

## Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems \*).

Von V. Fock in Leningrad.

(Eingegangen am 21. Februar 1930.)

Das Variationsprinzip  $\int \delta \bar{\Psi} (L - E) \Psi d\tau = 0$  ( $L$  = Energieoperator) liefert bekanntlich die Wellengleichung im Konfigurationsraum. Es wird gezeigt, daß der Ansatz  $\Psi = \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N)$  ( $N$  = Anzahl der Elektronen) zu den Gleichungen der Hartreeschen Theorie des „selfconsistent field“ führt. Dieser Ansatz hat aber nicht die richtige Symmetrie. In dem wichtigen Spezialfall der „völligen Entartung des Termsystems“ kann aber  $\Psi$  durch ein Produkt zweier Determinanten [Formel (50) des Textes] approximiert werden. Die entsprechende Rechnung wird durchgeführt. Die Gleichungen, die sich für  $\psi_i(x)$  ergeben, enthalten „Austauschglieder“ und können als Eulersche Gleichungen eines dreidimensionalen Variationsproblems mit der Energie als Wirkungsintegral [Formel (93)] aufgefaßt werden. Die Gleichungen sind nicht wesentlich komplizierter als die von Hartree, dürften aber viel genauere Resultate ergeben. Zum Schluß wird eine Formel für die Intensitäten angegeben, die Glieder enthält, welche einer „Umgruppierung“ der inneren Elektronen bei einem Quantensprung entsprechen.

1. Das nichtrelativistische quantenmechanische Mehrkörperproblem hat bereits in den ersten Arbeiten von E. Schrödinger\*\* seine mathematische Formulierung gefunden. Eine exakte Lösung der Schrödingerschen Wellengleichung im 3  $N$ -dimensionalen Konfigurationsraum ( $N$  = Anzahl der Elektronen) bietet aber unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten, und bei der Behandlung dieses Problems ist man auf Näherungsmethoden angewiesen.

Eine geistreiche Näherungsmethode ist von D. R. Hartree\*\*\* vorgeschlagen worden. Die Ableitung der Wellengleichung von Hartree beruht aber auf physikalischen Betrachtungen, deren Beziehung zur Schrödingerschen Wellengleichung nicht von vornherein klar ist und erst nachträglich durch eine besondere Untersuchung\*\*\*\* aufgestellt werden mußte.

In der Methode von Hartree (method of selfconsistent field) wird der klassische Begriff der Bahn (in sinngemäßer quantenmechanischer

\* Vorgetragen in der Russischen Physikalisch-Chemischen Gesellschaft am 17. Dezember 1929.

\*\* E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem I, II, III und IV. Ann. d. Phys. 1926.

\*\*\* D. R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Proc. Cambr. Phil. Soc. 24, 89, 111, 1928.

\*\*\*\* J. A. Gaunt, A Theory of Hartrees atomic fields. Proc. Cambr. Phil. Soc. 24, 328, 1928.

Deutung) beibehalten, was der gesamten Methode eine große physikalische Anschaulichkeit verleiht. Daß der Begriff der Bahn auch in der Quantenmechanik in weitgehendem Maße brauchbar ist, wird durch die Möglichkeit bestätigt, die Atomspektren auf Grund der alten Bohrschen Theorie zu klassifizieren. Es entsteht nun die Frage, ob die Methode von Hartree auch wirklich das Optimum leistet, das mit der Beschreibung des Zustandes eines Atoms durch Angabe der Bahnen (Wellenfunktionen) einzelner Elektronen verträglich ist.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir zeigen, daß dieses Optimum in der Hartreeschen Methode noch nicht erreicht wird. Mit Hilfe des Variationsprinzips wollen wir für dreidimensionale Wellenfunktionen ein Gleichungssystem aufstellen, das genauer ist als dasjenige von Hartree. In unserem Gleichungssystem treten Glieder auf, die den sogenannten „Austausch“ repräsentieren; die Vernachlässigung der Austauschglieder führt zu dem Gleichungssystem von Hartree zurück.

