

Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium.

Von Egil A. Hylleraas in Oslo.

(Eingegangen am 22. Februar 1929.)

Der Grundterm des Heliums wird nach einer neuen Methode berechnet, wobei die Übereinstimmung mit dem spektroskopisch gefundenen Wert bis ins Gebiet der Feinstruktur verfolgt werden kann. Die neue Methode besteht darin, daß man Winkelgrößen vermeidet und dafür nur metrische Abstände, die eine direkte physikalische Bedeutung haben, als unabhängige Variable verwendet. — Bei Ortho-Helium sind die Rechnungen nicht so weit geführt. Doch ist auch hier mit einfachen Mitteln ein so guter Wert erhalten, daß man mit Sicherheit auf die absolute Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung schließen darf.

Es ist eine prinzipiell äußerst wichtige Frage, ob die numerische Berechnung der Energieniveaus nach der Wellenmechanik auch bei Mehrelektronenproblemen wirklich zu exakten Ergebnissen führt. Man braucht nur an das Scheitern der klassischen Quantentheorie schon beim Zweielektronenproblem des Heliums zu erinnern, um einzusehen, daß eine solche Übereinstimmung von vornherein gar nicht selbstverständlich ist. Es sprechen zwar dafür nicht nur die glänzenden Ergebnisse der neuen Theorie in fast allen qualitativen, sowie beim Eielektronenproblem auch in quantitativen Fragen, sondern auch die folgende Tatsache. Es bestehen bei der Formulierung der Mehrelektronenprobleme nach der Wellenmechanik keine Schwierigkeiten mehr von der Art wie diejenigen, mit denen die ältere Theorie zu kämpfen hatte, und die auf der Anwendung der klassischen Mechanik beruhten. Denn die Gleichungen der Wellenmechanik sind nach bekannten mathematischen Methoden prinzipiell lösbar. Solange aber die rechnerischen Schwierigkeiten bei Mehrelektronenproblemen nicht in einem einzigen Punkte ganz durchbrochen sind, bleibt die Frage doch bis zu einem gewissen Grade offen.

Wenn es überhaupt gelingen soll, Eigenwerte bei Mehrelektronenproblemen exakt zu berechnen (im Sinne spektroskopischer Genauigkeit), so muß man selbstverständlich mit dem einfachsten, dem Heliumproblem, anfangen. Hier ist man nun schon früher durch die Untersuchungen von Kellner*, Slater** und vom Verfasser*** ziemlich weit gekommen. Man kann die Ergebnisse dieser Rechnungen dahin zusammenfassen, daß die Theorie einen Grundterm von Helium liefert, der innerhalb der

* G. W. Kellner, ZS. f. Phys. **44**, 91, 1927.

** J. C. Slater, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 423, 1927.

*** E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **48**, 469, 1928.

Fehlergrenzen der direkten Messungen (durch Elektronenstöße) liegt. Gegenüber den viel genaueren spektroskopischen Messungen von Lyman* reichen aber die verwendeten Rechenmethoden nicht aus.

Es ist nun ziemlich klar, daß, wenn hier schon die äußerste Grenze der Leistungsfähigkeit solcher Rechnungen erreicht wäre, die exakte Behandlung schwieriger Probleme ganz aussichtslos sein müsse. Deswegen habe ich die Hoffnung auf einen weiteren Vorstoß nicht ganz aufgeben können, und nach wiederholten vergeblichen Versuchen ist es mir schließlich gelungen, eine Methode zu finden, die bei Helium zu dem erwünschten Ziele führt und hoffentlich auch bei anderen Problemen sich als fruchtbar erweisen wird.

Zur Orientierung gebe ich sogleich den von Lyman gefundenen Grundterm des Heliums an. Er entspricht der Wellenzahl

$$198298 \text{ cm}^{-1},$$

oder in $4 Rh$ gemessen bei Hinzufügen der Energie des He-Ions,

$$E = -1,45175 \cdot 4 Rh, \quad \frac{1}{c} R = \frac{1}{c} R_{\infty} = 109737 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Ionisierungsspannung beträgt demnach

$$26,46 \text{ Volt}.$$

Nun ein paar Worte über die drei zitierten früheren Arbeiten. In der Kellnerschen Arbeit sowie in der meinigen wurde das Ritzsche Verfahren benutzt und die Lösung nach einem mit den Wasserstoffeigenfunktionen nahe verwandten Funktionensystem entwickelt. Die Vollständigkeit des Systems wurde durch Aufhebung der Abhängigkeit des Arguments von der Quantenzahl gesichert, um das sonst notwendige Heranziehen der Eigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums zu vermeiden. Dafür aber verloren die Funktionen ihre Orthogonalitätseigenschaften. Kellner erhielt in der vierten Näherung den Wert 23,7 Volt, während meine Rechnungen in der elften Näherung den Wert 24,35 Volt ergaben. Slater benutzte ein wesentlich anderes Verfahren, ähnlich der von Burreau** beim Wasserstoffmolekulation verwendeten Methode, die auf die analytische Darstellung der Eigenfunktion verzichtet und durch gewisse numerische Reihenentwicklungen ihr Ziel erreicht. Er erhielt für den Grundzustand einen sehr guten Wert für die Ionisierungsspannung, nämlich ebenfalls 24,35 Volt.

* Th. Lyman, *Astroph. Journ.* **60**, 1, 1924.

** Ø. Burreau, *Kgl. Danske Vid. Selskab. Mathematisk-fysiske Meddelelser* **7**, Nr. 14, 1927.

Es ist nach allgemeinen Sätzen bekannt, daß bei dem ersten Eigenwert jede Näherung einen zu hohen, nie einen zu tiefen Wert liefert. Diese einseitige Annäherung ist für die Festlegung der Konvergenzgrenze nicht sehr bequem und kann bei solchen Rechnungen ohne Konvergenzabschätzungen zu mehr oder weniger berechtigten Einwänden Anlaß geben. In einer neuen, nicht veröffentlichten Arbeit habe ich daher versucht, die Rechnungen durch Heranziehen eines wirklichen Orthogonalsystems* möglichst weit zu vereinfachen, um eine Abschätzung auch nach der anderen Seite hin zu ermöglichen. Es ließ sich dies durch Aufstellung expliziter Formeln für einige der wichtigsten Elemente der Energiematrix bewerkstelligen. Als untere Grenze ergab sich ein Wert, der einer Ionisierungsspannung von 24,7 Volt entspricht. Diese Abschätzung war zwar mathematisch nicht absolut exakt, vom rechnerischen Standpunkt aber völlig überzeugend. Die andere Aufgabe der Rechnung, das Minimum noch weiter nach unten zu drücken, war ohne wesentlichen Erfolg. Nur mit äußerster Mühe gelang es, den Eigenwert um einen Betrag von etwa 0,03 Volt zu verbessern. Dagegen konnte ich die früheren Rechnungen Schritt für Schritt verifizieren**. Das Endergebnis waren also die Grenzwerte 24,38 bis 24,7 Volt für die Ionisierungsspannung.

