0 W \chi d^3 r = \sum_{s=0}^{\infty} V_P^{(s)}$$

mit

$$V_P^{(s)} = \frac{4\pi}{2s+1} \int_0^{\infty} \Phi_0(r) W_s(r, R) X_s(r, R) r^2 dr = \frac{8}{2s+1} \int_0^{\infty} e^{-\varrho} \frac{W_s}{Z} \frac{\tilde{X}_s(\varrho, P)}{C} \varrho^2 d\varrho. \quad (24)$$

Mit Hilfe der oben berechneten Formeln für  $\tilde{X}_s(\varrho, P)$  erhält man nach Ausführung der Integration und einigen Zwischenrechnungen (s. Anm. 22):

Für  $s = 1$ :

$$V_P^{(1)} = -\frac{9}{4} \frac{1}{P^4} \left\{ 1 - \frac{e^{-2P}}{3} \left( 1 + 2P + 6P^2 + \frac{20}{3}P^3 + \frac{4}{3}P^4 \right) - \frac{2}{3} e^{-4P} (1+P)^4 \right\} \quad (25)$$

<sup>21</sup>  $\bar{\text{Ei}}(x) = \text{Hauptwert} \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt$ ,  $\text{Ei}(-x) = - \int_x^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt$ ,

und  $\text{Ei}(-x) = c + \log x - \frac{x}{1 \cdot 1!} + \frac{x^2}{2 \cdot 2!} - \frac{x^3}{3 \cdot 3!} + \dots$  mit der EULER-MASCHERONISCHEN Konstante  $c = 0,577215665 \dots$

<sup>22</sup> s. BETHE I. c.

für  $x \rightarrow 0$  wird  $\bar{\text{Ei}}(x) = c + \log x$

$$+ \frac{x}{1 \cdot 1!} + \frac{x^2}{2 \cdot 2!} + \frac{x^3}{3 \cdot 3!} + \dots$$

mit dem asymptotischen Verlauf

$$V_{P^{(1)}} \simeq -\frac{9}{4} \frac{1}{P^4} \quad \text{für } P \rightarrow \infty \quad \text{und} \quad V_{P^{(1)}} \simeq -\frac{2}{3} P^2 \quad \text{für } P \rightarrow 0. \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \text{Für } s=2: \quad V_{P^{(2)}} = & -\frac{15}{2} \frac{1}{P^6} \left\{ 1 - 2 e^{-2P} \left( 1 + 2P + \frac{4}{3} P^2 + \frac{1}{3} P^3 + \frac{2}{9} P^4 \right. \right. \\ & + \frac{2}{9} P^5 + \frac{1}{18} P^6 - \frac{1}{9 \cdot 15} P^7 + \frac{1}{9 \cdot 15} P^8 - \frac{2}{9 \cdot 15} P^9 \Big) + \frac{8}{9 \cdot 15} (\text{Ei}(-2P) \cdot P^{10} \\ & \left. \left. + e^{-4P} \left( 1 + 4P + \frac{20}{3} P^2 + 6P^3 + \frac{28}{9} P^4 + \frac{8}{9} P^5 + \frac{1}{9} P^6 \right) \right) \right\} \end{aligned} \quad (27)$$

$$\text{mit dem asymptotischen Verhalten} \quad V_{P^{(2)}} \simeq -\frac{15}{2} \frac{1}{P^6} \quad \text{für } P \rightarrow \infty.$$

Für  $P \rightarrow 0$  wird  $V_{P^{(2)}}$  Null, und zwar schneller als  $P^2$ , d. h. von dritter oder höherer Potenz.

Für  $s=0$ :

$$\begin{aligned} V_{P^{(0)}} = & e^{-2P} \left\{ -\frac{2}{P^2} + \frac{1}{2} \frac{1}{P} + \frac{5}{2} + P + 2(\log 2 + c) \left( \frac{1}{P^2} + \frac{1}{P} \right) \right. \\ & + \text{Ei}(-2P) \left( 1 - \frac{1}{P^2} \right) + \log P \left( -2P + 1 + \frac{2}{P} + \frac{1}{P^2} \right) \\ & - \alpha \left( \frac{2}{P} + 4 + 4P \right) + \beta(2 + 4P) \Big\} + 2 \frac{\alpha}{P} + \left( 1 - \frac{1}{P} \right) \text{Ei}(-2P) \\ & \left. + e^{-4P} \left\{ \frac{2}{P^2} + \frac{7}{2} \frac{1}{P} + \frac{5}{2} + P - \bar{\text{Ei}}(2P) \left( \frac{1}{P^2} + \frac{3}{P} + 4 + 2P \right) + \left( \frac{1}{P^2} + \frac{2}{P} + 1 \right) \log P \right\} \right\} \end{aligned} \quad (28)$$

[ $\alpha$  und  $\beta$  aus den Gln. (21)].

Das asymptotische Verhalten kann man für  $P \rightarrow \infty$  direkt aus Gl. (24) ablesen. Dann vereinfacht sich diese nämlich:

$$\int_0^\infty e^{-\varrho} \left\{ \begin{array}{c} 1/P \\ 1/\varrho \end{array} \right\} \tilde{X}_s \varrho^2 d\varrho \simeq \frac{1}{P} \int_0^\infty e^{-\varrho} \tilde{X}_s \varrho^2 d\varrho + \text{exponentiell verschwindende Glieder.}$$

Das letzte Integral verschwindet aber wegen der Orthogonalität von  $\tilde{X}_s$  zu  $X_s$ . Also verschwindet  $V_{P^{(0)}}$  für große  $P$  exponentiell. Für kleine  $P$  erhält man aus Gl. (28) und aus den Gln. (22)

$$V_{P^{(0)}} \simeq -\frac{1}{2} + \text{const} \cdot P^2 + \dots$$

(Kein Glied proportional zu  $P$ !)

$V_{P^{(0)}}$  ist auch der einzige Term, der zu  $V_P$  für  $P \rightarrow 0$  überhaupt einen Beitrag liefert. Der Wert  $V_P(P=0) = -\frac{1}{2}$  lässt sich auch sofort aus Gl. (10) ablesen, wie auf Seite 392 in etwas allgemeinerem Zusammenhang gezeigt wird.

In Abb. 1 sind die Werte für  $V_{P^{(0)}}$ ,  $V_{P^{(1)}}$  und  $V_{P^{(2)}}$  graphisch aufgetragen. Für große  $P$  überwiegt der Dipolanteil ( $s=1$ ), für kleinere  $P$  der Unipolanteil ( $s=0$ ). Der Quadrupolanteil ( $s=2$ ) bewegt sich in der Größenordnung von 20% des Dipolbeitrags

(in Übereinstimmung mit Resultaten von CALLAWAY, l. c. <sup>7</sup>). Aus letzterem schließen wir, daß wir die höheren Multipole vernachlässigen können und sehen die Summe  $V_{P^{(0)}} + V_{P^{(1)}} + V_{P^{(2)}}$ , die ebenfalls in Abb. 1 dargestellt ist, als Näherung für das Polarisationspotential an.

b) Wir wenden uns jetzt einem Ein elektronenrumpf zu, dessen Elektron sich in einem Zustand mit der *Hauptquantenzahl* 2 befindet. Dabei müssen wir unterscheiden, ob es sich um einen *s-Zustand*, oder einen *p-Zustand* mit der magnetischen Quantenzahl  $m=0, \pm 1$  handelt. Diese vier Fälle führen, wie bei der Theorie des STARK-Effektes, auf zwei Rechnungen: Die *p-Zustände* mit  $m=\pm 1$  (*p<sub>z</sub>-Zustände*) unterscheiden sich nicht bezüglich der Polarisierung, sondern lassen sich durch dieselbe Rechnung behandeln. Der *s-Zustand* und der *p-Zustand* mit  $m=0$  (*p<sub>0</sub>-Zu-*

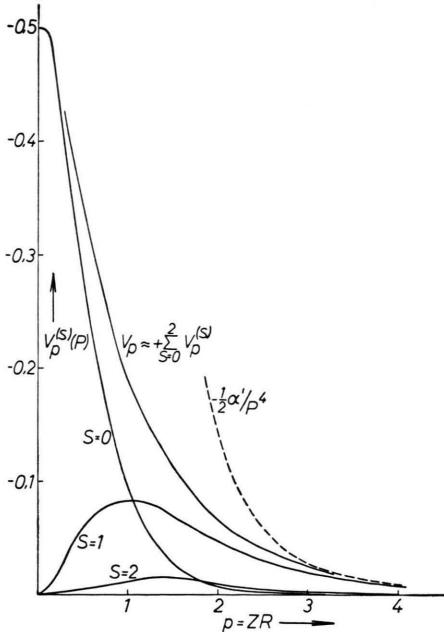


Abb. 1. Polarisationspotential für Einelektronenrumpf.  
Rumpf: 1s-Elektron.

stand) müssen gemischt werden, da das Matrixelement

$$\langle 2 \text{ s} | W | 2 \text{ p}\sigma \rangle$$

nicht verschwindet.

Wir betrachten zunächst den Fall der 2p-Zustände mit  $m = \pm 1$ . Die Wellenfunktion des Rumpfes hat jetzt also die Gestalt

$$\Phi_0 = \mathbf{R}_{2p} Y_{1m}, \quad (m = \pm 1) \quad (29)$$

( $\mathbf{R}_{2p}$  = Radialteil der Wasserstoffeigenfunktion zur Kernladung  $Z$ ;  $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$  = Kugelfunktion, auf die Kugelfläche normiert).

Da jetzt  $\Phi_0$  vom Azimutwinkel  $\varphi$  abhängt, machen wir für  $\chi$  jetzt an Stelle von Gl. (16) die Zerlegung

$$\chi = \sum_{k'} \sum_{|m'| < k'} X_{k'm'}(r, R) Y_{k'm'}(\vartheta, \varphi) \left( \frac{4\pi}{2k'+1} \right)^{1/2}. \quad (30)$$

[Dabei ist die Normierung so gewählt, daß der Anschluß an Gl. (16) erhalten bleibt, wo wir  $\chi$  nach LEGENDRE-Polynomen von  $\cos \vartheta$  entwickelten.] Hiermit wird aus Gl. (11)

$$\sum_{k' \geq |m'|} \left( -\frac{1}{2} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{k'(k'+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} - E_0 \right) X_{k'm'} Y_{k'm'} \left( \frac{4\pi}{2k'+1} \right)^{1/2} = (\langle \Phi_0, W \Phi_0 \rangle - W) \mathbf{R}_{2p} Y_{1m}.$$

Nach Multiplikation mit  $X_{km}$  und Integration über die Winkel erhält man unter Benutzung der Zerlegung (15) für  $W$ :

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{k(k+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} - E_0 \right) X_{km} = (\langle \Phi_0, W \Phi_0 \rangle - W_0) \mathbf{R}_{2p} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \delta_{k,1} \quad (31)$$

$$- \sum_{s=1}^{\infty} W_s \mathbf{R}_{2p} \sqrt{\frac{(2k+1)}{(2s+1)}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left\{ -\sqrt{\frac{k(k+1)}{(2k+1)(2k+3)}} \delta_{k+1,s} + \sqrt{\frac{k(k+1)}{(2k+1)(2k-1)}} \delta_{k-1,s} \right\}.$$

[Für  $m=0$  hat die rechte Seite von Gl. (31) eine andere Form, die wir für späteren Gebrauch angeben:

$$(\langle \Phi_0, W \Phi_0 \rangle - W_0) \mathbf{R}_{2p} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \delta_{k,1} \quad (32)$$

$$- \sum_{s=1}^{\infty} W_s \mathbf{R}_{2p} \sqrt{\frac{(2k+1)}{2s+1}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \sqrt{\frac{(k+1)^2}{(2k+1)(2k+3)}} \delta_{k+1,s} + \sqrt{\frac{k^2}{(2k+1)(2k-1)}} \delta_{k-1,s} \right\}.$$

Dabei ist u. U. noch zu beachten, daß  $\langle \Phi_0, W \Phi_0 \rangle$  in Quadrupolnäherung von  $m$  abhängt.]

