

Magnetische Wechselwirkung der Elektronen II*

Martha K. Heitzmann

Z. Naturforsch. **33a**, 903–906 (1978); eingegangen am 26. April 1978

Magnetic Interaction of Electrons

The dipolmoments of the electrons destruct the infinite coulomb potential, forming a potentialwell with a surrounding wall instead, if they are in the right position. The possible eigenvalues can be seen in the exited states of the helium atom. They also must contribute to the energy of the Helium atom and other two-electron systems in the groundstate. The negative ion H^- and the molecule H_2 are included.

Für zwei Elektronen stellt das Potential der elektrischen Abstoßung mit kleiner werdendem Abstand eine unendlich hohe und damit undurchdringliche Potentialschwelle dar. Da Elektronen auch magnetische Dipolmomente haben, sollte man deren Potential ebenfalls berücksichtigen. Bei richtiger Lage der Dipole zueinander kann die Kraft anziehend und damit das Potential negativ sein. Da ein Dipolpotential stärker abfällt als das Coulombpotential, bei Abständen von 10^{-9} cm und größer ist es meist vernachlässigbar klein, gibt es auch einen zwar kleinen aber doch möglichen Abstand, wo beide Größen gleich werden. Die Spitze der Potentialschwelle wird dann durch das überlagerte stark ansteigende negative Potential abgeschnitten. Es entsteht ein Wall mit einem flachen Maximum und einem anschließenden Potentialtopf zu kleineren Entfernung (Abbildung 1). Der Wall ist nicht mehr unendlich hoch, so daß quantentheoretisch auch für Teilchen mit Energien, die kleiner als der Maximalwert sind, eine Durchdringungsmöglichkeit besteht. Da die Tiefe des Topfes vorerst nicht bekannt ist, lassen sich noch keine Angaben machen über Eigenwerte, die das Zurücktunnellen verhindern würden. Dagegen könnte eine Schrödinger-Gleichung für die Relativbewegung zweier Elektronen mit den beiden entgegengesetzten Potentialen solche ergeben. Statt der Masse m muß die reduzierte Masse $m/2$ benutzt werden, r bedeutet den gegenseitigen Abstand. Mit der Elementarladung e und dem Bohrschen Magneton μ_b ist das Coulombpotential e^2/r und das magnetische Dipolpotential $-\mu_b^2/r^3$. Aus

$$(-\hbar^2/m) \Delta u (-\mu_b^2/r^3 + e^2/r) u = E u \\ \text{mit } u = R(r) f(\vartheta, \varphi) \quad (1)$$

* Teil I in Z. Naturforsch. **30a**, 1776 (1975).

Sonderdruckanforderungen an: Dr. M. K. Heitzmann, Bundesallee 100, D-3300 Braunschweig.

erhält man für den Radialanteil:

$$R'' + (2/r) R' + [m/\hbar^2 (-E + e^2/r^2 (\mu_b^2/e^2 r - r))] - l(l+1)/r^2 R = 0. \quad (2)$$

$$W'' + (1/x) W' + (1 - v^2/x^2) W = 0 \quad (3)$$

Besselsche Differentialgleichung zum Vergleich.

In (2) wurde im Potentialglied e^2/r^2 herausgezogen, die folgende Klammer bleibt positiv, solange r kleiner als ein bestimmter Wert $r_{(+)}$ bleibt, sie

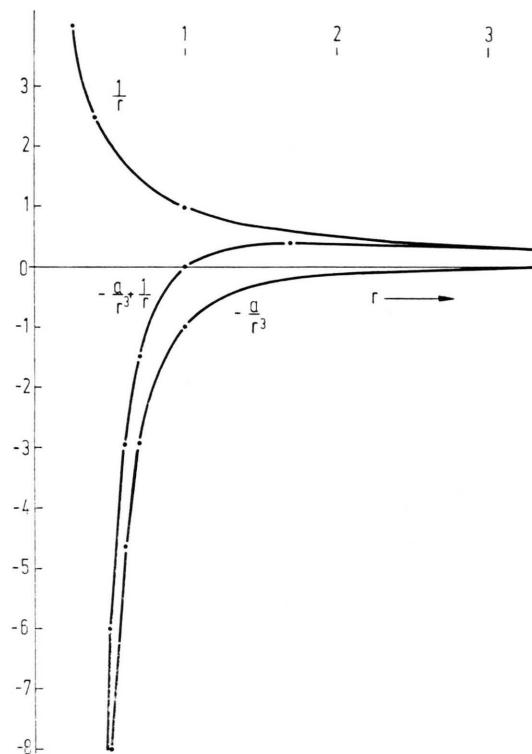


Abb. 1. Potentiale $1/r$, $-a/r^3$ und $-a/r^3 + 1/r$. Der Abstand, bei dem $-1/r = -a/r^3$, die Summe beider gleich null ist, beträgt für Elektronen $1,93 \cdot 10^{-11}$ cm.