Ich glaube, daß die Veröffentlichung dieser äußerst schwerfälligen Rechnungen jetzt weniger Interesse hat, weil ich eine viel einfachere und leistungsfähigere Methode gefunden habe, die in überraschender Weise weit schneller zum Ziele führt, und ich beschränke mich daher im folgenden auf die mit ihrer Hilfe erhaltenen Resultate.

Der Grundterm von Par-Helium. Wenn wir rationelle Längen- und Energieeinheiten einführen, nämlich die wohlbekannten Größen

$$\frac{a_H}{2Z} = \frac{a_H}{4} \quad \text{und} \quad Z^2 R h = 4 R h, \quad (1)$$

so erhält die Wellengleichung von Helium die einfache Form

$$\mathcal{A}_1 \psi + \mathcal{A}_2 \psi + \left(\frac{\lambda}{4} + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{1}{2r_{12}} \right) \psi = 0, \quad (2)$$

wobei $\lambda = \frac{E}{4 R h}$ der neue Eigenwertparameter ist.

* Man braucht nur die Laguerre-Polynome L_{n+l}^{2l+1} durch solche vom Typus L_{n+l+1}^{2l+2} zu ersetzen.

** Dagegen ist das im „Zusatz bei der Korrektur“ angegebene Resultat 24,41 Volt, das ich durch Anwendung gemischter Helium- und Wasserstoffeigenfunktionen erhielt, wegen eines kleinen Rechenfehlers falsch. In der Tat kann man auf diesem Wege nicht weiterkommen, da die langsame Konvergenz der Rechnungen auf die Entwicklung von $1/r_{12}$ nach Kugelfunktionen von \mathcal{P}_{12} beruht.

In der potentiellen Energie treten nur drei unabhängige Größen auf, und es läßt sich daher ein einfacheres dreidimensionales Eigenwertproblem aufstellen, das uns einen Teil der Eigenwerte von Gleichung (2) liefert, nämlich die kugelsymmetrischen S -Terme. Dies habe ich in meiner früheren Arbeit ausführlich auseinandergesetzt. Man braucht also nur als unabhängige Variable drei Größen zu wählen, die die Form und Größe des Dreiecks $(r_1 r_2 r_{12})$ bestimmen. Die anderen drei Variablen können beliebige Winkelgrößen sein, die die Lage des Dreiecks im Raume festlegen. Wir dürfen also voraussetzen, daß die S -Lösungen, unter denen sich auch die Grundlösung befindet, von den drei letzten Variablen unabhängig sind.

Die neue Methode besteht nun darin, daß die drei in dem Ausdruck für die potentielle Energie direkt vorkommenden Größen r_1, r_2, r_{12} als unabhängige Variable gewählt werden, statt früher r_1, r_2 , und ϑ , der Winkel zwischen r_1 und r_2 .

Wir machen also den Ansatz

$$\left. \begin{aligned} \psi &= \psi(r_1, r_2, r_{12}), \\ r_1^2 &= x_1^2 + y_1^2 + z_1^2, \\ r_2^2 &= x_2^2 + y_2^2 + z_2^2, \\ r_{12}^2 &= (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

und erhalten nach leichten Rechnungen

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial x_1} &= \frac{\partial \psi}{\partial r_1} \frac{x_1}{r_1} + \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} \frac{x_1 - x_2}{r_{12}}, \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1^2} \frac{x_1^2}{r_1^2} + \frac{\partial \psi}{\partial r_1} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{x_1^2}{r_1^3} \right) + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_{12}^2} \frac{(x_1 - x_2)^2}{r_{12}^2} \\ &\quad + \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{(x_1 - x_2)^2}{r_{12}^3} \right) + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1 \partial r_{12}} \frac{x_1 (x_1 - x_2)}{r_1 r_{12}}, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

und entsprechende Ausdrücke für die anderen Abteilungen. Man erhält somit als Eigenwertproblem der S -Terme die Gleichung

$$\begin{aligned} &\frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial r_1} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2} \frac{\partial \psi}{\partial r_2} + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_{12}^2} + \frac{4}{r_{12}} \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} \\ &\quad + \frac{r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2}{r_1 r_{12}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1 \partial r_{12}} + \frac{r_2^2 - r_1^2 + r_{12}^2}{r_2 r_{12}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1 \partial r_{12}} \\ &\quad + \left(\frac{\lambda}{4} + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{1}{2 r_{12}} \right) \psi = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Diese Gleichung wird nach Multiplikation mit der Dichtefunktion $r_1 r_2 r_{12}$ selbstadjungiert und ist also die Eulersche Gleichung eines Variationsproblems. Dies Variationsproblem lautet:

$$\left. \begin{aligned} & \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{|r_2-r_1|}^{r_2+r_1} dr_{12} \left\{ r_1 r_2 r_{12} \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial r_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial r_2} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} \right)^2 \right] \right. \\ & + r_2 (r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2) \frac{\partial \psi}{\partial r_1} \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} + r_1 (r_2^2 - r_1^2 + r_{12}^2) \frac{\partial \psi}{\partial r_2} \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} \\ & \left. - \left[r_{12} (r_1 + r_2) - \frac{r_1 r_2}{2} \right] \psi^2 \right\} = \text{Min} = \lambda \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

mit der Nebenbedingung

$$\frac{1}{4} \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \int_{|r_2-r_1|}^{r_2+r_1} dr_{12} r_1 r_2 r_{12} \psi^2 = 1.$$

Nun sind bekanntlich die Lösungen in r_1 und r_2 entweder symmetrisch oder antisymmetrisch. Man beschränkt sich daher mit Vorteil auf die Hälfte des Integrationsgebietes, z. B. auf $r_2 > r_1$, und führt auf der „Schnittlinie“ $r_1 = r_2$ den Par- und Ortho-Lösungen entsprechende Randbedingungen ein, so daß man zwei getrennte Eigenwertprobleme zu betrachten hat. Es empfiehlt sich, noch neue, in bezug auf die beiden Elektronen „elliptische“ Koordinaten,

$$s = r_1 + r_2, \quad t = -r_1 + r_2, \quad u = r_{12}, \quad (7)$$

einzuführen. Um lästige Zahlenfaktoren zu vermeiden, wählt man eine etwas abgeänderte Normierung und erhält

$$\left. \begin{aligned} & \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \left\{ u (s^2 - t^2) \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial u} \right)^2 \right] \right. \\ & + 2 s (u^2 - t^2) \frac{\partial \psi}{\partial s} \frac{\partial \psi}{\partial u} + 2 t (s^2 - u^2) \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial u} \\ & \left. - \left[2 s u - \frac{s^2 - t^2}{4} \right] \psi^2 \right\} = \text{Min} = \lambda \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

mit der Nebenbedingung

$$\frac{1}{8} \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u (s^2 - t^2) \psi^2 = 1$$

und den Randbedingungen bei $\beta = 0$:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \text{ (Par-He)} \quad \text{bzw.} \quad \psi = 0 \text{ (Ortho-He)}. \quad (8a)$$