Angesichts der Resultate für den 1s-Elektron-Rumpf und in Anbetracht dessen, daß die Rechnung ohnehin recht kompliziert wird, beschränken wir uns im folgenden auf die Terme, die von den Gliedern mit  $s=0$  und  $s=1$  in der Entwicklung (15) für  $W$  herrühren (Unipol- und Dipolnäherung). Dann wird

$$\langle \Phi_0, W \Phi_0 \rangle = Z \left( \frac{1}{P} - e^{-P} \left( \frac{1}{P} + \frac{3}{4} + \frac{1}{4} P + \frac{1}{24} P^2 \right) \right).$$

Zur Abkürzung schreiben wir dafür  $\langle \Phi_0, W \Phi_0 \rangle = Z \cdot \gamma$

$$\text{mit } \gamma = \frac{1}{P} \left\{ 1 - e^{-P} \left( 1 + \frac{3}{4} P + \frac{1}{4} P^2 + \frac{1}{24} P^3 \right) \right\}. \quad (33)$$

[Für spätere Zwecke bemerken wir:  $\gamma(P=0) = 1/4$ .]

Bei Beschränkung auf Unipol- und Dipolnäherung liefert Gl.(31) Lösungen für  $X_{km}$  ( $m = \pm 1$ ) mit  $k=1$  und  $k=2$ .

b 1) Bestimmung von  $X_{1,\pm 1}$ . Nach Einführung von  $Zr=\varrho$ ,  $ZR=P$ ,

$$\mathbf{R}_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} Z^{3/2} \varrho e^{-\varrho/2}, \quad E_0 = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{4} \quad \text{und} \quad \tilde{X}(\varrho, P) = X(r, R)$$

erhalten wir für  $k=1$  aus Gl. (31) mit  $D=Z^{1/2} \cdot 1/\sqrt{8\pi}$ :

$$\left( \frac{1}{\varrho} \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} \varrho - \frac{2}{\varrho^2} + \frac{2}{\varrho} - \frac{1}{4} \right) \tilde{X}_{1,\pm 1}(\varrho, P) = \left( \begin{cases} 1/P \\ 1/\varrho \end{cases} \right) D \varrho e^{-\varrho/2}. \quad (34)$$

Zwei Fundamentallösungen des homogenen Problems

$$\begin{aligned} \left( \frac{1}{\varrho} \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} \varrho - \frac{2}{\varrho^2} + \frac{2}{\varrho} - \frac{1}{4} \right) h = 0 \quad \text{sind} \quad h_1 = D \varrho e^{-\varrho/2}, \\ h_2 = -D e^{+\varrho/2} \left( \frac{1}{6} + \frac{1}{6} \frac{1}{\varrho} + \frac{1}{3} \frac{1}{\varrho^2} \right) + D \varrho e^{-\varrho/2} \frac{1}{6} \text{Ei}(\varrho). \end{aligned}$$

Das inhomogene Problem (34) hat die partikulären Lösungen

$$\text{für } \varrho < P: \quad y_1 = \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) D \varrho e^{-\varrho/2} \cdot 4 \cdot \left\{ \frac{2}{\varrho^3} + \frac{3}{\varrho^2} + \frac{3}{\varrho} - \log \varrho - \frac{\varrho}{4} \right\} \quad (35)$$

$$\text{und für } \varrho > P: \quad y_2 = D \varrho e^{-\varrho/2} \left\{ \gamma \varrho + (1-4\gamma) \left( \frac{2}{\varrho^3} + \frac{3}{\varrho^2} + \frac{3}{\varrho} - \log \varrho \right) \right\}. \quad (36)$$

Wegen der an die Wellenfunktion zu stellenden Stetigkeitsforderungen ergibt sich für  $\tilde{X}_{1,\pm 1}$  die Gestalt

$$\tilde{X}_{1,\pm 1}(\varrho < P) = y_1 + 4! \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) h_2 + \alpha h_1, \quad \tilde{X}_{1,\pm 1}(\varrho > P) = y_2 + \beta h_1. \quad (37)$$

Dabei sind  $\alpha$  und  $\beta$  wieder aus den Anschlußbedingungen

$$\tilde{X}_{1,\pm 1}(\varrho < P) = \tilde{X}_{1,\pm 1}(\varrho > P), \quad \frac{\partial}{\partial \varrho} \tilde{X}_{1,\pm 1}(\varrho < P) = \frac{\partial}{\partial \varrho} \tilde{X}_{1,\pm 1}(\varrho > P)$$

für  $\varrho = P$  zu bestimmen. Außerdem verlangt die Orthogonalitätsforderung (9)  $\langle \mathbf{R}_{2p}, X_{1,\pm 1} \rangle = 0$ . Durch Ausdifferenzieren läßt sich wieder zeigen, daß im vorliegenden Fall die beiden Anschlußbedingungen identisch sind. Für  $\alpha$  und  $\beta$  ergeben sich nach einigen Zwischenrechnungen die Bestimmungsgleichungen

$$\alpha - \beta = 1 - \frac{8}{P^4} - \frac{10}{P^3} - \frac{9}{P^2} + \frac{3}{P} - \left( 1 - \frac{4}{P} \right) \log P + 4 \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) \left\{ e^{\varrho} \left( \frac{1}{P} + \frac{1}{P^2} + \frac{2}{P^3} \right) - \bar{\text{Ei}}(P) \right\}, \quad (38 \text{ a})$$

$$\begin{aligned} -\alpha + (\alpha - \beta) k_4 = \frac{1}{P} \left\{ e^{-P} \left( 9 + 4P + \frac{5}{3}P^2 + \frac{17}{24}P^3 + \frac{7}{24}P^4 + \frac{1}{24}P^5 \right) + (\text{Ei}(-P) - k_4 \log P)(P-4) \right\} \\ - \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) \left\{ 9 - 4P - \frac{5}{6}P^2 - \frac{1}{6}P^3 + 4(k_4 \bar{\text{Ei}}(P) - \log P - 2c) \right\}, \end{aligned} \quad (38 \text{ b})$$

$$\text{wobei wir zur Abkürzung benutzen:} \quad k_n = k_n(P) = e^{-P} \left( 1 + P + \frac{P^2}{2!} + \dots + \frac{P^n}{n!} \right). \quad (39)$$

Für  $P \rightarrow 0$  wird  $\beta = -5/4$ . [Am bequemsten folgt dies aus der Orthogonalitätsbedingung, die sich für  $P=0$  reduziert auf  $\langle \mathbf{R}_{2p}, y_1 + \beta h_1 \rangle = 0$  mit  $y_2(P=0) = D \varrho^2/4 e^{-\varrho/2}$ , da  $\gamma = 1/4$ , s. o.]

b 2) Bestimmung von  $X_{2,\pm 1}$ . Für  $k=2$  wird Gl. (31)

$$\left( \frac{1}{\varrho} \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} \varrho - \frac{6}{\varrho^2} + \frac{2}{\varrho} - \frac{1}{4} \right) \tilde{X}_{2,\pm 1}(\varrho, P) = \begin{cases} \varrho/P^2 \\ P/\varrho^2 \end{cases} A \varrho e^{-\varrho/2} \quad (40)$$

mit  $A = Z^{1/2} \cdot 1/\sqrt{24\pi}$ . Das zugehörige homogene Problem hat die Lösungen

$$h_1 = A \left( \varrho + 4 + \frac{12}{\varrho} + \frac{24}{\varrho^2} + \frac{24}{\varrho^3} \right) e^{-\varrho/2}, \quad h_2 = A \frac{24}{\varrho^3} e^{+\varrho/2}.$$

( $h_1 - h_2$  ist stetig für  $\varrho \rightarrow 0$ .) Partikuläre Lösungen des inhomogenen Problems sind

$$y_1 = \frac{6!}{2} \frac{A}{P^2} \frac{1}{\varrho^3} e^{+\varrho/2} (1 - k_6) \quad \text{für } \varrho < P, \quad y_2 = 3! A P e^{-\varrho/2} \frac{1}{\varrho^3} \left( 1 + \varrho + \frac{\varrho^2}{2!} + \frac{\varrho^3}{3!} \right) \quad \text{für } \varrho > P.$$

Damit erhalten wir für  $\tilde{X}_{2, \pm 1}$

$$\tilde{X}_{2, \pm 1}(\varrho < P) = y_1 + \alpha(h_2 - h_1), \quad \tilde{X}_{2, \pm 1}(\varrho > P) = y_2 + \beta h_1. \quad (41)$$

Für  $\alpha$  und  $\beta$  erhält man aus den beiden Anschlußbedingungen

$$\alpha = -\frac{e^{-P} \left( \frac{360}{P^4} + \frac{360}{P^3} + \frac{144}{P^2} + \frac{30}{P} + 3 \right) - \frac{360}{P^4}}{24/P^2}, \quad \beta = \alpha - 3/2. \quad (42)$$

b 3) Für  $V_P$  erhalten wir nach Einsetzen von Gl. (15) und Gl. (30) unter Berücksichtigung von Gl. (29) bei Beschränkung auf Terme bis zur Dipolnäherung

$$V_P \approx V_P^{(0)} + V_P^{(1)} \quad (43)$$

$$\text{mit } V_P^{(0)} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle \mathbf{R}_{2p}, W_0 X_{1, \pm 1} \rangle, \quad V_P^{(1)} = \frac{\sqrt{4\pi}}{5} \langle \mathbf{R}_{2p}, W_1 X_{2, \pm 1} \rangle. \quad (44, 45)$$

Für  $V_P^{(0)}$  erhält man nach Einsetzen der Gln. (37)

$$\begin{aligned} V_P^{(0)} = & \alpha \frac{2}{P} (1 - k_4) + \beta \frac{1}{2} k_3 + \frac{2}{P} \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) \left\{ e^{-P} \left( 9 + 5P + \frac{5}{3}P^2 + \frac{1}{2}P^3 + \frac{5}{24}P^4 + \frac{1}{24}P^5 \right) \right. \\ & - 9 + 4P + \frac{5}{6}P^2 + \frac{1}{6}P^3 + 4k_4(\log P - \bar{Ei}(P)) + 4(\log P - Ei(-P) + 2c) \Big\} \\ & + (1 - 4\gamma) \left\{ e^{-P} \left( \frac{1}{3} + \frac{1}{6}P^2 \right) - \frac{1}{2}k_3 \log P + \frac{1}{2}Ei(-P) \right\} + \gamma \cdot 2k_4 \end{aligned}$$