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 digitized 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.

bestimmt also den Radius des bindenden Potentials. Vernachlässigt man die restliche r -Abhängigkeit in der Klammer, so besteht jetzt also die Aufgabe für das stark singuläre Potential $-e^2/r^2$ die Eigenwerte zu bestimmen. Falls noch ein anderes anziehendes Potential vorhanden ist, läßt sich ein $1/r^2$ -Potential mit dem des Drehimpulses zusammenfassen. Hier dagegen ist es *das* bindende Potential. Abgesehen von der Klammer für $r_{(+)}$ und für $l=0$ hat die Schrödinger-Gleichung (2) die Form der Besselschen Gleichung (3). Es besteht nur der wesentliche Unterschied, daß die Vorzeichen von v^2 und vom Energieparameter umgekehrt sind, so daß die Eigenfunktionen Besselfunktionen mit imaginärem Index und Argument sind. Für diesen recht unbequemen Fall werden bei Case [1] Eigenwerte angegeben, wobei vorausgesetzt wird, daß innerhalb eines sehr kleinen Abstandes r_0 das Potential den konstanten Wert V_0 hat.

Die Eigenwerte η_n für ganzzahliges n sind:

$$\eta_n = \exp [B - (n + 1/2) \pi/\lambda].$$

Dabei ist B eine Phasenkonstante, die hier weggelassen wird, λ enthält den Wert von V_0 . Wenn diese Eigenwerte hier wegen der Klammer auch nur angenähert gelten, so soll doch versucht werden sie mit den als solche erkennbaren zu vergleichen. Die Eigenwerte haben der Formel nach einen Häufungspunkt bei der Energie null. Der tiefste Eigenwert mit ($n=0$) hängt von der Tiefe des Potentialtopfes ab, bleibt also endlich, wenn wie bei der genannten Rechnung von einem r_0 ab ein konstanter Wert V_0 angenommen wird. Aus einer wenn auch nur angenäherten Angabe des tiefsten Eigenwertes läßt sich dann eine Aussage über die ungefähre Größe von V_0 machen.

Die Eigenwerte für das behandelte Potential sollten sich aus der Energiedifferenz der Ortho- und der Paraterme des angeregten Helium-Atoms ersehen lassen. Der Energieausdruck zweier Dipole m_1 und m_2 in einer Ebene

$$U = 1/r^3 [(m_1 m_2) - 3(m_1 \mathbf{n})(m_2 \mathbf{n})] \quad (4)$$

mit \mathbf{n} als Abstandseinheitsvektor ergibt den doppelten Wert für ausgerichtete hintereinanderliegende Dipole wie für antiparallele nebeneinanderliegende Dipole. Dem entsprechend sind auch die Triplettzustände des Orthoheliums fester gebunden und liegen tiefer als die Singlettniveaus des Paraheliums bei gleichen Quantenzahlen n und l .

Mit der Differenz zwischen doppeltem und einfachen Energiewert kennt man auch den einfachen Wert. Aus einem Niveauschema des Heliums, bei dem die Energieskala in eV gegeben ist [2], entnimmt man für die Differenz zwischen 2s und 2S 0,77 eV und für die Differenz zwischen 3s und 3S etwa 0,2 eV usw. (man darf hier nur die Niveaus mit $l=0$ nehmen, weil der Eigenwertausdruck nur für $l=0$ gilt). Da in dem Eigenwertausdruck die Konstante λ nicht bekannt ist, die Quantenzahlen aber im Exponenten stehen, sollten die Eigenwerte bei Benutzung einer logarithmischen Teilung der Ordinate bei gleichen Schritten der Abszisse auf einer Geraden liegen, was die aus der Niveaudarstellung entnommenen Werte nahezu erfüllen. Die Verlängerung der Geraden und deren Wert bei dem nächst kleineren n gibt den Eigenwert für den Grundzustand. Das sind hier etwa 2,5 eV. Die Quantenzahlen der Relativbewegung der Elektronen sind hier mit denen im Atom als identisch angenommen. Eine genauere Angabe ist hier, wo es sich ohnehin nur um angenäherte Werte handelt nicht möglich, weiter unten wird sich ein besserer Wert ergeben. Allein schon durch die Tatsache, daß Eigenwerte möglich sind, wird verhindert, daß Teilchen, die einmal den Potentialwall durchquert haben, wieder zurücktunneln. Schon der schwächste Eigenwert mit einer Energie nahe bei null bedeutet, daß die elektrische Abstoßung durch die magnetische Dipolanziehung überwunden ist. Tiefe Eigenwerte ergeben zusätzliche Bindungsenergien.