In unserer Theorie wird der Spin nur insofern berücksichtigt, als es erforderlich ist, dem Pauliprinzip Rechnung zu tragen; der Spin tritt also nur implizite auf, indem er die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktion beeinflußt. Die Spinglieder im Energieoperator werden dagegen vernachlässigt. Eine solche Betrachtungsweise ist aber wohl berechtigt, denn die Spinkorrekturen sind jedenfalls kleiner als die, welche durch den „Austausch“ verursacht werden.

2. Die Schrödingersche Wellengleichung ist bekanntlich die Eulersche Gleichung des Variationsproblems

$$\delta \int \bar{\psi} (L - E) \psi d\tau = 0, \quad (1)$$

wo  $L$  der Energieoperator ist. Wegen der Selbstadjungiertheit von  $L$  kann die Gleichung (1), wie leicht zu beweisen ist, durch

$$\int \delta \bar{\psi} (L - E) \psi d\tau = 0 \quad (2)$$

ersetzt werden.

Wir wollen im folgenden die drei Koordinaten  $x_k, y_k, z_k$  eines Elektrons durch ein Zeichen  $x_k$  andeuten.

Ferner ist es zweckmäßig, mit Hartree sogenannte „atomare“ Maßeinheiten zu benutzen, nämlich

$$\text{Länge: } a_H = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ cm,} \quad \begin{array}{l} \text{Radius des ersten} \\ \text{Bohrschen Kreises,} \end{array}$$

$$\text{Ladung: } e = 4,77 \cdot 10^{-10} \text{ CGS,} \quad \text{Ladung eines Elektrons,}$$

$$\text{Masse: } m = 9,00 \cdot 10^{-28} \text{ g,} \quad \text{Masse eines Elektrons.}$$

In diesen Einheiten ist der numerische Wert von  $h/2\pi$  gleich 1 und derjenige der Lichtgeschwindigkeit gleich 137 (reziproker Wert der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstante).

In atomaren Einheiten ausgedrückt lautet der Energieoperator für das  $N$ -Elektronenproblem:

$$\left. \begin{aligned} L &= \sum_{k=1}^N H_k + \sum_{i>k=1}^N \frac{1}{r_{ik}}, \\ H_k &= -\frac{1}{2} \Delta_k - \frac{N}{r_k}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Hier bezeichnet  $\Delta_k$  den auf die Koordinaten des  $k$ -ten Elektrons angewandten Laplaceschen Operator,  $r_k$  die Entfernung des  $k$ -ten Elektrons vom Kern,  $r_{ik}$  den Abstand zwischen den Elektronen  $i$  und  $k$ .

Im Variationsproblem (1) oder (2) können wir nun für  $\Psi$  verschiedene Ansätze machen. Suchen wir  $\Psi$  in Form einer endlichen Summe von Produkten von Funktionen  $\psi_i(x_i)$  der Koordinaten je eines Elektrons, so können wir sagen, daß im betrachteten Zustand des Atoms bestimmte Bahnen vertreten und mit einer bestimmten Zahl von Elektronen besetzt sind. Die betreffende Beschreibung des Atomzustandes kann daher als mit der Bahnvorstellung verträglich angesehen werden.

Verschiedenen Ansätzen für die Wellenfunktion entsprechen verschiedene Gleichungssysteme für die einzelnen Funktionen  $\psi_i$ . Wie sich zeigen wird, führt der Ansatz

$$\Psi = \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \cdots \psi_N(x_N) \quad (4)$$

zu den Gleichungen von Hartree. Das einfache Funktionenprodukt (4) hat aber (mit Ausnahme des Heliumatoms im Grundzustand) nicht die richtigen Symmetrieeigenschaften, die durch die Gruppentheorie gefordert werden; deshalb stellen auch die Hartreeschen Gleichungen nur eine ziemlich grobe Näherung dar. Diese Näherung entspricht einer Vernachlässigung der sogenannten Austauschenergie.