Wir betrachten zunächst nur den ersten Fall (Par-He). Wie kommt man nun in einfachster Weise zur Lösung dieses Problems. Um das klarer zu machen, wollen wir schrittweise vorgehen. Wenn das von der gegenseitigen Störung der Elektronen herrührende Glied $\frac{1}{4}(s^2 - t^2)$ nicht vorhanden wäre, so wäre die exakte Lösung des Grundzustandes $\psi = e^{-\frac{s}{2}}$ eine nur von s abhängige Funktion. Es ist daher von Interesse, zu sehen, was man erhält, wenn man nur solche, von t und u unabhängige Funktionen zur Konkurrenz heranzieht. Die Integrationen über t und u lassen sich dann ohne weiteres ausführen, und wir erhalten das einfachere eindimensionale Eigenwertproblem

$$\left. \begin{aligned} \int_0^\infty \left\{ \frac{4}{15} s^5 \left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 - \left(\frac{2}{3} s^4 - \frac{5}{48} s^4 \right) \psi^2 \right\} ds &= \text{Min} = \lambda, \\ \frac{1}{8} \int_0^\infty \frac{4}{15} s^5 \psi^2 ds &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

oder die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 \psi}{ds^2} + \frac{5}{s} \frac{d\psi}{ds} + \left(\frac{\lambda}{8} + \frac{5}{2} \frac{1}{s} - \frac{25}{64} \frac{1}{s} \right) \psi = 0, \quad (9a)$$

deren exakte Lösung durch die Funktion

$$\psi = e^{-\frac{27}{32} \frac{s}{2}} \quad (10)$$

mit dem Eigenwert

$$\lambda = -\frac{729}{512} = -1,4238 \quad (10a)$$

gegeben ist. Dies Resultat ist folgendermaßen zu interpretieren. Der Kern wirkt durchschnittlich nicht mit der vollen Kernladung 2, sondern wegen gegenseitiger Abschirmung der beiden Elektronen mit der reduzierten Kernladung $\frac{27}{16} = 1,6875$. Von diesem Gedanken ausgehend hat zuerst Kellner versucht, eine schnellere Konvergenz zu erzwingen, indem er die metrischen Argumente mit einer verfügbaren Konstante multiplizierte. Diese Methode, die wir als „Variation der Argumente“ bezeichnen wollen, wird sich wegen des extremalen Charakters der Eigenwerte als sehr fruchtbar erweisen.

Wir können nun auf dem eingeschlagenen Wege weitergehen und ein zweidimensionales Problem betrachten, entweder dem Ansatz $\psi = \psi(s, t)$ oder auch $\psi = \psi(s, u)$ entsprechend. Wir behandeln zunächst den ersten Fall. Da man hier nicht ohne weiteres eine exakte Lösung erhalten kann, lohnt es sich nicht, die Gleichungen hinzuschreiben. Wir lassen uns aber von denselben physikalischen Gedanken weiter leiten. Die Konfiguration der Elektronen wird wohl vorwiegend von der Art sein, daß man von einem äußeren und einem inneren Elektron sprechen darf, was eine verschiedene Abschirmung der Kernladung gegenüber den beiden Elektronen bedeuten würde. Es entspricht dies für den Grundzustand dem Ansatz

$$\left. \begin{aligned} \psi &= e^{-c_1 \frac{r_1}{2} - c_2 \frac{r_2}{2}} + e^{-c_1 \frac{r_2}{2} - c_2 \frac{r_1}{2}} = 2 e^{-k \frac{s}{2}} \mathfrak{E} 0 f c \frac{t}{2}, \\ k &= \frac{c_1 + c_2}{2}, \quad c = \frac{c_1 - c_2}{2}, \quad \mathfrak{E} 0 f x = \frac{1}{2} (e^x + e^{-x}). \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Nimmt man einen solchen Ausdruck als Näherungslösung und bestimmt die Konstanten k und c bzw. c_1 und c_2 mit Hilfe der Minimumbedingung, so erhält man bei

$$\left. \begin{aligned} k &= 0,85, \quad c = 0,25 \quad \text{bzw.} \quad c_1 = 1,1, \quad c_2 = 0,6 \\ \lambda &= -1,4377. \end{aligned} \right\} \quad (11a)$$

Auf das innere Elektron wirkt also durchschnittlich die Kernladung 2,2, auf das äußere die Kernladung 1,2, oder anders ausgedrückt, das innere Elektron schirmt die Kernladung um den Betrag 0,8 ab, wird aber selbst gewissermaßen von dem äußeren Elektron gegen den Kern gedrückt entsprechend der „negativen“ Abschirmung $-0,2$. Es ist dies die sinngemäße Verfeinerung des im „Zusatz bei der Korrektur“ meiner früheren Arbeit angegebenen Verfahrens, wobei „gemischte Helium- und Wasserstofffunktionen“ verwendet wurden.

Der exakte Eigenwert dieses zweidimensionalen Problems liegt, wie die früheren Rechnungen zeigen, bei $\lambda = -1,4388$ bis $-1,4392$, und der Näherungswert (11a) ist also sehr gut. Dies ist ein Zeichen dafür, daß die „Methode der Variation der Argumente“ mit einfachen analytischen Ausdrücken recht gute Annäherungen gestattet.

Wie ist nun die Abhängigkeit der Eigenfunktion von der dritten Variablen $u = r_{12}$ am einfachsten auszudrücken? Die Antwort scheint nach den bisherigen Resultaten ziemlich klar zu sein. Die Anziehung des Kernes auf die beiden Elektronen spiegelt sich in dem Auftreten von Exponentialfunktionen mit negativen Exponenten in r_1 und r_2 wieder.

Man muß dann erwarten, die gegenseitige Abstoßung der Elektronen durch eine entsprechende Funktion mit positiven Exponenten in $u = r_{12}$ berücksichtigen zu können.

Wir gehen auch hier schrittweise vor und betrachten das dem Ansatz

$$\psi = e^{-k \frac{s}{2}} e^{c_1 \frac{u}{2}} \quad (12)$$

entsprechende zweidimensionale Eigenwertproblem in s und u . Das bei Variation von k und c_1 erhaltene Minimum liegt bei

$$\left. \begin{array}{l} k = 0,93, \quad c_1 = 0,13 \\ \lambda = -1,4448 \end{array} \right\} \quad (12a)$$

als Zeichen dafür, daß u einen bedeutend größeren Einfluß auf den Eigenwert hat als t .