Auf solche zusätzlichen Bindungsenergien läßt sich der Anstieg der Ionisierungsenergie beim zweiten Elektron einer S-Schale zurückführen und auch der Anstieg der Ionisationsenergie beim Auffüllen der p-Schalen, wie es kürzlich in einem Aufsatz zur 90-Jahr-Feier der PTB behandelt wurde.

Auch das Helium-Problem kann hiermit eine andere Deutung als bisher erfahren.

Der Eigenwert der Bindung der beiden K-Elektronen bei Berücksichtigung der magnetischen Dipolenergie muß auch im Grundzustand der Atome mit höherem Z enthalten sein als eine Konstante oder eine nur schwach von Z abhängige Größe. Aus einer Zusammenstellung der Ionisierungsenergien aller Elektronen [4] der ersten 20 Elemente ist ersichtlich, daß die Bindung des ersten, innersten Elektrons allein streng $E_1 = E_0 Z^2$ ist ($E_0 = 13,6$ eV). Das Gesetz für die Bindungsenergie des zweiten Elektrons ist nicht so direkt ersichtlich. Es besteht

eine Abhängigkeit von Z^2 , doch $E_0(Z-1)^2$ gibt zu kleine und $E_0(Z-1)Z$ zu große Werte für E_2 . Dagegen zeigt die Differenz der Ionisierungsenergien der beiden Elektronen einen linearen Anstieg mit Z , im Bereich der durch Messung erhaltenen Werte bis $Z=8$. Diese Gerade geht nicht durch den Nullpunkt, sie hat bei $Z=0$ einen negativen Wert:

$$E_1 - E_2 = Z \cdot 17 \text{ eV} - 4,2 \text{ eV} \quad (\text{Abb. 2}).$$

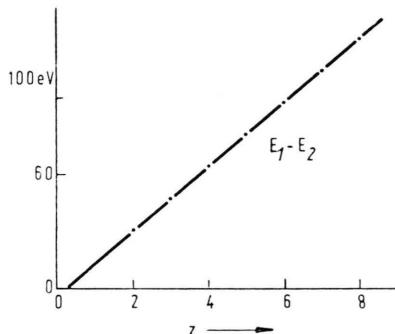


Abb. 2. Differenz der Bindungsenergien der beiden K-Elektronen $E_1 - E_2$ in eV für $Z = 2$ bis 8; E-Werte aus Ardenne-Tafeln [4].

Da E_1 gleich E_0Z^2 ist, muß E_2 gleich

$$E_0(Z^2 - 1,25Z) + 4,2 \text{ eV}$$

sein. E_2 enthält also eine Konstante, nämlich 4,2 eV (4,18). Die Formel ergibt für $Z=2$ die bekannten 24,6 eV. Für $Z=1$ erhält man ein E_2 von 0,78 eV, also bis auf eine kleine Abweichung die Bindungsenergie des Elektrons beim negativen Ion des Wasserstoffs H^- von 0,75 eV. Für $Z=0$ bleibt für E_2 noch ein Wert von 4,2 eV, also bis auf einen kleinen Rest die Bindungsenergie des Wasserstoffmoleküls von 4,4 eV.

Andere Deutung des Helium-Problems.

Die beiden Elektronen des Helium-Atoms werden im Grundzustand als gleichberechtigt angesehen, weil sie gleiche Haupt- und Drehimpulsquantenzahlen n und l haben ($n=1$ und $l=0$). Wegen des Pauli-Prinzips haben sie verschiedene Spins und damit entgegengesetzte magnetische Momente. Diese Annahme wird hier ebenfalls benutzt. In einer gemeinsamen Schrödinger-Gleichung sollte außer dem Potential der elektrischen Abstoßung auch das der Spins oder der magnetischen Dipolmomente als Wechselwirkung für die beiden Elektronen stehen; hier wird letzteres benutzt. Das gesamte Störglied läßt sich dann durch seinen Eigenwert ersetzen. Bisher wird für jedes Elektron die

Ladung $Z=2$ angesetzt. Die gegenseitige Abschirmung wird dadurch berücksichtigt, daß Eigenfunktionen mit anderen Ladungskonstanten benutzt werden, deren Wert so gewählt wird, daß das Energieminimum erreicht wird. Im Exponenten der Eigenfunktionen steht dann die Ladungsgröße $2-s$ mit $s=5/16$ also 1,69. Weil Funktionen mit $z=1,69$ nicht die Eigenfunktionen zum Potentialansatz mit $Z=2$ sind, wird bei Flügge [3] der abgespaltene Ladungsanteil in den Störoperator hineingezogen und bringt diesen auf null.