---


$$V_P^{(1)} \simeq -\frac{1}{120}P^2 - \frac{1}{20}P^3 + \dots$$

$V_P^{(0)}$ ,  $V_P^{(1)}$  und deren Summe sind in Abb. 2 grafisch dargestellt.

c) Für die Behandlung der 2s- und 2p $\sigma$ -Zustände müssen wir aus dem oben erwähnten Grunde für  $\Phi_0$  den Ansatz machen

$$\Phi_0 = a \varphi_{2s} + b \varphi_{2p\sigma} \quad (48)$$

mit  $a^2 + b^2 = 1$  und  $\varphi_{2s} = \mathbf{R}_{2s} Y_{00}$ ,  $\varphi_{2p\sigma} = \mathbf{R}_{2p} Y_{10}$  ( $\mathbf{R}_{2s}$ ,  $\mathbf{R}_{2p}$  = Radialteile der Wasserstoffeigenfunktionen zur Kernladung  $Z$ ). Die Dgl. (11) zur Bestimmung der Rumpfstörung wird jetzt

$$(H_c - E_0) \chi = (Z \cdot \gamma - W)(a \varphi_{2s} + b \varphi_{2p\sigma}) \quad (49)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } \gamma = & \frac{1}{Z} \langle \Phi_0, W \Phi_0 \rangle \\ = & \frac{a^2}{P} \left[ 1 - e^{-P} \left( 1 + \frac{3}{4}P + \frac{1}{4}P^2 + \frac{1}{8}P^3 \right) \right] \\ & + \frac{b^2}{P} \left[ 1 - e^{-P} \left( 1 + \frac{3}{4}P + \frac{1}{4}P^2 + \frac{1}{24}P^3 \right) \right] \\ & - 6 \frac{ab}{P^2} \left[ 1 - e^{-P} \left( 1 + P + \frac{1}{2}P^2 \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{1}{6}P^3 + \frac{1}{24}P^4 \right) \right]. \end{aligned} \quad (50)$$

Hieraus wird mit  $E_0 = -Z^2/8$ , der Zerlegung

$$\chi = \sum_k X_k(r, R) Y_{k0} \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \quad (51)$$

für  $\chi$  und der Zerlegung (15) für  $W$  bei Beschränkung auf Unipol- und Dipolglieder der Störung  $W$ :

$$V_P^{(1)} \simeq -78/P^4.$$

Daraus folgt für den vorliegenden (2p,  $\pm 1$ )-Elektronrumpf eine Dipolpolarisierbarkeit von  $156Z^{-4}$  atomaren Einheiten in Übereinstimmung mit Rechnungen von ROBINSON<sup>9</sup>.

Im Grenzwert  $P \rightarrow 0$  verschwindet  $V_P^{(1)}$  (wie alle höheren Multipole), und zwar ist für  $P \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \left( -\frac{1}{2} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{k(k+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + \frac{Z^2}{8} \right) X_k(r, R) = & a \mathbf{R}_{2s} \left\{ (Z\gamma - W_0) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{k,0} - W_1 \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{k,1} \right\} \\ & + b \mathbf{R}_{2p} \left\{ (Z\gamma - W_0) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \delta_{k,1} - W_1 \left( \frac{2}{V^3} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{k,2} + \frac{1}{V^3} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{k,0} \right) \right\} \quad (52) \end{aligned}$$

[vgl. auch Gl. (32)], mit Beiträgen für  $k=0, 1, 2$ .

In der weiteren Rechnung benutzen wir wieder wie oben  $Zr = \varrho$ ,  $ZR = P$ ,  $\tilde{X}(\varrho, P) = X(r, R)$ .

c 1) Für  $k=2$  erhalten wir die Gleichung

$$\left( \frac{1}{\varrho} \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} \varrho + \frac{3}{\varrho^2} - \frac{2}{\varrho} + \frac{1}{4} \right) \tilde{X}_2(\varrho, P) = b \frac{2}{V^3} A \left\{ \frac{\varrho/P^2}{P/\varrho^2} \right\} \varrho e^{-\varrho/2}.$$

Sie stimmt – bis auf einen Faktor  $b \cdot 2/V^3$  – überein mit Gl. (40) zur Bestimmung von  $\tilde{X}_{2, \pm 1}$  (Abschnitt b 2). Daher ist

$$X_2 = \tilde{X}_{2, \pm 1} (2b/V^3) \quad (53)$$

mit  $X_{2, \pm 1}$  aus Gl. (41).

c 2) Für  $k=1$  hat Gl. (52) die Gestalt

$$\left( \frac{1}{\varrho} \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} \varrho - \frac{2}{\varrho^2} + \frac{2}{\varrho} - \frac{1}{4} \right) \tilde{X}_1(\varrho, P) = a D \left\{ \frac{\varrho/P^2}{P/\varrho^2} \right\} (2-\varrho) e^{-\varrho/2} + b D \left( \left\{ \frac{1/P}{1/\varrho} \right\} - \gamma \right) \varrho e^{-\varrho/2} \quad (54)$$

mit  $D = Z^{1/2}/\sqrt{8\pi}$ . Zwei linear unabhängige Lösungen des zugehörigen homogenen Problems sind

$$h_1 = D \varrho e^{-\varrho/2}, \quad h_2 = D \varrho e^{-\varrho/2} \left\{ -e^{+\varrho} \left( \frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho^2} + \frac{2}{\varrho^3} \right) + \text{Ei}(\varrho) \right\}.$$

Partikuläre Lösung des inhomogenen Problems ist für  $\varrho < P$

$$y_1 = D \varrho e^{-\varrho/2} \left\{ 4 \left[ \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) b - 3 \frac{a}{P^2} \right] \left( \frac{2}{\varrho^3} + \frac{3}{\varrho^2} + \frac{3}{\varrho} - \log \varrho - \frac{1}{4} \right) + \frac{a}{2} \frac{\varrho^2}{P^2} \right\}$$

und für  $\varrho > P$ :  $y_2 = D \varrho e^{-\varrho/2} \left\{ -a \frac{P}{\varrho} + b \gamma \varrho + b(1-4\gamma) \left( \frac{2}{\varrho^3} + \frac{3}{\varrho^2} + \frac{3}{\varrho} - \log \varrho \right) \right\}$ .

Daraus ergibt sich für  $\tilde{X}_1$  als allgemeine für  $\varrho \rightarrow 0$  stetige und integrierbare Lösung die Form:

$$\tilde{X}_1(\varrho < P) = y_1 + 4h_2 \left[ \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) b - 3 \frac{a}{P^2} \right] + \alpha h_1, \quad \tilde{X}_1(\varrho > P) = y_2 + \beta h_1. \quad (55)$$

Dabei sind  $\alpha, \beta, \alpha$  und  $b$  aus den Anschlußbedingungen und der Orthogonalitätsforderung zu bestimmen:

$$\tilde{X}_1(\varrho < P) = \tilde{X}_1(\varrho > P) \quad \text{für } \varrho = P, \quad (56 \text{ a})$$

$$\frac{\partial}{\partial \varrho} \tilde{X}_1(\varrho < P) = \frac{\partial}{\partial \varrho} \tilde{X}_1(\varrho > P) \quad \text{für } \varrho = P, \quad (56 \text{ b})$$

$$\int_0^\infty \tilde{X}_1 \mathbf{R}_{2p} \varrho^2 d\varrho = 0; \quad (56 \text{ c})$$

$$\text{außerdem soll gelten} \quad a^2 + b^2 = 1. \quad (56 \text{ d})$$

Aus Gl. (56 b) folgt unter Berücksichtigung von Gl. (56 a) und Gl. (56 d)

$$\begin{aligned} b^2 \left\{ \frac{24}{P^2} e^{+P} - \left( \frac{24}{P^2} + \frac{24}{P} + 12 + 4P + P^2 \right) \right\} \\ + \frac{1}{3} P^2 a b - \frac{1}{2} \left\{ \frac{24}{P^2} e^{+P} - \left( \frac{24}{P^2} + \frac{24}{P} \right. \right. \\ \left. \left. + 12 + 4P + P^2 \right) \right\} = 0. \quad (57) \end{aligned}$$

Für  $P \rightarrow \infty$  wird  $b^2 = 1/2$ , also  $b = \pm 1/\sqrt{2}$ ,

$a = 1/\sqrt{2}$  (das andere Vorzeichen von  $a$  liefert keinen weiteren Zustand); das ist ein aus der Theorie des STARK-Effektes bekanntes Resultat. Für  $P \rightarrow 0$  ist entweder  $a^2 = 1$ ,  $b^2 = 0$  oder  $a^2 = 0$ ,  $b^2 = 1$ , d. h. reiner 2s- oder reiner 2pσ-Fall, wie zu erwarten. Allgemein wird mit

$$G = \frac{\frac{1}{3} P^2}{\frac{24}{P^2} e^P - \left( \frac{24}{P^2} + \frac{24}{P} + 12 + 4P + P^2 \right)}$$

$$\text{und} \quad t_{1,2} = -G \pm \sqrt{G^2 + 1}, \quad a_{1,2} = \sqrt{\frac{1}{1 + (t_{1,2})^2}}, \quad b_{1,2} = a_{1,2} \cdot t_{1,2}. \quad (58)$$

Das sind zwei Lösungen für  $a$  und  $b$  (die beiden anderen Lösungen, bei denen nur das Vorzeichen sowohl von  $a$  als auch von  $b$  geändert ist, liefern die-

selben Zustände). Aus Gl. (58) erhält man für  $a$  und  $b$  in Abhängigkeit von  $P$  die Werte:

$P:$	0	1	2	3	4
$a_1 = -b_2$	1	0,9521	0,8649	0,8032	0,7658
$a_2 = b_1$	0	0,3058	0,5020	0,5958	0,6431

$P:$	5	6	8	10
$a_1 = -b_2$	0,7430	0,7288	0,7146	0,7094
$a_2 = b_1$	0,6693	0,6847	0,6996	0,7048