Die Eigenfunktion des dreidimensionalen Problems setzen wir nun in der Form

$$\psi = e^{-k \frac{s}{2}} \mathfrak{Erf} c \frac{t}{2} e^{c_1 \frac{u}{2}} \quad (13)$$

an und bestimmen wieder die Konstanten mit Hilfe der Minimumbedingung. Man erhält bei

$$\left. \begin{array}{l} k = 0,908, \quad c = 0,21, \quad c_1 = 0,10, \\ \lambda = -1,4497. \end{array} \right\} \quad (13a)$$

Die genaue Ausführung der Rechnungen gebe ich hier nicht, da sie ziemlich uninteressant sind und da bei Ortho-Helium uns ähnliche Rechnungen begegnen werden.

Bei meinen früheren Rechnungen konnte ich erst in der elften Näherung den Wert $\lambda = -1,4496$ erhalten; hier läßt sich mit einem einfachen analytischen Ausdruck schon in der dritten Näherung ein noch besserer Wert finden, ja man könnte ihn wegen der einfachen Gestalt der Eigenfunktion als eine erste Näherung betrachten. Es tritt also der Vorteil bei der Wahl von $u = r_{12}$ als unabhängige Variable deutlich hervor.

Ich sollte vermuten, daß bei dieser Lösung praktisch eine Grenze erreicht ist für Funktionen, die man in der Form $\psi = S(s) T(t) U(u)$ darstellen kann. Daß man bei diesem Ansatz den exakten Eigenwert nicht erreichen kann, ist nicht merkwürdig, denn die Differentialgleichung ist ja nicht separierbar, und man muß daher die exakte Eigenfunktion irgendwie additiv zusammensetzen

Wir werden sogleich auf eine sinnngemäße Verallgemeinerung der Funktion (13) geführt, wenn wir die Exponentialfunktion in s beibehalten, dagegen die beiden letzten Faktoren in eine Reihe entwickelt denken. Die Reihe enthält sämtliche Potenzen von u , die geraden Potenzen von t plus Produktglieder. Die Exponentialfunktion sorgt dafür, daß die Funktion im Unendlichen verschwindet. Soll aber eine solche Darstellung für jede Funktion gültig sein, so muß man auch Potenzen von s in der Reihenentwicklung mitnehmen. Als endliche Form der Eigenfunktion setzen wir daher

$$\left. \begin{aligned} \psi &= \varphi(k s, k t, k u), \\ \varphi &= e^{-\frac{s}{2}} P(s, t, u), \\ P &= \sum_{n, l, m=0}^{\infty} c_{n, 2 l, m} s^n t^{2 l} u^m. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Um die Rechnungen bequemer zu machen, sind hier sämtliche Argumente mit der Konstante k multipliziert, welches nur eine Modifizierung der Längeneinheit oder eine „Streckung des Grundgebiets“ bedeutet. Mit diesem Ansatz gehen wir in das Variationsproblem Gleichung (8) ein und erhalten, indem wir jetzt von jeder Normierung der Funktion φ absehen, das gewöhnliche Minimumproblem in den Koeffizienten $c_{n, 2 l, m}$ und k :

$$\left. \begin{aligned} \frac{k^2 M - k L}{N} &= \text{Min} = \lambda, \\ M &= \int_0^{\infty} ds \int_0^s du \int_0^u dt \left\{ u(s^2 - t^2) \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial u} \right)^2 \right] \right. \\ &\quad \left. + 2 s(u^2 - t^2) \frac{\partial \varphi}{\partial s} \frac{\partial \varphi}{\partial u} + 2 t(s^2 - u^2) \frac{\partial \varphi}{\partial t} \frac{\partial \varphi}{\partial u} \right\}, \\ L &= \int_0^{\infty} ds \int_0^s du \int_0^u dt \left(2 s u - \frac{s^2 - t^2}{4} \right) \varphi^2, \\ N &= \int_0^{\infty} ds \int_0^s du \int_0^u dt u(s^2 - t^2) \varphi^2, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

denn M , L und N sind ja quadratische Formen in den Koeffizienten $c_{n, 2 l, m}$. Die Größe k kann man sogleich mit Hilfe der Minimumforderung eliminieren und man erhält statt (15) das Minimumproblem

$$-\frac{L^2}{4 M N} = \text{Min} = \lambda. \quad (16)$$

Die nötigen Integrationen sind hier, wenigstens bei den ersten Gliedern in der Entwicklung von P , besonders einfach (von Reihenentwicklungen wie früher bei $\frac{1}{r_{12}}$ ist keine Rede mehr). Es treten nur Integrale vom Typus

$$\int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \cdot e^{-s} s^p t^q u^r = \frac{(p+r+q+2)!}{(q+1)(r+q+2)} \quad (17)$$

auf.

Der Übersichtlichkeit halber begnügen wir uns zunächst mit der dritten Näherung, die wir bei $c_{000} = 1$ und mit etwas anderen Bezeichnungen schreiben:

$$\varphi = e^{-\frac{s}{2}} (1 + c_1 u + c_2 t^2). \quad (18)$$

Die Rechnungen sind hier so einfach, daß sie von jedermann in kurzer Zeit wiederholt werden können. Man erhält:

$$\left. \begin{aligned} M &= 8 + 50 c_1 + 96 c_2 & L &= 13,5 + 104 c_1 + 174 c_2 \\ &+ 128 c_1^2 + 584 c_1 c_2 &&+ 253 c_1^3 + 1024 c_1 c_2 \\ &+ 1920 c_2^2, &&+ 2148 c_2^3, \\ N &= 4 + 35 c_1 + 48 c_2 \\ &+ 96 c_1^2 + 308 c_1 c_2 \\ &+ 576 c_2^2. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Das Minimum läßt sich in gewöhnlicher Weise ermitteln, indem wir den Logarithmus des Ausdrucks (16) nach c_1 und c_2 differenzieren. Es ergibt sich die Bedingung

$$\frac{2}{L} \frac{\partial L}{\partial c_1} - \frac{1}{M} \frac{\partial M}{\partial c_1} - \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial c_1} = 0 \quad (20)$$

und eine entsprechende Gleichung. Man findet ohne wesentliche Mühe, daß das Minimum ungefähr bei $c_1 = 0,08$, $c_2 = 0,01$ liegen muß. Für diese Werte errechnet man dann leicht

$$\left. \begin{aligned} M &= 14,4384, & L &= 26,2132, & N &= 8,1984, \\ \lambda &= -1,45122. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Die dritte Näherung erscheint also hier um etwa 0,0015 verbessert gegenüber der Produktdarstellung (13). In den zweiten Näherungen erhält man dagegen bei $c_1 = 0$, $c_2 = 0,0124$, $\lambda = -1,4384$ eine Verbesserung von 0,0007 gegen (11a), bzw. bei $c_2 = 0$, $c_1 = 0,1$, $\lambda = -1,4456$ eine Verbesserung von 0,0008 gegen (12a). Die beiden

Verbesserungen addieren sich also praktisch in der dritten Näherung zu $0,0007 + 0,0008 = 0,0015$. Es tritt also hier die größere Schmiegsamkeit der additiv zusammengesetzten Funktion (18) deutlich hervor.