Man kann aber eine bessere Näherung erhalten, wenn man für  $\Psi$  einen Ausdruck wählt, der als eine richtige Eigenfunktion nullter Näherung betrachtet werden kann und die richtige Symmetrie hat; dann enthalten die aus dem Variationsprinzip folgenden Gleichungen Glieder, welche den sogenannten Austausch repräsentieren. Der Ausdruck für  $\Psi$  ist ein Produkt zweier Determinanten mit den Elementen  $\psi_i(x_k)$  oder eine Summe

solcher Determinantenprodukte\*. Der einfachste und wichtigste Spezialfall, wo die Wellenfunktion sich als ein einziges Determinantenprodukt darstellen läßt (das ist der Fall der „völligen Entartung des Termsystems“ nach Heitler), wird in dieser Arbeit durchgerechnet.

3. Um den Gang der Rechnungen klarzumachen, wollen wir mit dem einfachsten Beispiel anfangen, nämlich mit dem Heliumatom.

Der Energieoperator für das Zweielektronenproblem lautet:

$$L = H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}}. \quad (5)$$

Das Variationsprinzip (2) schreiben wir in der Form:

$$\iint \delta \bar{\psi} (L - E) \psi \, dx_1 \, dx_2 = 0. \quad (6)$$

Für den Grundzustand des Heliumatoms machen wir für  $\Psi$  den Ansatz

$$\Psi = \psi(x_1) \psi(x_2). \quad (7)$$

Diesen Wert von  $\Psi$  führen wir in (2) ein. Wir erhalten

$$\iint [\delta \bar{\psi}(x_1) \bar{\psi}(x_2) + \bar{\psi}(x_1) \delta \bar{\psi}(x_2)] (L - E) \psi(x_1) \psi(x_2) \, dx_1 \, dx_2 = 0.$$

Wegen der Symmetrie von  $L$  und  $\Psi$  in bezug auf  $x_1$  und  $x_2$  liefern die beiden Glieder in der eckigen Klammer einen gleich großen Beitrag und man erhält

$$\int dx_1 \delta \bar{\psi}(x_1) \int \bar{\psi}(x_2) \left( H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} - E \right) \psi(x_1) \psi(x_2) \, dx_2 = 0. \quad (8)$$

Das innere Integral ist gleich

$$H_1 \psi(x_1) + G(x_1) \psi(x_1) - E_0 \psi(x_1),$$

wo

$$G(x_1) = \int \frac{|\psi(x_2)|^2 \, dx_2}{r_{12}} \quad (9)$$

und

$$E_0 = E - \int \bar{\psi}(x_2) H_2 \psi(x_2) \, dx_2 \quad (10)$$

gesetzt ist. Wir haben also

$$\int dx \delta \bar{\psi}(x) [H + G(x) - E_0] \psi(x) = 0 \quad (11)$$

und erhalten für  $\psi(x)$  die Gleichung

$$[H + G(x) - E_0] \psi(x) = 0, \quad (12)$$

---

\* Siehe z. B. W. Heitler, Störungsenergie und Austausch beim Mehrkörperproblem. ZS. f. Phys. **46**, 47, 1927; I. Waller und D. R. Hartree, On the Intensity of Total Scattering of X-Rays, § 3. Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 119, 1929.

die genau mit der Hartreeschen übereinstimmt. Der Eigenwert  $E$  des Energieoperators ist mit dem Parameter  $E_0$  durch die Relation (10) verbunden, die sich auch mit Hilfe von (12) in der Form

$$E = 2 E_0 - \int G(x) |\psi(x)|^2 dx \quad (13)$$

schreiben läßt. Die letztere Gleichung fällt mit der von Gaunt (l. c.) angegebenen zusammen. Die beiden Gleichungen (12) und (13) von Hartree und Gaunt folgen hier ganz automatisch aus dem Variationsprinzip.

Man kann die weitere Annahme machen, daß  $\psi(x) = \psi(x, y, z)$  nur vom Abstand  $r$  vom Kern abhängen soll. Die Funktion  $G(xyz)$  ist dann auch eine Funktion von  $r$  allein, so daß man in der Gleichung (12) die kugelsymmetrische Lösung aufzusuchen hat.