Aus den Gln. (56 a) und (56 c) ergeben sich weiter für  $\alpha$  und  $\beta$  die Bestimmungsgleichungen

$$\alpha - \beta = -\frac{3}{2} a + b \gamma P + b(1-4\gamma) \left( \frac{2}{P^3} + \frac{3}{P^2} + \frac{3}{P} - \log P \right) - 4 \left[ \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) b - 3 \frac{a}{P^2} \right] + \left\{ \left( \frac{2}{P^3} + \frac{3}{P^2} + \frac{3}{P} - \log P \right) - \frac{P}{4} - e^{+P} \left( \frac{1}{P} + \frac{1}{P^2} + \frac{2}{P^3} \right) + \text{Ei}(P) \right\}, \quad (59 \text{ a})$$

$$\begin{aligned} -\alpha + (\alpha - \beta) k_4 &= \left[ \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) b - 3 \frac{a}{P^2} \right] \left\{ e^{-P} \left( 9 + 5P + \frac{5}{3}P^2 + \frac{1}{3}P^3 + \frac{5}{24}P^4 + \frac{1}{24}P^5 \right) \right. \\ &\quad \left. - 9 + 4P + \frac{5}{6}P^2 + \frac{1}{6}P^3 + 4(\log P - \text{Ei}(-P) + 2c) + (4\log P - \text{Ei}(P)) k_4 \right\} \\ &\quad + a \left( \frac{15(1-k_6)}{P^2} - \frac{P k_3}{4} \right) + b \gamma 5 k_5 + b(1-4\gamma) \left\{ e^{-P} \left( -1 + \frac{5}{24}P^2 + \frac{1}{12}P^3 \right) + \text{Ei}(-P) - k_4 \log P \right\} \end{aligned} \quad (59 \text{ b})$$

mit  $\gamma$  aus Gl. (50). Für  $P \rightarrow 0$  wird  $\beta = \frac{5}{4}b$ ,  $\alpha = \text{const}/P^2$  für  $P \rightarrow \infty$  wird  $\alpha = -15a/P^2$ .

c 3) Aus Gl. (52) erhalten wir für  $k=0$

$$\left( \frac{1}{\varrho} \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} \varrho + \frac{2}{\varrho} - \frac{1}{4} \right) \tilde{X}_0(\varrho, P) = a D(2-\varrho) e^{-\varrho/2} \left\{ \left( \frac{1/P}{1/\varrho} \right) - \gamma \right\} + \frac{b D}{3} \varrho e^{-\varrho/2} \left\{ \frac{\varrho/P^2}{P/\varrho^2} \right\} \quad (60)$$

mit  $D = Z^{1/2}/\sqrt{8\pi}$ . Für das homogene Problem findet man die Lösungen

$$h_1 = D(2-\varrho) e^{-\varrho/2}, \quad h_2 = D(2-\varrho) e^{-\varrho/2} \left\{ \frac{1}{2} e^{+\varrho} \left( -\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{2-\varrho} \right) + \text{Ei}(\varrho) \right\},$$

für das inhomogene Problem die partikuläre Lösung

$$\begin{aligned} y_1 &= D(2-\varrho) e^{-\varrho/2} \left\{ 4 \left[ \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) a - 3 \frac{b}{P^2} \right] \left( \frac{1}{2} \frac{1}{\varrho} - \log \varrho \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2-\varrho} \left[ -14a \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) + \frac{134}{3} \frac{b}{P^2} \right] + \varrho \left[ -a \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) + \frac{7}{3} \frac{b}{P^2} \right] + \frac{b}{6} \frac{\varrho^2}{P^2} \right\} \end{aligned}$$

für  $\varrho < P$  und für das Gebiet  $\varrho > P$ :

$$y_2 = D(2-\varrho) e^{-\varrho/2} \left\{ a(1-4\gamma) \left( \frac{1}{2} \frac{1}{\varrho} - \log \varrho \right) + \left( \frac{1}{2-\varrho} - \frac{5}{2}a + 14\gamma a + \frac{bP}{3} \right) + a\gamma\varrho \right\}.$$

Damit erhält  $\tilde{X}_0(\varrho, P)$  die Gestalt

$$\begin{aligned} \tilde{X}_0(\varrho < P) &= y_1 + 4 \left[ a \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) - 3 \frac{b}{P^2} \right] h_2 + \alpha h_1, \\ \tilde{X}_0(\varrho > P) &= y_2 + \beta h_1. \end{aligned} \quad (61)$$

Zur Bestimmung der Konstanten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $a$  und  $b$  stehen wieder folgende Gleichungen zur Verfügung:

$$\tilde{X}_0(\varrho < P) = \tilde{X}_0(\varrho > P), \text{ für } \varrho = P, \quad (62 \text{ a})$$

$$\begin{aligned} \alpha - \beta &= a[1-4\gamma] \left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{P} - \log P \right\} + \left[ -\frac{5}{2}a + 14\gamma a + \frac{bP}{3} \right] \frac{1}{2-P} + a\gamma P - 4 \left[ \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) a - 3 \frac{b}{P^2} \right] \\ &\quad \left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{P} - \log P + \text{Ei}(P) + \frac{1}{2} e^P \left( -\frac{1}{P} + \frac{1}{2-P} \right) \right\} - \frac{1}{2-P} \left[ -14a \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) + \frac{134}{3} \frac{b}{P^2} \right] \\ &\quad - P \left[ -a \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) + \frac{7}{3} \frac{b}{P^2} \right] - \frac{b}{6} \end{aligned} \quad (63 \text{ a})$$

$$\frac{\partial}{\partial \varrho} \tilde{X}_0(\varrho < P) = \frac{\partial}{\partial \varrho} \tilde{X}_0(\varrho > P), \text{ für } \varrho = P, \quad (62 \text{ b})$$

$$\int_0^\infty \tilde{X}_0 \mathbf{R}_{2s} \varrho^2 d\varrho = 0, \quad a^2 + b^2 = 1. \quad (62 \text{ c, d})$$

Für  $a$  und  $b$  erhält man auf die gleiche Weise wie im letzten Abschnitt, wie zu erwarten, das dort erhaltene Ergebnis. Für  $\alpha$  und  $\beta$  ergeben sich jetzt die Bestimmungsgleichungen

$$\begin{aligned}
\text{und } -\alpha + (\alpha - \beta) (k_2 - 3k_3 + 3k_4) &= \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) a - 3 \frac{b}{P^2} \right] \left\{ e^{-P} \left( 17 + 9P + \frac{7}{2}P^2 + \frac{P^3}{2} \right) \right. \\
&\quad \left. - 17 + 8P + P^2 + P^3 + (\log P - \text{Ei}(P)) [8k_2 - 24k_3 + 24k_4] + 8(\log P - \text{Ei}(-P) + 2c) \right\} \\
&\quad + \left[ -14a \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) + \frac{134}{3} \frac{b}{P^2} \right] \frac{1}{4} \{ -1 + 3k_2 - 2k_3 \} + \left[ -a \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) + \frac{7}{3} \frac{b}{P^2} \right] (6 - 3k_3 + 12k_4 - 15k_5) \\
&\quad + \frac{b}{P^2} (7 - 2k_4 + 10k_5 - 15k_6) + \left[ -\frac{5}{2}a + 14\gamma a + \frac{bP}{3} \right] \frac{1}{8} (4k_2 - 6k_3) + a\gamma (3k_3 - 12k_4 + 10k_5) \\
&\quad + a(1 - 4\gamma) \left\{ -\frac{1}{8} e^{-P} (17 + 9P + \frac{7}{2}P^2 + \frac{1}{2}P^3) + \text{Ei}(-P) - (k_2 - 3k_3 + 3k_4) \log P \right\}, \quad (63 \text{ b})
\end{aligned}$$

mit  $\gamma$  aus Gl. (50). Für  $P \rightarrow 0$  wird  $\beta = -\frac{5}{4}a$ ,  $\alpha = \text{const}/P^2$ , für  $P \rightarrow \infty$  wird  $\alpha = -14b/(6P^2)$ .

c 4) Berechnung des Polarisationspotentials. Aus Gl. (7) folgt bei Beschränkung auf Unipol- und Dipolterme mit Hilfe der Gln. (48) und (51)

$$V_P \approx V_P^{(0)} + V_P^{(1)} \quad (64)$$

$$\begin{aligned}
\text{mit } V_P^{(0)} &= a \sqrt{4\pi} \langle \mathbf{R}_{2s}, W_0 X_0 \rangle + b \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \\
&\quad \cdot \langle \mathbf{R}_{2p}, W_0 X_1 \rangle, \quad (64 \text{ a})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_P^{(1)} &= a \sqrt[3]{4\pi} \langle \mathbf{R}_{2s}, W_1 X_1 \rangle + b \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}} \\
&\quad \cdot \langle \mathbf{R}_{2p}, W_1 X_0 \rangle + b \frac{2}{5} \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}} \langle \mathbf{R}_{2p}, W_1 X_2 \rangle. \quad (64 \text{ b})
\end{aligned}$$

Alle fünf Integrale lassen sich mittels der in den vorangegangenen Abschnitten angegebenen Funktionen  $X$  berechnen. Es wird

$$\begin{aligned}
a \sqrt{4\pi} \langle \mathbf{R}_{2s}, W_0 X_0 \rangle &= \frac{1}{4P} \left\{ 4 \left[ \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) a^2 - 3 \frac{ab}{P^2} \right] \left\langle e^{-P} \left( 17 + 9P + \frac{7}{2}P^2 + \frac{1}{2}P^3 \right) \right. \right. \\
&\quad \left. + (\log P - \text{Ei}(P)) (8k_2 - 24k_3 + 24k_4) + 8(\log P - \text{Ei}(-P) + 2c) - 17 + 8P + P^2 + P^3 \right\rangle \\
&\quad + \left[ -14a^2 \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) + \frac{134}{3} \frac{ab}{P^2} \right] \langle -2 + 6k_3 - 4k_2 \rangle + \left[ -a^2 \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) + \frac{7}{3} \frac{ab}{P^2} \right] \langle 48 - 24k_3 + 96k_4 \right. \\
&\quad \left. - 120k_5 \rangle + \frac{ab}{P^2} \langle 56 - 16k_4 + 80k_5 - 120k_6 \rangle + \alpha a \langle 8 - 8k_2 + 24k_3 - 24k_4 \rangle \right\} \\
&\quad + \frac{1}{4} \left\{ a^2(1 - 4\gamma) \langle -(k_1 + k_2) + \log P(-4k_1 + 8k_2 - 6k_3) + 2\text{Ei}(-P) \rangle + \left[ -\frac{5}{2}a^2 + 14\gamma a^2 \right. \right. \\
&\quad \left. + \frac{abP}{3} \right] 2(k_1 - k_2) + a^2 \gamma (8k_2 - 24k_3 + 24k_4) + \alpha \beta (4k_1 - 8k_2 + 6k_3) \left. \right\} \quad (65)
\end{aligned}$$

mit  $\alpha$  und  $\beta$  aus den Gln. (63) und  $\gamma$  aus Gl. (50). Für das asymptotische Verhalten folgt

$$a \sqrt{4\pi} \langle \mathbf{R}_{2s}, W_0 X_0 \rangle = -\frac{1}{8}a^2 \quad \text{für } P \rightarrow 0, \quad (65 \text{ a})$$

$$\begin{aligned}
\text{für } P \rightarrow \infty \text{ verschwindet } a \sqrt{4\pi} \langle \mathbf{R}_{2s}, W_0 X_0 \rangle \text{ exponentiell wegen der Orthogonalität von } X_0 \text{ und } \mathbf{R}_{2s}. \\
b \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle \mathbf{R}_{2p}, W_0 X_1 \rangle &= \frac{2}{P} \left[ \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) b^2 - 3 \frac{ab}{P^2} \right] \left\{ e^{-P} \left( 9 + 5P + \frac{5}{3}P^2 + \frac{1}{2}P^3 + \frac{5}{24}P^4 + \frac{1}{24}P^5 \right) \right. \\
&\quad \left. + 4(\log P - \text{Ei}(-P) + 2c) + 4(\log P - \text{Ei}(P))k_4 \right. \\
&\quad \left. - 9 + 4P + \frac{5}{6}P^2 + \frac{1}{6}P^3 \right\} + ab \left\{ \frac{30}{P^8} (1 - k_6) - \frac{1}{6}P k_2 \right\} \\
&\quad + \alpha b \frac{2}{P} (1 - k_4) + b^2 \gamma \cdot 2k_4 + \beta b \frac{1}{2}k_3 \\
&\quad + b^2(1 - 4\gamma) \left\{ e^{-P} \left( \frac{1}{3}P + \frac{1}{6}P^2 \right) + \frac{1}{2}\text{Ei}(-P) - \frac{1}{2}k_3 \log P \right\} \quad (66)
\end{aligned}$$

mit  $\alpha$  und  $\beta$  aus den Gln. (59),  $\gamma$  aus Gl. (50). Für  $P \rightarrow 0$  folgt aus Gl. (66)

$$b \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle \mathbf{R}_{2p}, W_0 X_1 \rangle = -\frac{1}{8}b^2, \quad (66 \text{ a})$$

für  $P \rightarrow \infty$  verschwindet die rechte Seite von Gl. (66) wieder exponentiell. Die Gln. (65 a) und (66 a) liefern zusammen, wie zu erwarten (vgl. S. 392):  $V_{P^{(0)}}(P=0) = -1/8$ .