Von nun an wird die Änderung des Eigenwerts bei Heranziehung neuer Glieder sehr klein, und ich habe viel herumrechnen müssen, um einen weiteren Vorstoß zu machen. Es ergab sich zum Schluß, daß die nächstwichtigsten Glieder die folgenden waren:

$$s, s^2 \text{ und } u^2,$$

die zusammen einen Beitrag von etwa 0,0004 liefern. Der Einfluß des wichtigsten Produktgliedes ut^2 ist möglicherweise von derselben Größenordnung, übersteigt jedoch jedenfalls nicht 0,0001. Weitere Glieder werden einzeln in der vierten Dezimale sicher nicht merklich, wahrscheinlich kaum in der fünften.

Beschränken wir uns also auf die Näherung

$$\varphi = e^{-\frac{s}{2}} (c_0 + c_1 u + c_2 t^2 + c_3 s + c_4 s^2 + c_5 u^2), \quad (22)$$

so erhalten wir beim Einsetzen in (15), nach Ausführung der nötigen Integrationen,

$$\left. \begin{aligned} M &= c_0 (8c_0 + 50c_1 + 96c_2 + 64c_3 + 288c_4 + 192c_5) \\ &\quad + c_1 (128c_1 + 584c_2 + 270c_3 + 1600c_4 + 1400c_5) \\ &\quad + c_2 (1920c_2 + 576c_3 + 3840c_4 + 3840c_5) \\ &\quad + c_3 (176c_3 + 2112c_4 + 1344c_5) \\ &\quad + c_4 (8064c_4 + 9984c_5) \\ &\quad + 4992c_5^2, \\ L &= c_0 (13,5c_0 + 104c_1 + 174c_2 + 135c_3 + 810c_4 + 506c_5) \\ &\quad + c_1 (253c_1 + 1024c_2 + 624c_3 + 4368c_4 + 2976c_5) \\ &\quad + c_2 (2148c_2 + 1218c_3 + 9744c_4 + 7064c_5) \\ &\quad + c_3 (405c_3 + 5670c_4 + 3542c_5) \\ &\quad + c_4 (22\,680c_4 + 28\,336c_5) \\ &\quad + 10\,260c_5^2, \\ N &= c_0 (4c_0 + 35c_1 + 48c_2 + 48c_3 + 336c_4 + 192c_5) \\ &\quad + c_1 (96c_1 + 308c_2 + 245c_3 + 1960c_4 + 1260c_5) \\ &\quad + c_2 (576c_2 + 384c_3 + 3456c_4 + 2304c_5) \\ &\quad + c_3 (168c_3 + 2688c_4 + 1536c_5) \\ &\quad + c_4 (12\,096c_4 + 13\,824c_5) \\ &\quad + 4\,800c_5^2. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Hier ist der Koeffizient c_0 wieder eingeführt, der aber beliebig, z. B. gleich 1, gewählt werden kann. Würden wir nun von der Gleichung (16) ausgehen, so würde die Bestimmung des Minimums nach (20) zu schwierig werden. Wir gehen daher auf Gleichung (15) zurück, die wir in der Form

$$N\lambda = k^2 M - kL \quad (15a)$$

schreiben. Differenzieren wir nach c_0, c_1, \dots und bemerken, daß das Minimum durch $\frac{\partial \lambda}{\partial c_0} = 0, \frac{\partial \lambda}{\partial c_1} = 0, \dots$ bestimmt ist, so erhalten wir zur Ermittlung der Koeffizienten c_0, c_1, \dots die linearen homogenen Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \lambda \frac{\partial N}{\partial c_0} - k^2 \frac{\partial M}{\partial c_0} + k \frac{\partial L}{\partial c_0} &= 0, \\ \lambda \frac{\partial N}{\partial c_1} - k^2 \frac{\partial M}{\partial c_1} + k \frac{\partial L}{\partial c_1} &= 0, \\ \dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Als Bedingung der Lösbarkeit erhält man eine Determinantengleichung sechsten Grades, deren tiefste Wurzel unser gesuchter Eigenwert ist. Setzt man diesen Wert in (24) ein, so lassen sich dann die entsprechenden Koeffizienten bestimmen. Zuerst muß man aber k geeignet wählen. Nun entspricht das Resultat (21) ungefähr dem Werte $k = 0,91$ wegen $k = \frac{L}{2M}$. Wir wählen also diesen Wert und erhalten mit einer Genauigkeit von vier Dezimalen

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= -1,4516, \\ c_1 &= 0,0972, \quad c_2 = 0,0097, \quad c_3 = -0,0277, \\ c_4 &= 0,0025, \quad c_5 = -0,0024, \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

indem c_0 willkürlich gleich Eins gesetzt ist. Um das Resultat zu kontrollieren, setzen wir die Werte in Gleichung (16) ein und können dann wegen der direkten Rechnung auch die fünfte Dezimale von λ angeben. Es ergibt sich, indem man zuerst die Werte

$$M = 13,49979, \quad L = 24,54166, \quad N = 7,68365 \quad (26)$$

berechnet,

$$\lambda = -1,45162 \quad \text{bzw.} \quad E = -1,45162 Rk \quad (26a)$$

gegen den experimentellen Wert

$$E = -1,45175 Rk.$$

Der Unterschied beträgt nur 0,09 %₀₀ des ganzen Termwertes, und die Übereinstimmung liegt also praktisch innerhalb des Gebiets der Feinstruktur.

Der Grundterm von Ortho-Helium. Wir wollen nun versuchen, auch den Grundterm des Eigenwertproblems (8) mit der Randbedingung $\psi = 0$ bei $\beta = 0$, d. h. den tiefsten Term von Ortho-Helium zu berechnen. Es lautet die exakte Eigenfunktion des ungestörten Problems [beim Streichen des Störungsgliedes $\frac{1}{2r_{12}}$ Gleichung (5) bzw. $\frac{s^2 - t^2}{4}$ Gleichung (8)]:

$$\left. \begin{aligned} \psi &= e^{-\frac{r_2}{2} - \frac{r_1}{4}} \left(2 - \frac{r_1}{2}\right) - e^{-\frac{r_1}{2} - \frac{r_2}{4}} \left(2 - \frac{r_2}{2}\right) \\ &= e^{-\frac{3}{8}s} \left(\frac{s}{2} \operatorname{Sin} \frac{t}{8} + \frac{t}{2} \operatorname{Cos} \frac{t}{8} - 4 \operatorname{Sin} \frac{t}{8} \right), \\ \operatorname{Sin} x &= \frac{e^x - e^{-x}}{2}, \quad \operatorname{Cos} x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Wegen der Ungleichung

$$x \operatorname{Cos} x > \operatorname{Sin} x, \text{ wenn } x > 0,$$

erkennt man, daß diese Funktion ausschließlich positiv ist, außer für $t = 0$, wo die Funktion entsprechend den Randbedingungen gleich Null ist. Sie hat also als erste Lösung unseres spezielleren Problems keinen Knoten (als zweite Lösung des ganzen He-Problems hat sie dagegen den einen Knoten $t = 0$ bzw. $r_1 = r_2$), wie es schon aus allgemeinen Sätzen folgt. Man könnte nun daran denken, die Methode der „Variation der Argumente“ auf die Funktion der linken Seite von (27) anzuwenden und also die Funktion