Für das angeregte Heliumatom hat man

$$\Psi = \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) + \psi_1(x_2) \psi_2(x_1) \quad (14)$$

zu setzen und für Parhelium

$$\Psi = \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) - \psi_1(x_2) \psi_2(x_1). \quad (15)$$

Im letzteren Falle darf man annehmen, daß  $\psi_1$  und  $\psi_2$  orthogonal sind; wir nehmen sie auch als normiert an. Geht man mit (15) in (6) ein, so bekommt man das Gleichungssystem:

$$\left. \begin{aligned} H \psi_1(x) + G_{22}(x) \psi_1(x) - G_{21}(x) \psi_2(x) \\ = E - H_{22} \psi_1(x) + H_{21} \psi_2(x), \\ H \psi_2(x) + G_{11} \psi_2(x) - G_{12} \psi_1(x) = H_{12} \psi_1(x) + (E - H_{11}) \psi_2(x). \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Hier bezeichnet

$$\left. \begin{aligned} G_{ik}(x) &= \int \frac{\bar{\psi}_i(x') \psi_k(x')}{r} dx', \\ H_{ik} &= \int \bar{\psi}_i(x) H \psi_k(x) dx. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Wir setzen noch zur Abkürzung

$$\left. \begin{aligned} (i k | G | l m) &= \iint \bar{\psi}_i(x') \bar{\psi}_k(x) \psi_l(x') \psi_m(x) \frac{dx dx'}{r} \\ &= \int \bar{\psi}_i(x) \psi_l(x) G_{km}(x) dx \\ &= \int \bar{\psi}_k(x) \psi_m(x) G_{il}(x) dx. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Im Gleichungssystem (16) repräsentieren  $G_{12}(x)$  und  $G_{21}(x)$  sowie  $H_{12}$  und  $H_{21}$ , also die Koeffizienten mit verschiedenen Indizes, den Austausch. Die Größen  $G_{12}$  und  $G_{21}$  sind zwar im allgemeinen kleiner als  $G_{11}$  und  $G_{22}$ , aber immerhin so beträchtlich, daß sie nicht vernachlässigt werden dürfen\*.

\* Vgl. J. A. Gaunt, Anmerkung auf S. 331, l. c.

Multiplizieren wir die erste der Gleichungen (16) mit  $\bar{\psi}_1(x)$  und integrieren, so erhalten wir den folgenden Ausdruck für die Energie des Atoms:

$$E = H_{11} + H_{22} + (12|G|12) - (12|G|21). \quad (19)$$

Dieser Ausdruck läßt sich in einer anderen Form schreiben, die eine anschauliche Deutung zuläßt. Setzt man

$$\varrho(x, x') = \bar{\psi}_1(x) \psi_1(x') + \bar{\psi}_2(x) \psi_2(x'), \quad (20)$$

$$\varrho(x) = \varrho(x, x), \quad (21)$$

so wird

$$E = H_{11} + H_{22} + \frac{1}{2} \iint \frac{\varrho(x) \varrho(x') - |\varrho(x, x')|^2}{r} dx dx'. \quad (22)$$

Hier stellen die beiden ersten Glieder  $H_{11}$  und  $H_{22}$  die Energie der einzelnen Elektronen dar und das Integral ist die Wechselwirkungsenergie der Elektronen. Zu beachten ist, daß im Zähler des Integranden nicht einfach  $\varrho(x) \varrho(x')$  (Produkt der Ladungsdichten), sondern  $\varrho(x) \varrho(x') - |\varrho(x, x')|^2$  steht, ein Ausdruck, der für  $x = x'$  verschwindet. Diese Tatsache kann dahin gedeutet werden, daß das Elektron nicht auf sich selbst wirkt.

Mit dem Ansatz (14) für angeregtes Orthohelium gelangt man zu Gleichungen, die den Gleichungen (16) analog sind; nur haben die Austauschglieder  $G_{12}$ ,  $H_{12}$  usw. ein entgegengesetztes Vorzeichen und es treten einige weitere Glieder auf, die davon herrühren, daß die Funktionen  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  nicht mehr orthogonal angenommen werden dürfen.