Weiter wird:

$$\begin{aligned}
 a \frac{\sqrt{4\pi}}{3} \langle \mathbf{R}_{2s}, W_1 X_1 \rangle &= \frac{1}{P^2} \left\{ 4 \left[ \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) a b - 3 \frac{a^2}{P^2} \right] \left\langle -e^{-P} \left( 21 + 15 P + \frac{35}{6} P^2 + \frac{3}{2} P^3 + \frac{1}{4} P^4 + \frac{1}{12} P^5 \right. \right. \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \left. \left. + \frac{1}{48} P^6 \right) - 6 (\log P - \text{Ei}(-P) + 2c) + (\log P - \bar{\text{Ei}}(P)) (4k_4 - 10k_5) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \left. \left. + 21 - 6P - \frac{5}{3}P^2 - \frac{1}{3}P^3 - \frac{1}{12}P^4 \right) + \frac{a^2}{P^2} 3(-50 - 20k_6 - 70k_7) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \left. \left. + \alpha a (-6 - 4k_4 + 10k_5) \right) + \frac{1}{12}P \left\{ -a^2 P (2k_0 - k_1) - \beta \alpha \cdot 2(k_2 - k_1) \right. \right. \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \left. \left. + a b \gamma (4k_2 - 6k_3) + a b (1 - 4\gamma) \left\langle e^{-P} \frac{4}{P} - 3k_0 - 2k_1 + 2(k_2 - k_1) \log P \right\rangle \right\} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \left. \left. + a b \gamma (4k_2 - 6k_3) + a b (1 - 4\gamma) \left\langle e^{-P} \frac{4}{P} - 3k_0 - 2k_1 + 2(k_2 - k_1) \log P \right\rangle \right\} \right. \right. \\
 \end{aligned} \quad (67)$$

mit  $\alpha$  und  $\beta$  aus den Gln. (59),  $\gamma$  aus Gl. (50). Für  $P \rightarrow 0$  verschwindet die rechte Seite von Gl. (67) (linear in  $P$ ), für  $P \rightarrow \infty$  wird

$$a \frac{\sqrt{4\pi}}{3} \langle \mathbf{R}_{2s}, W_1 X_1 \rangle \cong -\frac{30}{P^4}. \quad (67 \text{ a})$$

$$\begin{aligned}
 b \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle \mathbf{R}_{2p}, W_1 X_0 \rangle &= \frac{1}{P^2} \left\{ 4 \left[ \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) a b - 3 \frac{b^2}{P^2} \right] \left\langle -e^{-P} \left( 14 + 8P + \frac{5}{2}P^2 + \frac{1}{2}P^3 + \frac{1}{24}P^4 \right) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + (\log P - \bar{\text{Ei}}(P)) (4k_4 - 10k_5) - 6(\log P - \text{Ei}(-P) + 2c) + 14 - 6P \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \frac{3}{2}P^2 - \frac{1}{3}P^3 - \frac{1}{12}P^4 \right) + \left[ -14 a b \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) + \frac{134}{3} \frac{b^2}{P^2} \right] 2(1 - k_4) \right. \\
 &\quad \left. \left. + \left[ -a b \left( \frac{1}{P} - \gamma \right) + \frac{7}{3} \frac{b^2}{P^2} \right] (-40 - 20k_5 + 60k_6) + \frac{b^2}{P^2} (-50 - 20k_6 + 70k_7) \right. \\
 &\quad \left. \left. + \alpha b (-6 - 4k_4 + 10k_5) \right) + \frac{1}{12}P \left\{ a b (1 - 4\gamma) \langle k_0 + \frac{1}{2}k_1 + 2(k_2 - k_1) \log P \rangle \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \left[ -\frac{5}{2} a b + 14 \gamma a b + \frac{b^2 P}{3} \right] k_1 + a b \gamma (4k_2 - 6k_3) - \beta b \cdot 2(k_2 - k_1) \right\} \right. \\
 \end{aligned} \quad (68)$$

Mit  $\alpha$  und  $\beta$  aus den Gln. (63),  $\gamma$  aus Gl. (50).

Für  $P \rightarrow 0$  verschwindet die rechte Seite von Gl. (68) (linear in  $P$ ), für  $P \rightarrow \infty$  wird

$$b \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle \mathbf{R}_{2p}, W_1 X_0 \rangle \cong -2/P^4. \quad (68 \text{ a})$$

Der letzte Ausdruck aus Gl. (64 b) ist infolge Gl. (53) gleich dem  $b^2 \cdot \frac{4}{3}$ -fachen der rechten Seite von Gl. (47). Auch dieser verschwindet für  $P \rightarrow 0$ , während er für  $P \rightarrow \infty$  das asymptotische Verhalten

$$b \frac{2}{5} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle \mathbf{R}_{2p}, W_1 X_2 \rangle \cong -52/P^4$$

zeigt. Zusammen mit den Gln. (67 a) und (68 a) erhält man also für  $P \rightarrow \infty$

$$V_{P^{(1)}} \cong -84/P^4,$$

unabhängig von der  $a, b$ -Kombination. Dieses entspricht einer Dipolpolarisierbarkeit von 168 atomaren Einheiten für den 2s- und 2p $\sigma$ -Zustand wasser-

stoffähnlicher Atomrumpfe in Übereinstimmung mit Resultaten von ROBINSON<sup>9</sup>.

$V_{P^{(0)}}$  und  $V_{P^{(1)}}$  und deren Summe sind in Abb. 3 graphisch dargestellt. Der Fall 1 entspricht einem reinen 2s-Rumpf für  $P=0$ , der Fall 2 einem reinen 2p $\sigma$ -Rumpf für  $P=0$ .

## 6. Näherung für Vielelektronenrumpfe

Um Gl. (11) für einen Rumpf zu lösen, der aus mehreren Elektronen besteht, soll noch eine weitere Vereinfachung vorgenommen werden: Wir ersetzen

$$H_c(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k}^N \frac{1}{r_{ik}}$$

$$\text{durch} \quad H_c(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N H_i(\mathbf{r}), \quad (69)$$

wobei  $H_i$  (etwa etwas grob, in einer der SLATERSCHEN ähnlichen Näherung, in der  $H_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \zeta_i/r_i$ ,

$\zeta_i$  = effektive Kernladungszahl, und wo  $\Phi_0$  aus Wasserstofffunktionen zusammengesetzt ist) nur noch von den Koordinaten des  $i$ -ten Rumpfelektrons abhängt. Entsprechend sei die Wellenfunktion

$$\Phi_0 = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N),$$

$$H_i \varphi_i = E_i \varphi_i. \quad (70)$$

Der Austausch der Rumpfelektronen unter sich ist also hier zur Berechnung des Polarisationspotentials vernachlässigt.

Die Störung  $\chi$  wollen wir in der folgenden Weise ansetzen:

$$\Phi_0 + \chi = (\varphi_1 + \chi_1) (\varphi_2 + \chi_2) \dots (\varphi_N + \chi_N) \quad (71)$$

mit  $\langle \varphi_i, \chi_i \rangle = 0$ ,  $\langle \varphi_i, \varphi_i \rangle = 1$ ,

$$\Phi_0 + \chi \approx \Phi_0 + \chi_1 \frac{\Phi_0}{\varphi_1} + \chi_2 \frac{\Phi_0}{\varphi_2} + \dots + \chi_N \frac{\Phi_0}{\varphi_N} \quad (71 \text{ a})$$

(der Rest wird vernachlässigt, weil er von höherer Ordnung in der Störung ist).

Mit diesem Ansatz formen wir Gl. (11) um:

$$\begin{aligned} H_c \chi &= \left( \sum_{i=1}^N H_i \right) \chi = \\ &= \sum_{i=1}^N H_i \left( \chi_1 \frac{\Phi_0}{\varphi_1} + \chi_2 \frac{\Phi_0}{\varphi_2} + \dots + \chi_N \frac{\Phi_0}{\varphi_N} \right) \\ &= (H_1 \chi_1) \frac{\Phi_0}{\varphi_1} + (E_0 - E_1) \chi_1 \frac{\Phi_0}{\varphi_1} \\ &\quad + (H_2 \chi_2) \frac{\Phi_0}{\varphi_2} + (E_0 - E_2) \chi_2 \frac{\Phi_0}{\varphi_2} \\ &\quad + \dots + (H_N \chi_N) \frac{\Phi_0}{\varphi_N} + (E_0 - E_N) \chi_N \frac{\Phi_0}{\varphi_N} \\ &= \sum_i (H_i - E_i) \chi_i \frac{\Phi_0}{\varphi_i} + E_0 \chi. \end{aligned}$$

Also wird aus Gl. (11)

$$\begin{aligned} (H - E_0) \chi &= \sum_{i=1}^N (H_i - E_i) \chi_i \frac{\Phi_0}{\varphi_i} \\ &= \left( \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i w_i \varphi_i \rangle - w_i \right) \Phi_0 \end{aligned}$$

$$\text{mit } W = \sum_{i=1}^N w_i, \quad w_i = \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|}$$

oder, da dies eine Identität für alle  $\mathbf{r}_i$ -Werte sein soll,

$$\begin{aligned} (H_i - E_i) \chi_i \frac{\Phi_0}{\varphi_i} &= (\langle \varphi_i w_i \varphi_i \rangle - w_i) \Phi_0, \\ (H_i - E_i) \chi_i &= (\langle \varphi_i w_i \varphi_i \rangle - w_i) \varphi_i. \quad (72) \end{aligned}$$

Andererseits erhält man mittels des Ansatzes (71) für die Wellenfunktion für das Polarisationspotential

$$\begin{aligned} V_P &= \sum_i \int \Phi_0 \chi w_i d^{3N} \mathbf{r}_c \\ &= \sum_{i,k} \int \Phi_0 \chi_k \frac{\Phi_0}{\varphi_k} w_i d^{3N} \mathbf{r}_c \\ &= \sum_{i,k} \int \varphi_k \chi_k \frac{\Phi_0}{\varphi_k} \frac{\Phi_0}{\varphi_k} w_i d^{3N} \mathbf{r}_c \end{aligned}$$

$$\text{Da aber für } i \neq k \quad \int \varphi_k \chi_k w_i d^3 \mathbf{r}_k = 0$$

ist, und

$$\int \frac{\Phi_0}{\varphi_k} \frac{\Phi_0}{\varphi_k} d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_{k-1} d^3 \mathbf{r}_{k+1} \dots d^3 \mathbf{r}_N = 1$$

ist, wird

$$V_P = \sum_{i=1}^N V_{Pi}, \quad V_{Pi} = \int \varphi_i w_i \chi_i d^3 \mathbf{r}_i. \quad (73)$$

Das Polarisationspotential setzt sich also in der betrachteten Näherung additiv aus den Beiträgen der einzelnen Rumpfelektronen zusammen, wobei die Berechnung der einzelnen Beiträge gemäß Gl. (72) und Gl. (73) genau analog zu der für ein einziges Rumpfelektron erfolgt.