$$\psi = e^{-\frac{c_1 r_2}{2} - \frac{c_2 r_1}{4}} \left(2 - \frac{c_2 r_1}{2}\right) - e^{-\frac{c_1 r_1}{2} - \frac{c_2 r_2}{4}} \left(2 - \frac{c_2 r_2}{2}\right) \quad (28)$$

als erste Näherung heranzuziehen. Entsprechend den physikalischen Verhältnissen, reduzierter Kernwirkung auf das äußere Elektron, müßte dann c_2 von der Größenordnung $\frac{1}{2}$, c_1 von der Größenordnung 1 sein. Unglücklicherweise treten, wenn $c_2 < c_1$, bei kleinen Werten von s und t falsche Knotenlinien auf, die Funktion ist nicht ausschließlich positiv. Die Rechnungen ergeben daher nur mäßig gute Näherungswerte. In der Funktion der rechten Seite aber können wir die Argumente s und t in dieser Weise variieren, ohne auf solche Schwierigkeiten zu stoßen, nur

ist dann die physikalische Interpretierung nicht so einfach. Wir begnügen uns aber hier mit etwas einfacheren Rechnungen. Das Hauptglied der Funktion (27) ist nämlich das erste Glied, denn das zweite und das dritte heben sich in nullter Näherung gegeneinander auf. In der Tat erhalten wir, wenn wir $\text{Sin} \frac{t}{8}$ vor die Klammer setzen, die Reihenentwicklung

$$\psi = e^{-\frac{3}{8}s} \text{Sin} \frac{t}{8} \left(\frac{s}{2} + \frac{t^2}{48} + \dots \right). \quad (29)$$

Wir dürfen daher erwarten, daß das erste Glied die wesentlichsten Züge der Eigenfunktion beschreibt, denn die höheren Potenzen in t machen sich bei kleinen und mäßigen Werten von t weniger bemerkbar. Um jedoch eine Kontrolle zu haben, behandeln wir gleichzeitig das gestörte und das ungestörte Problem.

Der tiefste Term von Ortho-Helium* entspricht der Wellenzahl 38455 cm^{-1} und hat also in $4 R h$ gemessen bei Hinzufügung der Energie des Ions den Wert

$$\lambda = -1,0876. \quad (30)$$

Der entsprechende Eigenwert des (künstlichen) ungestörten Problems ist

$$\lambda = -1,25. \quad (30 a)$$

Nimmt man einfach das erste Glied in ungeänderter Form als erste Näherung, so erhält man, wie aus den später folgenden Rechnungen leicht zu verifizieren ist, die Näherungswerte

$$\lambda = -1,0397 \text{ bzw. } \lambda = -1,2393. \quad (30 b)$$

Die Übereinstimmung ist also noch sehr schlecht, besonders beim gestörten Problem. Wir gehen aber ruhig weiter und versuchen eine „Variation der Argumente“, d. h. wir setzen die Funktion in der Form an:

$$\left. \begin{aligned} \psi &= \varphi(k s, k t) \\ \varphi &= e^{-\frac{s}{2}} \text{Sin} \frac{c}{2} t. s. \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

* Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, 5. Aufl. Bd. II, S. 852, 1923.

Nach Einsetzen in (8) und Ausführung der nötigen Integrationen erhält man folgenden Ausdruck für den Eigenwert λ :

$$\lambda = \left\{ 2(1+c^2) + \frac{336}{N} c^2 - \frac{6A_4 + 10A_3 + 12A_2 + 12A_1}{N} \right\} k^2 - \frac{(12A_5 + 21A_4 + 27A_3 + 30A_2 + 30A_1) - \left(\frac{3}{2}A_4 + \frac{15}{4}A_3 + 6A_2 + \frac{15}{2}A_1 \right)}{N} k, \quad (32)$$

$$N = \frac{1}{8}(24A_5 + 54A_4 + 78A_3 + 90A_2 + 90A_1),$$

$$A_1 = \frac{1}{1-c} + \frac{1}{1+c} - 2, \quad A_2 = \frac{1}{(1-c)^2} + \frac{1}{(1+c)^2} - 2, \dots$$

Dabei stammt das Glied $\frac{3}{2}A_4 + \frac{15}{4}A_3 + 6A_2 + \frac{15}{2}A_1$ von dem Störungsglied $\frac{1}{r_{12}}$ bzw. $\frac{1}{4}(s^2 - t^2)$, und beim ungestörten Problem hat man nur dies Glied wegzulassen. In diesem Falle liegt das Minimum bei $c = 0,44$, $k = 0,7742$. Man findet

$$\lambda = -1,2486, \quad (33)$$

also einen nur um 0,0014 zu hohen Wert. Der durch das Weglassen der höheren Potenzen von t entstandene Fehler läßt sich also in weitgehendem Maße durch Variation der Argumente kompensieren.

Berücksichtigt man dagegen die Störung, so liegt das Minimum bei $c = 0,60$, $k = 0,6870$ und man erhält den Wert

$$\lambda = -1,0855. \quad (34)$$

Gegen den experimentellen Wert liegt dieser also um einen Betrag von 0,0021 zu hoch. Wir sehen also, wie schon solche einfachen Rechnungen auf eine absolute Übereinstimmung hindeuten.

Um die Eigenfunktion richtig darstellen zu können, müßte man natürlich in (31) s durch ein Polynom

$$P = \sum_{n, l, m=0}^{\infty} s^n t^{2l} u^m \quad (35)$$

ersetzen. Das nächstwichtigste Glied wäre dann nach (29) die Potenz t^2 , und ich sollte vermuten, daß man beim ungestörten Problem damit praktisch den Wert $-1,25$ erreichen würde. Beim gestörten Problem sind daneben auch andere Glieder als die Potenzen von t möglicherweise von einiger Bedeutung, besonders die Glieder in u . Trotz der zweifellos