4. Wir gehen nun zum  $N$ -Elektronenproblem über und machen zunächst für  $\Psi$  den Ansatz (4):

$$\Psi = \prod_{q=1}^N \psi_q(x_q). \quad (23)$$

Wie erwähnt, besitzt diese Funktion  $\Psi$  nicht die nötigen Symmetrieeigenschaften; wir wollen aber die Rechnung durchführen, um zu zeigen, daß der Ansatz (23) zu den Gleichungen von Hartree führt. Das Pauliprinzip kann hier nur dadurch berücksichtigt werden, daß man unter den Funktionen  $\psi_q$  höchstens zwei gleiche zuläßt.

Wir haben

$$\delta \psi = \sum_{q=1}^N \delta \psi_q(x_q) \Psi^{(q)}, \quad (24)$$

wo zur Abkürzung

$$\Psi^{(q)} = \frac{\Psi}{\psi_q(x_q)} \quad (25)$$

gesetzt ist. Das Variationsprinzip lautet:

$$\delta J = \int \delta \bar{\Psi} (L - E) \Psi d\tau = \sum_{q=1}^N \int \delta \bar{\psi}_q(x_q) A_q dx_q = 0. \quad (26)$$

Hier ist

$$\left. \begin{aligned} A_q &= \int \dots \int \bar{\Psi}^{(q)} \left( \sum_{k=1}^N H_k - E \right. \\ &\quad \left. + \sum_{i>k=1}^N \frac{1}{2i_k} \right) \psi_q(x_q) \psi^{(q)} dx_1 \dots dx_{q-1} dx_{q+1} \dots dx_N \\ &= H_q \psi_q(x) + \left[ \sum_{i=1}^{N'} (G_{ii}(x_q) + H_{ii}) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{i>k=1}^{N''} W_{ik} - E \right] \psi_q(x_q) \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

mit der Abkürzung

$$W_{ik} = (ik | G | ik) = \iint \frac{|\psi_i(x)|^2 \cdot |\psi_k(x')|^2}{r} dx dx'. \quad (28)$$

Der Strich am Summenzeichen soll hier und im folgenden andeuten, daß das Glied mit  $i = q$  oder  $k = q$  fortzulassen ist.

Im Ausdruck (26) für  $\delta J$  müssen die Koeffizienten der unabhängigen Variationen  $\delta \bar{\psi}_q$  gleich Null gesetzt werden. Falls die Funktion  $\psi_q$  in  $\Psi$  nur einmal vorkommt, muß  $A_q = 0$  sein; wenn deren zwei gleich sind, z. B.  $\psi_q = \psi_{q+1}$ , so sind, wie eine leichte Überlegung zeigt, auch die Koeffizienten von  $\delta \bar{\psi}_q$  und  $\delta \bar{\psi}_{q+1}$  einander gleich, d. h.  $A_q = A_{q+1}$ . In jedem Falle folgt  $A_q = 0$ .

Wir schreiben diese Gleichung in der Form:

$$H \psi_q(x) + [V(x) - G_{qq}(x)] \psi_q(x) = \lambda_q \psi_q(x). \quad (29)$$

Hier bezeichnet

$$V(x) = \sum_{k=1}^N G_{kk}(x) \quad (30)$$

und

$$\lambda_q = E - \sum_{i=1}^{N'} H_{ii} - \sum_{i>k=1}^{N''} W_{ik} \quad (31)$$

Die Gleichungen (29) stimmen genau mit den von Hartree abgeleiteten überein.

Für die Energie des Atoms gewinnt man den Ausdruck

$$E = \sum_{i=1}^N H_{ii} + \sum_{i>k=1}^N W_{ik}. \quad (32)$$

Man bestätigt leicht, daß dieser Ausdruck gleich

$$E = \frac{\int \bar{\psi} L \psi d\tau}{\int \bar{\psi} \psi d\tau} \quad (33)$$

ist, trotzdem die Gleichung  $L\psi = E\psi$  nicht gilt, da  $\Psi$  keine exakte Lösung der Schrödingergleichung ist.