Das Polarisationspotential an der Stelle  $P = 0$  lässt sich für einen aus Wasserstofffunktionen zusammengesetzten Rumpf (für jedes Elektron eine effektive Kernladungszahl  $\zeta_i$ ) sofort angeben auf Grund von Gl. (10). Für  $R = 0$  ist dann nämlich

$$\begin{aligned} E_0 &= -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\zeta_i^2}{n_i^2}, \\ E'(R=0) &= -\frac{1}{2} \sum_i \frac{(\zeta_i - 1)^2}{n_i^2} \end{aligned}$$

( $n_i$  = Hauptquantenzahl; Summation über alle Rumpfelektronen). Andererseits ist  $E' = V_A + V_P$ , und für Wasserstofffunktionen erhält man

$$\begin{aligned} V_A &= \sum_i \zeta_i / n_i^2. \\ \text{Daher wird } V_P(R=0) &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{n_i^2}. \end{aligned}$$

Berücksichtigt man bei der soeben betrachteten Näherung für den Rumpf den Einfluß des PAULI-Prinzips bei der Berechnung der Störungen  $\chi_i$ , so verlangt dieses, daß diejenigen Anteile in den  $\chi_i$  fortfallen, die auch in den besetzten äußeren Elektronenzuständen des Rumpfes enthalten sind. Dadurch vermindern die äußeren Elektronenschalen

die Polarisation der inneren Schalen (sie stabilisieren diese). Da der Beitrag der Polarisation der inneren Schalen zur Polarisationsenergie auch aus anderen Gründen klein ist im Vergleich zum Beitrag der äußeren Schalen (Faktor  $r^2$  bei der Integration, räumliche Verteilung des Valenzelektrons, dessen Polarisationsenergie berechnet werden soll), wird man sich daher auf eine Berechnung des Polarisationspotentials der äußeren Rumpfschale beschränken.

Aus diesen Darlegungen und den Berechnungen des vorigen Paragraphen folgt dann das Polarisationspotential außer für wasserstoffähnliche Rumpfe auch für helium- und neonähnliche Atomrumpfe.

Für heliumähnliche Rumpfe ergibt sich ein Polarisationspotential, das sich von dem in Abb. 1 gezeigten nur um einen Faktor 2 im Ordinatenmaßstab unterscheidet, wenn man außerdem in  $P = ZR$  die Kernladung  $Z$  durch eine entsprechende effektive Kernladungszahl  $\zeta$  ersetzt. Letztere bestimmt man am zweckmäßigsten aus der experimentellen Polarisierbarkeit (für He-ähnliche Rumpfe soll gelten: Polarisierbarkeit =  $9/\zeta^4$ ). Für viele Anwendungen genügt eine Kenntnis von  $V_P$  für  $P$  größer als 1. Dann kann man den Verlauf von  $V_P$  durch eine einfache Funktion approximieren, z. B. approximiert  $-(9/2)/(15 + P^4)$  für  $P \geq 1,5$  den in Abb. 1 (bis auf einen Faktor 2) gezeigten Verlauf für  $V_P$  bis auf etwa 10%.

Durch die von BATES<sup>5</sup> vorgeschlagene Form  $-\frac{1}{2} \alpha/(a + P^2)^2$  lässt sich der hier berechnete Potentialverlauf für wasserstoff- und heliumähnliche Rumpfe nicht so gut approximieren.

Eine bessere Approximation für heliumähnliche Rumpfe stellt dar:

$$V_P \approx e^{-1.01P} \quad \text{für } P \leq 3.5,$$

$$\approx \frac{9}{2}/P^4 \quad \text{für } P \geq 3.5$$

(für wasserstoffähnliche Rumpfe ist die angegebene Approximation noch mit einem Faktor  $\frac{1}{2}$  zu verstehen).

Für neonähnliche Rumpfe ist die entsprechende Näherung für  $V_P$  in Abb. 4 dargestellt (dabei wurde für alle Zustände der zweiten Schale dieselbe effektive Kernladungszahl angenommen, d. h.  $V_P$  ist jetzt einfach die Summe der Einzelpotentiale von vier  $2p\pi$ -Elektronen und je zwei  $(2s, 2p\sigma)_1$  und  $(2s, 2p\sigma)_2$ -Elektronen. Für  $P > 3$  lässt sich der Verlauf einigermaßen (bis auf ca. 12%) approximieren durch  $-648/(20 + P^2)^2$ .

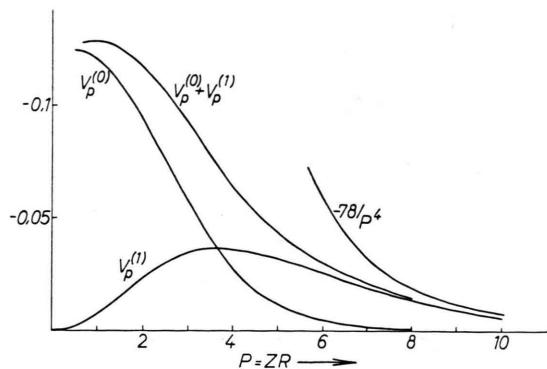


Abb. 2. Polarisationspotential für Einelektronenrumpf. Rumpf:  $2p\pi$ -Elektron.

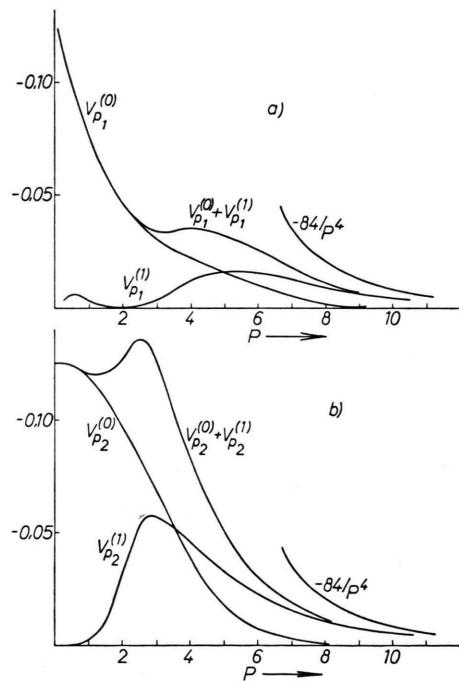


Abb. 3. Polarisationspotential für  $2s-2p\sigma$ -Rumpfelektron. a) Fall 1; b) Fall 2.

Diese Approximation ist in Abb. 4 durch eine gestrichelte Kurve dargestellt. Die effektive Kernladung  $\zeta$  bestimmt man wieder am zweckmäßigsten aus der Polarisierbarkeit  $\alpha$ : Es soll gelten

$$\alpha/2 = 648/\zeta^4.$$

Zum Schluß dieses Abschnittes soll noch angemerkt werden, daß es gemäß Abb. 2 und 3 durchaus Fälle geben kann, in denen die Polarisation auch einen abstoßenden Anteil enthält, wenn dieser auch relativ klein ist.

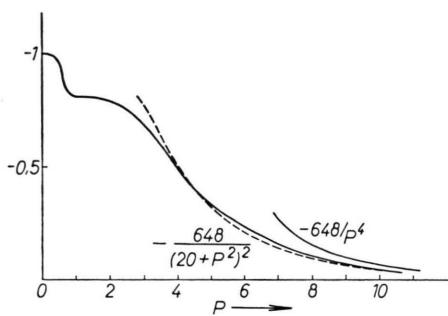
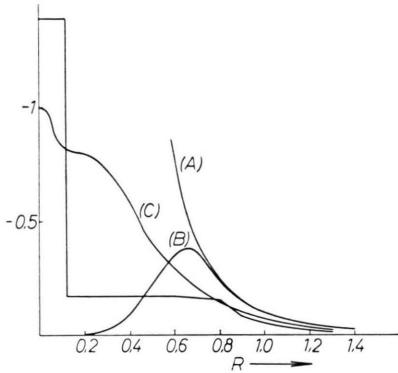
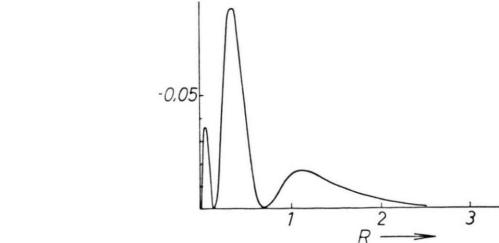
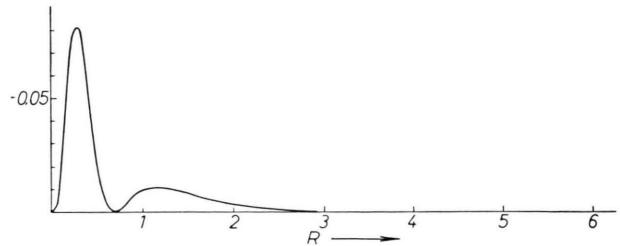
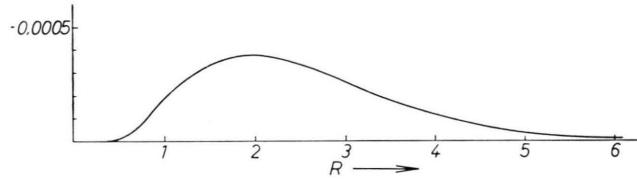
Abb. 4.  $V_P$  für Ne-ähnliche Rümpfe.

Abb. 5. Polarisationspotential für  $\text{Si}^{4+}$ .  
 (A)  $-\frac{1}{2} \alpha \cdot 1/R^4$  ( $\alpha = 0,20$  at. E.), (B) nach BIERMANN,  
 (C) hier berechnet, (D) nach DOUGLAS.