überwiegenden Bedeutung des Gliedes t^2 habe ich es daher für wichtiger gehalten, zuerst den Einfluß der Koordinate $u = r_{12}$ zu berücksichtigen. Ich mache also statt (31) den Ansatz

$$\varphi = e^{-\frac{s}{2}} \sin \frac{c}{2} t (s + c_1 u). \quad (36)$$

Man erhält beim Ausrechnen eine etwas umständliche Formel, die ich indessen doch der Vollständigkeit halber hinschreibe:

$$\left. \begin{aligned} \lambda = & \left\{ 2(1 + c^2) + \frac{1}{N} \left[(336 + 490c_1 + 192c_1^2)c^2 \right. \right. \\ & - (6A_4 + 10A_3 + 12A_2 + 12A_1) \\ & - (9A_4 + 14A_3 + 16A_2 + 16A_1)c_1 \\ & - (3A_4 + 4A_3 + 4,5A_2 + 4,5A_1)c_1^2 + (3B_4 + 5B_3 + 4B_2)cc_1 \\ & \left. \left. + \left(3B_4 + 3B_3 + \frac{3}{2}B_2 \right)cc_1^2 \right] k^2 \right. \\ & + \frac{1}{N} \left\{ (12A_5 + 21A_4 + 27A_3 + 30A_2 + 30A_1) \right. \\ & + (12A_5 + 18A_4 + 20A_3 + 20A_2 + 20A_1)2c_1 \\ & + (12A_5 + 15A_4 + 15A_3 + 15A_2 + 15A_1)c_1^2 \\ & - \left[\left(\frac{3}{2}A_4 + \frac{15}{4}A_3 + 6A_2 + \frac{15}{2}A_1 \right) \right. \\ & + \left(\frac{3}{2}A_4 + 3A_3 + \frac{15}{4}A_2 + \frac{15}{4}A_1 \right)2c_1 \\ & \left. \left. + \left(\frac{3}{2}A_4 + \frac{9}{4}A_3 + \frac{5}{2}A_2 + \frac{5}{2}A_1 \right)c_1^2 \right] k, \right. \\ N = & \frac{1}{8} \{ (24A_5 + 54A_4 + 78A_3 + 90A_2 + 90A_1) \\ & + (24A_5 + 45A_4 + 56A_3 + 60A_2 + 60A_1)2c_1 \\ & + (24A_5 + 36A_4 + 42A_3 + 45A_2 + 45A_1)c_1^2 \}, \\ B_1 = & \frac{1}{1-c} - \frac{1}{1+c}, \quad B_2 = \frac{1}{(1-c)^2} - \frac{1}{(1+c)^2}, \dots \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

A_1, A_2, \dots haben die frühere Bedeutung. Die eckige Klammer $\left[\left(\frac{3}{2}A_4 + \dots \right) + \dots \right]$ stammt von dem Störungsglied. Wir finden, wie zu erwarten ist, daß der beim ungestörten Problem erhaltene Wert sich durch diesen Ansatz nicht merkbar verbessern läßt. Beim gestörten

Problem dagegen finden wir, indem wir den Wert $c = 0,6$ festhalten, daß das Minimum bei $c_1 = 0,2$, $k = 0,6800$ liegt. Es wird dann

$$\lambda = -1,0862. \quad (38)$$

Der Unterschied zwischen dem berechneten und beobachteten Wert ist nun 0,0014, also genau derselbe wie beim ungestörten Problem zwischen dem nach demselben Verfahren erhaltenen und dem theoretisch exakten Eigenwert.

Trotzdem ich ziemlich überzeugt bin, daß das Heranziehen des Gliedes t^2 die noch vorhandene Differenz auf eine ganz andere Größenordnung herabdrücken würde*, habe ich vorläufig die etwas mühsamen Rechnungen nicht weitergeführt, da ich glaube, daß die Übereinstimmung praktisch schon gesichert ist. Die Güte der Näherung beurteilt man am

* Zusatz bei der Korrektur. Nach dem Absenden des Manuskripts habe ich die dem Ansatz

$$\psi = \varphi(ks, kt), \quad \varphi = e^{-\frac{s}{2}} \sin \frac{c}{2} t(s + c_2 t^2)$$

entsprechenden Rechnungen durchgeführt. Man erhält für λ eine der Gl. (37) ähnliche Formel. Vernachlässigt man das Störungsglied, so ergibt sich das Minimum $\lambda = -1,2499$ bei $k = 0,7514$, $c = \frac{1}{3}$, $c_2 = 0,045$, entsprechend der Näherungslösung

$$\psi = e^{-0,3757 s} \sin 0,1252 t \cdot (s + 0,0338 t^2),$$

während die entsprechende Entwicklung der exakten Eigenfunktion lautet:

$$\psi = e^{-\frac{s}{8}} \sin \frac{1}{8} t \cdot \left(s + \frac{t^2}{24} - \frac{t^4}{23\,040} + \frac{t^6}{15\,482\,280} + \dots \right).$$

Berücksichtigt man dagegen die Störung, so liegt das Minimum ungefähr bei $k = 0,6521$, $c = \frac{4}{9}$, $c_2 = 0,1$. Für diese Werte findet man

$$\lambda = -1,0871,$$

also eine Verbesserung um 0,0016 gegen die erste Näherung. Nun ist die entsprechende Verbesserung bei Berücksichtigung des Gliedes $c_1 u$ [siehe (34) und (38)] gleich 0,0007. Bei gleichzeitiger Berücksichtigung der beiden Glieder $c_1 u$ und $c_2 t^2$ addieren sich in der ersten Näherung ihre Beiträge. Doch ist, wie die Erfahrung lehrt, die Änderung des Eigenwertes gewöhnlich etwas kleiner als die Summe der einzelnen Änderungen. Die Durchrechnung der dritten Näherung müßte also sicher einen zwischen $-1,0871$ und $-1,0878$ liegenden Näherungswert für λ ergeben, und dieser müßte wahrscheinlich ungefähr von derselben Genauigkeit sein wie der beim ungestörten Problem erhaltene Näherungswert. Wir sehen hieraus deutlich, daß $-1,0876$ eine höchstwahrscheinliche Konvergenzgrenze unserer Näherungswerte ist. Der oben erhaltene Wert $-1,0871$ entspricht der effektiven Quantenzahl $n^* = 1,694$, und wir erhalten daher schon in dieser zweiten Näherung mit einer Genauigkeit bis auf zwei Dezimalen die richtige Rydbergkorrektur, $\delta = -0,31$.

besten beim Vergleich der Rydbergkorrekturen oder der effektiven Quantenzahlen. Wir ziehen also die Energie des He-Ions ab und schreiben die „Energie des Leuchtelektrons“ in der Form

$$E = -\frac{R h}{n^{*2}}. \quad (39)$$

Man erhält dann nach den Berechnungen

$$n^* = 1,70, \quad (39a)$$

gegen den experimentellen Wert

$$n^* = 1,69. \quad (39b)$$

Wir merken uns den geringen Einfluß der Koordinate $u = r_{12}$ auf den Eigenwert beim Ortho-Helium, im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Par-Helium. Dies ist durchaus verständlich. Denn bei $t = 0$, also auch bei $u = 0$ wird die Eigenfunktion wegen der Antisymmetrie gleich Null. Dadurch ist dem Streben der beiden Elektronen, sich möglichst weit voneinander zu entfernen, schon in weitgehendem Maße Rechnung getragen.