Setzt man den Ausdruck (32) in (31) ein, so bekommt man

$$\lambda_q = H_{qq} + \sum_{i=1}^N W_{iq}. \quad (34)$$

Summiert man über  $q$ , so wird

$$\sum_{q=1}^N \lambda_q = 2E - \sum_{q=1}^N H_{qq}. \quad (35)$$

Die Gleichungen (29) sind die Eulerschen Gleichungen des folgenden Variationsproblems:

Es soll das Integral

$$W = \sum_{i=1}^N \int \bar{\psi}_i H \psi_i dx + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^N (1 - \delta_{ik}) \int \frac{\bar{\psi}_k(x') \psi_k(x') \bar{\psi}_i(x) \psi_i(x)}{r} dx dx' \quad (36)$$

zum Minimum gemacht werden, mit den Nebenbedingungen

$$\int \bar{\psi}_i(x) \psi_i(x) dx = 1. \quad (37)$$

Der Wert des Integrals  $W$  ist gleich der Energie  $E$ , wie der Vergleich mit Formel (32) zeigt. Die Größen  $\lambda_q$  sind Lagrangesche Faktoren.

Man kann (29) auch aus einem anderen Variationsprinzip ableiten. Die Koeffizienten  $V(x)$  und  $G_{qq}(x)$  in (29) hängen von den Funktionen  $\psi_i(x)$  ab; man kann aber rein formal diese Koeffizienten als gegeben und die Gleichungen (29) als lineare Differentialgleichungen für  $\psi_q(x)$  betrachten. Dann machen die  $\psi_q(x)$  das Integral

$$W^* = \sum_{i=1}^N \int \bar{\psi}_i(x) [H + V(x) - G_{ii}(x)] \psi_i(x) dx \quad (38)$$

mit den früheren Nebenbedingungen (37) zum Minimum. Dieser Minimalwert ist gleich

$$W^* = 2E - \sum_{q=1}^N H_{qq} = \sum_{q=1}^N \lambda_q. \quad (39)$$

In unseren Gleichungen bezeichnet  $x$  symbolisch alle drei Raumkoordinaten  $xyz$  und  $\psi_q(x)$  steht statt  $\psi_q(x, y, z)$  usw. Geht man zu spezielleren Ansätzen für  $\psi_q$  über, so hat man folgendermaßen zu verfahren. Man bilde den Ausdruck

$$\iiint \delta \bar{\psi}_q(x, y, z) [H + V(x, y, z) - G_{qq}(x, y, z) - \lambda_q] \psi_q(x, y, z) dx dy dz, \quad (40)$$



made für  $\psi_q$  den gewünschten Ansatz und setze den Koeffizienten der noch frei zu variierenden Funktion gleich Null.

Wir wollen hier die Rechnung für

$$\psi_q(x, y, z) = f_{nl}(r) Y_l(\vartheta, \varphi); \quad \iint |Y_l(\vartheta, \varphi)|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 1 \quad (41)$$

( $Y_l$  Kugelfunktion) durchführen. Das frei zu variierende Element ist hier die Funktion  $f_{nl}(r)$ , während  $Y_l(\vartheta, \varphi)$  fest ist. Man hat dann

$$\begin{aligned} & \iiint \delta \bar{\psi}_q(x, y, z) \mathcal{A} \psi_q(x, y, z) dx dy dz \\ &= \int \delta \bar{f}_{nl}(r) \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial f_{nl}}{\partial r} \right) - l(l+1) f_{nl}(r) \right] dr. \end{aligned}$$

Ferner ist z. B.

$$\iiint \delta \bar{\psi}_q V(xy z) \psi_q dx dy dz = \int \delta \bar{f}_{nl}(r) f_{nl}(r) V^0(r) r^2 dr,$$

wo

$$V^0(r) = \iint V(xy z) |Y_l(\vartheta, \varphi)|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (42)$$

Analog bildet man aus  $G_{qq}(xy z)$  die Funktion  $G_{qq}^0(r)$ .