## 7. Beispiel: $\text{Si}^{4+}$

Als Beispiel einer neonähnlichen Konfiguration betrachten wir  $\text{Si}^{4+}$ . Für die Polarisierbarkeit benutzen wir (nach BIERMANN)  $\alpha = 0,20$  at. E. [Dieser Wert ist in einigermaßen guter Übereinstimmung mit dem Wert 0,215 nach WALLER; außerdem erhält man durch Extrapolation der gut bekannten Polarisierbarkeiten der benachbarten Ionen  $\text{Al}^{3+}$  ( $\alpha = 0,35$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\alpha = 0,72$ ),  $\text{Na}^+$  ( $\alpha = 1,25$ ) und  $\text{Ne}$  ( $\alpha = 2,66$ ) nach der Formel  $\alpha = 648/\zeta^4$  für  $\text{Si}^{4+}$  den Wert  $\alpha = 0,219$  mit sehr geringer Streuung. Bei der Extrapolation wurde angenommen, daß sich die effektive Kernladungszahl  $\zeta$  für die zweite Schale genau wie die Kernladungszahl  $Z$  um ganze Zahlen für benachbarte Ionen ändert.]

Mit diesem Wert der Polarisierbarkeit ergibt sich für  $V_P$  der in Abb. 5 durch Kurve (C) dargestellte Verlauf ( $\zeta = 8,97$ ). Zum Vergleich sind eingezeichnet: (A)  $\frac{1}{2} \alpha/R^4$ . (B) Das Polarisationspotential nach BIERMANN  $-\frac{1}{2} \alpha [1 - \exp(-R/R_0)^8]$ , mit  $R_0 = 0,64$ ; letzterer Wert (Wendepunkt der äußeren Rumpfschale) ist entnommen der Berechnung der Wellenfunktionen von  $\text{Si}^{4+}$  von HARTREE et al.<sup>23</sup>. (D) Das Polarisationspotential für  $\text{Si}^{4+}$ , wie es nach den Termwerten von  $\text{Si}^{3+}$  von DOUGLAS (l. c.<sup>18</sup>) ermittelt wurde. Bei dem Potentialver-

Abb. 6 a.  $\text{Si}^{4+}$ :  $R^2 R_{3s}^2 V_P$  in Abhängigkeit von  $R$ ;  
 $E_P = -0,0374$  at. E.Abb. 6 b.  $\text{Si}^{4+}$ :  $R^2 R_{3p}^2 V_P$  in Abhängigkeit von  $R$ ;  
 $E_P = -0,0340$  at. E.Abb. 6 c.  $\text{Si}^{4+}$ :  $R^2 R_{4s}^2 V_P$  in Abhängigkeit von  $R$ ;  
 $E_P = -0,000953$  at. E.

lauf von DOUGLAS ist anzumerken, daß dieser einer Polarisierbarkeit von  $\alpha = 0,11$  für  $\text{Si}^{4+}$  entspricht; dieser Wert ist aber wohl mit Sicherheit zu klein: DOUGLAS bestimmt ihn aus der zu erwartenden Polarisationsenergie für den 3d-Zustand des  $\text{Si}^{3+}$  unter der Annahme, daß ein im 3d-Zustand befindliches Elektron vom Polarisationspotential praktisch nur noch den durch  $\frac{1}{2} \alpha 1/R^4$  zu beschreibenden Verlauf merkt. Diese Annahme ist nach dem hier berechneten Polarisationspotential nicht gerechtfertigt.

Sowohl das BIERMANNsche als auch das DOUGLASSche Polarisationspotential sind so bestimmt, daß sie die experimentellen Termwerte möglichst gut wiedergeben. Daß das BIERMANNsche Potential für kleine  $R$  so schnell abfällt, liegt daran, daß dieser Abfall den großen Wert für mittlere  $R$  ( $0,6 \lesssim R \lesssim 2$ ) kompensieren muß.

In Abb. 6 a bis c ist der Einfluß des Polarisationspotentials auf die Polarisationsenergie gezeigt. In Abb. 6 a ist aufgetragen der Integrand des Integrales der Polarisationsenergie

$$E_P = \int \bar{\psi} V_P \psi d^3R$$

nach Integration über die Winkelanteile für den 3s-Zustand des  $\text{Si}^{3+}$ . (Der Verlauf des Radialteiles  $\mathbf{R}$  der Wellenfunktion für diesen und die folgenden Zustände ist der Arbeit von HARTREE et al.<sup>23</sup> entnommen.) Abb.

<sup>23</sup> W. HARTREE, D. R. HARTREE u. M. F. MANNING, Phys. Rev. **60**, 857 [1941].

6 b zeigt das gleiche für den 3p-Zustand, Abb. 6 c für den 4f-Zustand des  $\text{Si}^{3+}$ . Man sieht für den 3s- und den 3p-Zustand den großen Beitrag zur Polarisationsenergie aus dem Gebiet mit  $R < 1$ .

Die Flächen der Kurven entsprechen der Polarisationsenergie. Für diese erhält man

$$\begin{aligned} E_{P\ 3s} &= -0,0374 \text{ at. E.} \quad (E_{\text{exp}} - E_{\text{HF}} = -0,021 \text{ at. E.}), \\ E_{P\ 3p} &= -0,0340 \text{ at. E.} \quad (-0,014 \text{ at. E.}), \\ E_{P\ 4f} &= -0,000953 \text{ at. E.} \quad (-0,0007 \text{ at. E.}). \end{aligned}$$

Dabei sind in Klammern die Werte eingetragen, die man für die Polarisationsenergie erwarten sollte: Die Differenz der von HARTREE et al. ohne Polarisation nach dem HARTREE-FOCK-Verfahren berechneten Werte und der experimentellen Termwerte. (Leider ist der von HARTREE et al. berechnete 4f-Term nicht so genau, daß man aus diesem die Polarisierbarkeit für  $\text{Si}^{4+}$  neu bestimmen könnte.) Die von uns berechneten Polarisationsenergien für die in den Rumpf eindringenden Valenzelektronen sind zu groß. Dieses ist auch bei der Verwendung des BIERMANNSCHEN Potentials der Fall; vgl. BIERMANN und TREFFTZ<sup>6</sup> (vgl. auch TEMKIN<sup>24</sup>). Die Vermutung liegt nahe, daß der für  $V_P$  berechnete Verlauf für mittlere  $R$ -Werte noch zu groß ist. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß dieses an der Vernachlässigung des Ausdruckes (13) liegt; sein Einfluß soll im folgenden Abschnitt untersucht werden.

## 8. Kritik an der stationären Störungsrechnung

Aus Gl. (12) erhält man nach Division durch  $\psi(\mathfrak{R})$  bei Beschränkung auf Glieder bis zur ersten Ordnung in der Störung  $W$  die Gleichung

$$(H_c - E_0) \chi + \frac{1}{\psi} (H_v \chi - \chi H_v) \psi = (V_A - W) \Phi_0.$$

Sie unterscheidet sich durch den zweiten [(13) entsprechenden] Ausdruck von Gl. (11). Durch Multiplikation mit  $\chi$  und Integration über  $\mathfrak{r}$  erhält man daraus:

$$\begin{aligned} V_P &= - \int \chi (H_c - E_0) \chi d^3r \\ &\quad - \int \chi \frac{1}{\psi} (H_v \chi - \chi H_v) \psi d^3r. \end{aligned}$$

Das erste der beiden Integrale entspricht der stationären Störungsrechnung und ist im vorstehenden berechnet, das zweite,

$$\bar{V}_P = - \int \chi \frac{1}{\psi} (H_v \chi - \chi H_v) \psi d^3r$$

der Abweichung hiervon. Wir erwarten, daß  $\bar{V}_P$  für großes  $R$  (wir beschränken uns weiter auf den Fall eines Valenzelektrons!) verschwindet.

<sup>24</sup> A. TEMKIN, Phys. Rev. **107**, 1004 [1956].

<sup>25</sup> Verfolgt man den so berechneten Verlauf von  $V_P^{(1)}$  für kleiner werdendes  $P$ , so findet man, daß zwischen  $P=3,5$  und 4  $V_P$  im Grenzfall großen  $Z$ 's negativ wird, in Übereinstim-

In der Tat erhält man z. B. für den in Ziff. 5 a berechneten Fall eines 1s-Elektronrumpfes im Grenzfall großen  $P$ 's mit Hilfe des stationär berechneten  $\chi$  für den Dipolanteil (der ja den wesentlichen Beitrag für große  $P$  liefert)

$$\bar{V}_P^{(1)} \simeq + \frac{129}{128} \frac{16}{3} \left(1 - \frac{1}{Z}\right) \frac{1}{P^5} \quad (\text{für } P \rightarrow \infty);$$

dabei wurde für  $\psi$  eine 2p-Funktion mit dem Radialteil  $\text{const } R \exp\{\frac{1}{2}Z-1\}$  eingesetzt<sup>25</sup>. Der Abfall wie  $1/R^5$  gilt allgemein für  $\psi$ , die gebundenen Zuständen entsprechen.

Um den Einfluß auf die Polarisationsenergie zu untersuchen, betrachten wir den Erwartungswert

$$\begin{aligned} \bar{E}_P &= \int \psi^2 \bar{V}_P d^3r \\ &= \frac{1}{2} \int [\psi^2 \chi \Delta_{\mathfrak{R}} \chi + 2 \psi \chi (\nabla_{\mathfrak{R}} \chi) (\nabla_{\mathfrak{R}} \psi)] d^3r d^3\mathfrak{R}. \end{aligned}$$

Durch partielle Integration folgt:

$$\bar{E}_P = - \frac{1}{2} \int \int \psi^2 (\nabla_{\mathfrak{R}} \chi)^2 d^3r d^3\mathfrak{R}.$$

$\bar{E}_P$  ist also negativ. Das ist ein überraschendes Ergebnis, zumal der Hauptbeitrag bei der Integration über  $\mathfrak{R}$  aus dem Bereich des größten  $|\psi|^2$  kommt, d. h. von Gebieten außerhalb des Rumpfes, in denen das stationär berechnete  $\chi$  noch eine brauchbare Näherung sein sollte. Es scheint also nicht so zu sein, daß die Vernachlässigung des Ausdruckes (13) bei der Bestimmung von  $\chi$  dafür verantwortlich ist, daß die berechneten Polarisationseffekte im Vergleich zu den zu erwartenden Korrekturen zu groß ausfallen. Vermutlich liegt das vielmehr an der Vernachlässigung des Einflusses des Austausches auf die Polarisation und daran, daß zur Bestimmung von  $\chi$  aus Gl. (11) Terme von höherer Ordnung in der Störung vernachlässigt wurden.

Herrn Prof. Dr. L. BIERMANN und Frl. Dr. E. TREFFTZ danke ich für Anregungen und Diskussionen. Dem Max-Planck-Institut gilt mein Dank für ein Stipendium.