Massenkorrektur bei Helium. Bis jetzt haben wir keine Rücksicht auf die Mitbewegung des Kerns genommen. Es zeigt sich aber, daß dessen Berücksichtigung keine ernsten Schwierigkeiten bereitet. In den rationellen Einheiten Gleichung (1) lautet die vollständige Schrödingergleichung:

$$\frac{m}{m_{\text{He}}} \Delta_k \psi + \Delta_1 \psi + \Delta_2 \psi + \left(\frac{\lambda}{4} + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{1}{2r_{12}} \right) \psi = 0, \quad (40)$$

die also nun neundimensional ist. Δ_k bezieht sich auf die Koordinaten X, Y und Z des Kerns. Wir können auch hier die Berechnung der s -Terme auf die Lösung eines dreidimensionalen Eigenwertproblems in den unabhängigen Variablen r_1, r_2, r_{12} reduzieren. Die anderen sechs Variablen können die drei Schwerpunktskoordinaten und drei, das Dreieck (r_1, r_2, r_{12}) orientierende Winkel sein. Da jeder Punkt im Raume für den Schwerpunkt gleich wahrscheinlich ist, und ebenfalls jede Orientierung des Dreiecks, so darf man also die Unabhängigkeit der Eigenfunktion von diesen sechs Variablen voraussetzen und den Ansatz machen:

$$\left. \begin{aligned} \psi &= \psi(r_1, r_2, r_{12}) \\ r_1^2 &= (X-x_1)^2 + (Y-y_1)^2 + (Z-z_1)^2, \quad r_2^2 = (X-x_2)^2 + (Y-y_2)^2 + (Z-z_2)^2, \\ r_{12}^2 &= (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2. \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

Wir erhalten genau die Gleichung (5), nur mit dem Zusatzgliede

$$\frac{m}{m_{\text{He}}} \mathcal{A}_k \psi = \frac{m}{m_{\text{He}}} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial r_1} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2} \frac{\partial \psi}{\partial r_2} + \frac{r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2}{r_1 r_2} \frac{\partial \psi}{\partial r_1} \frac{\partial \psi}{\partial r_2} \right]. \quad (42)$$

Dieser Ausdruck wird auch nach Multiplikation mit $r_1 r_2 r_{12}$ selbstadjungiert, und wir finden somit in dem Variationsproblem (6) das Zusatzglied

$$\frac{m}{m_{\text{He}}} \left\{ r_1 r_2 r_{12} \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial r_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial r_2} \right)^2 \right] + r_{12} (r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2) \frac{\partial \psi}{\partial r_1} \frac{\partial \psi}{\partial r_2} \right\}, \quad (43)$$

in dem Integranden bzw. in dem Variationsproblem (8) das Zusatzglied

$$\frac{m}{m_{\text{He}}} \left\{ u (s^2 - t^2) \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 \right] + u (s^2 + t^2 - 2u^2) \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 - \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 \right] \right\}. \quad (44)$$

Vernachlässigen wir in erster Näherung die Abhängigkeit der Eigenfunktion ψ von der Variablen $u = r_{12}$, so können wir über $u = r_{12}$ integrieren. Dann verschwindet das letzte Glied in (43) und (44), sowie natürlich die Ableitung $\frac{\partial \psi}{\partial u} = \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}}$ in (6) und (8). Aus dem so erhaltenen zweidimensionalen Variationsproblem leiten wir die Differentialgleichung ab:

$$\left(1 + \frac{m}{m_{\text{He}}} \right) \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial \psi}{\partial r_1} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2} \frac{\partial \psi}{\partial r_2} \right] + \left(\frac{\lambda}{4} + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{r_1 + r_2 - |r_2 - r_1|}{4 r_1 r_2} \right) \psi = 0. \quad (45)$$

Setzen wir hier

$$\left. \begin{aligned} \psi(r_1, r_2) &= \varphi(r'_1, r'_2), \\ r_1 &= \left(1 + \frac{m}{m_{\text{He}}} \right) r'_1, \quad r_2 = \left(1 + \frac{m}{m_{\text{He}}} \right) r'_2, \quad \left(1 + \frac{m}{m_{\text{He}}} \right) \lambda = \lambda', \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

so erhalten wir für φ die Gleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r_1'^2} + \frac{2}{r_1'} \frac{\partial \varphi}{\partial r_1'} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r_2'^2} + \frac{2}{r_2'} \frac{\partial \varphi}{\partial r_2'} + \left(\frac{\lambda'}{4} + \frac{1}{r_1'} + \frac{1}{r_2'} - \frac{r_1' + r_2' - |r_2' - r_1'|}{r_1' r_2'} \right) \varphi = 0, \quad (47)$$

eine Gleichung von genau demselben Typus wie bei unendlich schwerem Kern. Die Energie wird

$$E = -4 R_{\infty} h \lambda = -\frac{4 R_{\infty} h \lambda'}{1 + \frac{m}{m_{\text{He}}}} = -4 R_{\text{He}} h \lambda'. \quad (48)$$

Solange wir uns also auf die Abhängigkeit der Eigenfunktion von r_1 und r_2 bzw. s und t beschränken, bedürfen die früheren Rechnungen keiner anderen Korrektur als des Ersetzens der Rydbergkonstante R_{∞} durch die reduzierte Rydbergkonstante R_{He} des He-Ions. Die weiteren

Rechnungen lassen sich auch ohne wesentliche Schwierigkeiten korrigieren. Es kommt aber auch bei Berücksichtigung von $u = r_{12}$ abhängiger Glieder [vgl. (18) und (22)] praktisch dasselbe heraus. Demnach sind beim Vergleich der berechneten und beobachteten Werte die Terme nicht in R_∞ sondern in R_{He} zu messen. Beim Ortho-Helium macht sich dies in den gegebenen Dezimalen nicht bemerkbar, beim Par-Helium dagegen wird die Energie:

$$E = -1,45182 \cdot 4 R_{\text{He}} h,$$

die wir mit der berechneten Energie

$$E = -1,45162 \cdot 4 R_{\text{He}} h$$

zu vergleichen haben. Die Übereinstimmung wird also schlechter. Der Unterschied wird 0,14 Promille gegen früher 0,09 Promille. Es geht aber daraus deutlich hervor, wie die Übereinstimmung ins Gebiet der feineren Korrekturen gerückt ist. So würde die Relativitätskorrektur in entgegengesetzter Richtung wirken. Sie ist aber kleiner als die Massenkorrektur, z. B. beim He-Ion im Grundzustand ist das Verhältnis ungefähr wie 2:5.

Zusammenfassung. Die Energie des Heliums im Grundzustand ist nach einer neuen Methode berechnet, die nur die in dem Ausdruck für die potentielle Energie direkt vorkommenden metrischen Größen als Variable verwendet und sich deswegen durch eine äußerst schnelle Konvergenz auszeichnet. Der berechnete Wert unterscheidet sich von dem beobachteten nur um einen Betrag von der Größenordnung der Korrektur für die Kernbewegung und der relativistischen und magnetischen Korrekturen.

Bei Ortho-Helium ist die Genauigkeit nicht so weit getrieben, doch deutet der mit sehr einfachen Mitteln erhaltene tiefste Eigenwert auch hier entschieden auf eine absolute Übereinstimmung zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Wert hin.

Oslo, Fysisk Institut, Februar 1929.