In unserem Fall dagegen, wo das gesamte Störglied durch seinen Eigenwert zur Bindungsenergie beitragen kann, kann man direkt kleinere Ladungen ansetzen. Mit den zugehörigen Eigenfunktionen erhält man dann Energien von $2E_0Z^2$, die für verschiedene Z -Werte in der folgenden Tabelle angegeben sind. Aus der Differenz zur Gesamtenergie von 79 eV, die dann vom Störglied geliefert wird, ersieht man die richtige Ladung. Wenn keine Energie für das Störglied abgegeben werden muß, gibt ein Ladungsansatz von 2,0, von 1,9 und auch 1,8 für jedes Elektron zu groÙe Energie. Je nachdem, ob man den Eigenwert etwas unter drei oder den später erhaltenen Wert von etwas über vier eV annehmen will, kommt man mit 1,66 bis 1,67 als Ladungsansatz aus. Der ideale Ladungswert wäre 1,5. 2 mal 1,5 gleich drei positive und eine negative der elektrischen Abstoßung, also zwei positive Ladungen für zwei Elektronen. Im neutralen He-Atom neutralisiert jedes Elektron eine positive Kernladung. Die Schrödinger-Gleichung ist zwar keine Ladungsgleichung, aber der Ladungswert im Potentialansatz ergibt die Energie (s. Tabelle).

Tabelle 1. Die Bindungsenergie des He-Atoms für verschiedene Ladungswerte Z mit der zugehörigen Eigenfunktion $E = 2E_0 \cdot Z^2$ und die Differenz zur Gesamtenergie von 79,0 eV (24,6 + 54,4 eV).

Z	$2E_0 \cdot Z^2$	Diff. zu 79,0 eV
2,0	108,8	29,8
1,9	98,2	19,2
1,8	88,1	9,1
1,7	78,6	- 0,4
1,68	76,8	- 2,2
1,67	75,9	- 3,1
1,66	75,0	- 4,0
1,65	74,2	- 4,8
1,64	73,3	- 5,7
1,60	69,6	- 9,4
1,50	61,2	- 17,8

$E_0 = 13,6$ eV ist die Bindungsenergie des Wasserstoffs.

Mit der Einbeziehung der magnetischen Dipolwechselwirkung in das Störglied* werden die Eigenfunktionen nur wenig geändert vom Ladungswert von 1,69 auf 1,66. Man muß aber eine Phasenbeziehung hinzufügen: Die Schwingungen um oder durch den Kern müssen zeitlich gleichphasig erfolgen, da die Teilchen kleine Abstände voneinander haben müssen, was ja bei der symmetrischen Ortsfunktion hier möglich ist. Benutzt man nur die elektrische Abstoßung im Störglied, sollte man zeit-

* Bei den Berechnungen von Bindungsenergien der Grundzustände nach der Hartree-Fock-Methode des self-consistentfield heißt es: „The interaction of each pair of electrons as a function of their separation distance r_{ij} causes extreme difficulty in the solution of ...“ [5].

lich gegenphasiges Verhalten mit möglichst großen gegenseitigen Entfernungen annehmen, kleinere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Gebieten mit hohem positivem Potential. Das würde sich bei der Integration des Störgliedes auswirken und einen kleineren Wert ergeben.

Der Grund dafür, daß hier die magnetische Dipolwechselwirkung und nicht die Spinoperatoren benutzt werden, wurde bereits kürzlich erläutert. Die magnetische Dipolenergie paßt außerdem so gut zum Pauliprinzip, daß weitere Folgerungen nahe liegen.

Herrn Prof. Dr. H. Korte danke ich für anregende Diskussionen.

- [1] K. M. Case, Singular Potentials, *Phys. Rev.* **80**, 797 (1950).
- [2] W. Grotrian, *Graph. Darst. d. Spektren*, Springer Verlag, Berlin 1928.
- [3] S. Flügge, *Rechenmeth. d. Quantentheorie*, Springer Verlag, Berlin 1965, S. 225.
- [4] M. v. Ardenne, *Tabellen zur angewandten Physik*, 2. Aufl. 1973, Bd. 1, VEB Deutscher Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1973, S. 580.
- [5] J. B. Mann, *Atomic Data a. Nuclear Data Tables*, Academic Press, New York, London, Vol. **12**, No. 1 (1973).