## Anhang

*Das Polarisationspotential für zwei Valenzelektronen für große Abstände vom Atomkern<sup>26</sup>*

Die Störung  $\chi$  des Rumpfes genügt der Gl. (74):

$$(H_c + W) (\Phi_0 + \chi) = E (\Phi_0 + \chi). \quad (74)$$

Die Störungstheorie erster Ordnung (der Grundzustand sei nicht entartet) liefert

$$\chi = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{W_{k0}}{E_0 - E_k} \Phi_k, \quad (75)$$

mung mit der folgenden allgemeinen Überlegung. Für kleiner werdendes  $Z$  verschiebt sich die Nullstelle nach größeren  $P$ -Werten.

<sup>26</sup> s. auch HELLMANN l. c., BUCKINGHAM l. c.

wobei die  $\Phi_k$  die Eigenfunktionen des ungestörten Systems sind,  $E_k$  die dazugehörigen Eigenwerte, und

$$W_{k0} = \langle \Phi_k, W \Phi_0 \rangle$$

ist. Wir setzen an Stelle von Gl. (75) nach HELLMANN u. a.

$$\chi = \frac{1}{A^{-1}} \sum_{k=1}^{\infty} W_{k0} \Phi_k, \quad (76)$$

wobei  $A^{-1}$  einen Mittelwert von  $E_0 - E_k$  darstellt. Dafür kann man auch schreiben

$$\begin{aligned} \chi &= A \left[ \sum_{k=0}^{\infty} W_{k0} \Phi_k - W_{00} \Phi_0 \right] \\ &= A (W - W_{00}) \Phi_0 = A v \Phi_0 \end{aligned} \quad (77)$$

$$E - E_0 = \frac{\langle \Phi_0, W \Phi_0 \rangle + 2 A \langle \Phi_0, W v \Phi_0 \rangle + A^2 \{ \langle \Phi_0, W v^2 \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0, v [H_c v - v H_c] \Phi_0 \rangle \}}{1 + A^2 \langle \Phi_0, v^2 \Phi_0 \rangle}.$$

Nun ist  $\langle \chi, \chi \rangle = A^2 \langle \Phi_0, v \Phi_0 \rangle \ll 1$ . Näherungsweise erhält man dann (unter Vernachlässigung von Termen, die von höherer als zweiter Ordnung in der Störung  $W$  bzw.  $v$  sind):

$$E - E_0 = \langle \Phi_0, w \Phi_0 \rangle + 2 A \langle \Phi_0, W v \Phi_0 \rangle + A^2 \langle \Phi_0, v [H_c v - v H_c] \Phi_0 \rangle.$$

Aus  $\partial E / \partial A = 0$  folgt

$$A = -\langle \Phi_0, W v \Phi_0 \rangle / \langle \Phi_0, v [H_c v - v H_c] \Phi_0 \rangle. \quad (78)$$

Es ist weiter

$$[H_c v - v H_c] \Phi_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [\nabla_i^2 v - v \nabla_i^2] \Phi_0,$$

$$\langle \Phi_0, v [H_c v - v H_c] \Phi_0 \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i \int \Phi_0 v [\nabla_i^2 v + 2 (\nabla_i v) \cdot \nabla_i] \Phi_0 d^{3N} r_c \quad (\text{s. Anm. 27}),$$

$$\int \Phi_0 v (\nabla_i v) \nabla_i \Phi_0 d^{3N} r_c = \frac{1}{2} \int v (\nabla_i v) \nabla_i \Phi_0^2 d^{3N} r_c = -\frac{1}{2} \int (\nabla_i v)^2 \Phi_0^2 d^{3N} r_c - \frac{1}{2} \int v (\nabla_i^2 v) \Phi_0^2 d^{3N} r_c.$$

Also bleibt für den Nenner in Gl. (78)

$$-\sum_i \int (\nabla_i v)^2 \Phi_0^2 d^{3N} r_c,$$

und wir erhalten

$$A = -\langle \Phi_0, W v \Phi_0 \rangle / \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int (\nabla_i v)^2 |\Phi_0|^2 d^{3N} r_c, \quad (79)$$

und damit für das Polarisationspotential:

$$V_P(\mathcal{R}) = \langle \Phi_0, W \chi \rangle = -\frac{\langle \Phi_0, W v \Phi_0 \rangle^2}{\frac{1}{2} \sum_i \int (\nabla_i v)^2 |\Phi_0|^2 d^{3N} r_c} = -\frac{\langle \Phi_0, W v \Phi_0 \rangle^2}{\frac{1}{2} \sum_i \int (\nabla_i (W - W_{00}))^2 |\Phi_0|^2 d^{3N} r_c}. \quad (80)$$

Da  $|\Phi_0|^2$  eine symmetrische Funktion in den Koordinaten der Rumpfelektronen ist, lässt sich der Ausdruck (80) für  $V_P(\mathcal{R})$  noch umformen. Dazu zerlegen wir:

$$W = \sum_i w_i(r_i, \mathcal{R}), \quad w_i = \sum_k \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}, \quad w_{i00} = \langle \Phi_0, w_i \Phi_0 \rangle, \quad u_i = w_i - w_{i00},$$

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \delta P \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1) \dots \varphi_{\alpha_N}(\mathbf{r}_N) \quad (\text{Fock-Funktion}).$$

$$\text{Damit wird } \langle \Phi_0, (W - W_{00})^2 \Phi_0 \rangle = \sum_i \langle \Phi_0, w_i^2 \Phi_0 \rangle + \left( \sum_i \langle \varphi_i, u \varphi_i \rangle \right)^2 - \sum_{i,k} (\langle \varphi_i, u \varphi_k \rangle)^2.$$

Wegen der Kugelsymmetrie des Rumpfes ist hiervon der zweite Term Null:

$$\sum_i \langle \varphi_i, u \varphi_i \rangle = \int \left( \sum_i |\varphi_i|^2 u \right) d^{3N} r_c = 0.$$

Den dritten Term approximieren wir unter Vernachläs-

sigung der Austauschterme:

$$\sum_{i,k} \langle \varphi_i, u \varphi_k \rangle^2 \approx \sum_i \langle \varphi_i, u \varphi_i \rangle^2$$

<sup>27</sup> Es gibt stets eine reelle Darstellung für  $\Phi_0$ !

(diese Approximation wird zu einer Identität für kleine Rümpfe, die nur aus s-Elektronen bestehen, da  $u$  per def. keinen kugelsymmetrischen Anteil hat, sie wird schlecht für große Rümpfe). Weiter ist in Dipolnäherung, in der  $u \sim \cos \vartheta$  und linear in  $\cos \vartheta_k$  bei mehreren Valenzelektronen ist und da  $|\varphi_i|^2$  eine gerade Funktion in  $\cos \vartheta$  ist,

$$\langle \varphi_i, u \varphi_i \rangle = 0.$$

Daher können wir näherungsweise schreiben

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0, (W - W_{00})^2 \Phi_0 \rangle &= \sum_i \langle \Phi_0, w_i^2 \Phi_0 \rangle \\ &= N \langle \Phi_0, w_1^2 \Phi_0 \rangle, \end{aligned}$$

wobei  $N$  die Anzahl der Rumpfelektronen bedeutet, und statt der Rumpfelektronenkoordinate „1“ auch irgend eine andere hätte ausgezeichnet werden können. Wir erhalten damit für das Polarisationspotential:

$$\begin{aligned} V_P(\mathcal{R}) &= - \frac{(\sum_i \langle \Phi_0, u_i^2 \Phi_0 \rangle)^2}{\frac{1}{2} \sum_i \int (\nabla u_i)^2 |\Phi_0|^2 d^3 N r_c} \quad (81) \\ &= - \frac{N \langle \Phi_0, u_1^2 \Phi_0 \rangle^2}{\frac{1}{2} \int (\nabla u_1)^2 |\Phi_0|^2 d^3 N r_c} \end{aligned}$$

(dabei gilt die letzte Zeile auf Grund der Symmetrie von  $\Phi_0$ ; sie gilt nicht, wenn man z. B. HARTREESche Funktionen als Näherung benutzt).

Wir betrachten jetzt den Fall zweier Valenzelektronen, deren Ortsvektoren bezüglich des Atomkernes  $\mathcal{R}_1$  und  $\mathcal{R}_2$  den Winkel  $\eta$  bilden, und zwar in der Näherung für große  $R_1$  und  $R_2$  (Dipolnäherung):

$$W = \frac{1}{R_1} + \frac{r}{R_1^2} \cos \vartheta_1 + \frac{1}{R_2} + \frac{r}{R_2^2} \cos \vartheta_2$$

$$\left( \text{mit } \cos \vartheta_i = \frac{r \mathcal{R}_i}{r R_i} \right).$$

Da  $\int |\Phi_0|^2 d^3 r_c \dots d^3 r_N$  kugelsymmetrisch ist (auf solche Rümpfe wollen wir uns jetzt beschränken), lässt sich in Gl. (81) in Zähler und Nenner die Integration über die Winkel ausführen; man findet mit

$$\cos \vartheta_2 = \cos \vartheta_1 \cos \eta + \sin \vartheta_1 \sin \eta \cos \varphi,$$

wenn man die  $z$ -Achse des  $r_1$ -Koordinatensystems in  $\mathcal{R}_1$ -Richtung legt,

$$\begin{aligned} (\nabla u)^2 &= \frac{1}{R_1^4} + \frac{1}{R_2^4} + \frac{2 \cos \eta}{R_1^2 R_2^2} \\ &\quad + \text{Terme, die bei Integration über die Winkel fortfallen.} \end{aligned}$$

Weiter ist

$$u^2 = \frac{r^2 \cos^2 \vartheta_1}{R_1^4} + \frac{r^2 \cos^2 \vartheta_2}{R_2^4} + 2 \frac{r^2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2}{R_1^2 R_2^2}.$$

Dieses liefert nach Integration über  $\vartheta$  und  $\varphi$

$$\begin{aligned} &\frac{1}{3} \left( \frac{r^2}{R_1^4} + \frac{r^2}{R_2^4} + 2 \frac{r^2 \cos \eta}{R_1^2 R_2^2} \right) \int d \cos \vartheta d \varphi, \\ V_P &= - \left( \frac{1}{R_1^4} + \frac{1}{R_2^4} + \frac{2 \cos \eta}{R_1^2 R_2^2} \right) \frac{2 N}{9} \frac{(\int |\Phi_0|^2 r_1^2 d^3 N r_c)^2}{\int |\Phi_0|^2 d^3 N r_c} \\ &= - \left( \frac{1}{R_1^4} + \frac{1}{R_2^4} + \frac{2 \cos \eta}{R_1^2 R_2^2} \right) \frac{\alpha}{2}. \end{aligned}$$

*Bemerkung:* Die Herleitung dieser Gleichung ist nicht so streng wie die der entsprechenden für den Fall eines einzelnen Valenzelektrons: 1. Wegen der Vernachlässigung der Austauschterme bei der Herleitung von Gl. (81) aus Gl. (80). 2. Wegen der Bestimmungsmethode für  $\chi$ ; nach dieser Methode erhält man z. B. aus der nebenbei abgeleiteten Formel für die Polarisierbarkeit  $\alpha$  für das Wasserstoffatom im Grundzustand 4 atomare Einheiten, während bessere Methoden 4,5 liefern. 3. Es wurde für den ungestörten Rumpf Kugelsymmetrie vorausgesetzt.