Für  $f_{nl}(r)$  bekommt man die Gleichung

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \left( \frac{d^2 f_{nl}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{df_{nl}}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} f_{nl} \right) \\ & + \left( -\frac{N}{r} + V^0(r) - G_{qq}^0(r) \right) f_{nl} = \lambda_q f_{nl}. \quad (43) \end{aligned}$$

Wie man sieht, entspricht unsere Gleichung (43) nicht ganz dem von Hartree angegebenen Verfahren; nach Hartree hätte man z. B. die Funktion  $V(x, y, z)$  über die Kugelfläche vom Radius  $r$  zu mitteln, d. h. den Ausdruck

$$\frac{1}{4\pi} \iint V(xy z) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

zu nehmen, während bei uns nach (42) die Mittelung mit Hilfe der „Gewichtsfunktion“  $|Y_l(\vartheta, \varphi)|^2$  geschieht.

5. Wir betrachten jetzt wieder das  $N$ -Elektronenproblem, suchen aber für  $\Psi$  einen Ansatz mit der richtigen Symmetrie. Die Eigenschaften der Wellenfunktionen, die verschiedenen Termen entsprechen, wurden bereits eingehend von mehreren Autoren\* mit Hilfe der Gruppentheorie untersucht, so daß wir hier fertige Resultate vor uns haben.

Der Sachverhalt ist hier kurz der folgende. Einem bestimmten Term entsprechen im allgemeinen mehrere, sagen wir  $s$  Wellenfunktionen

$$\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_s,$$

---

\* Vgl. z. B. W. Heitler (l. c.) und I. Waller und D. R. Hartree (l. c.)

die von den Koordinaten der  $N$  Elektronen abhängen. Bei einer beliebigen Permutation  $P^a$  der Elektronen geht  $\omega_j$  in  $\omega'_j$  über; diese neue Funktion  $\omega'_j$  läßt sich als eine lineare Kombination der alten, zum selben Term gehörenden Funktionen  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_s$  ausdrücken:

$$P^a \omega_j = \omega'_j = \sum_{i=1}^s P_{ij}^a \omega_i. \quad (44)$$

Die Koeffizienten  $P_{ij}^a$  bilden eine irreduzible Darstellung der Substitutionsgruppe. Die Funktionen  $\omega_1, \dots, \omega_s$  kann man immer so wählen, daß der Ausdruck

$$|\omega_1|^2 + |\omega_2|^2 + \dots + |\omega_s|^2$$

in allen Elektronen symmetrisch wird, dann sind alle Matrizen  $P_{ij}^a$  unitär.

Wir wollen nun folgendes beweisen. Bildet man eine beliebige lineare Kombination der  $\omega_i$ :

$$\Omega = a_1 \omega_1 + a_2 \omega_2 + \dots + a_s \omega_s \quad (45)$$

und ist  $L$  ein selbstadjungierter, in allen Elektronen symmetrischer Operator, so ist der Ausdruck

$$A = \frac{\int \bar{\Omega} L \Omega d\tau}{\int \bar{\Omega} \Omega d\tau} \quad (46)$$

unabhängig von der Wahl der Konstanten  $a_i$ .

Ist  $L$  der Energieoperator, so liefert das Nullsetzen der Variation von  $A$

$$\delta A = 0$$

die Schrödingergleichung für  $\Omega$ . Unsere Behauptung besagt also, daß man bei der Ableitung der Schrödingergleichung aus dem Variationsprinzip eine beliebige lineare Kombination der Wellenfunktionen  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_s$  benutzen kann.

Zum Beweis zeigen wir zunächst, daß

$$\left. \begin{aligned} \int \bar{\omega}_j L \omega_i d\tau &= 0 \quad (i \neq j), \\ \int \bar{\omega}_1 L \omega_1 d\tau &= \int \bar{\omega}_2 L \omega_2 d\tau = \dots = \int \bar{\omega}_s L \omega_s d\tau \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

gilt, so daß die Matrix

$$L_{ji} = \int \bar{\omega}_j L \omega_i d\tau \quad (i, j = 1, 2, \dots, s) \quad (48)$$

proportional der Einheitsmatrix ist. Die letztere Tatsache ist bekannt\*; der Vollständigkeit wegen wollen wir aber hier den Beweis andeuten.

---

\* Vgl. z. B. E. Wigner, ZS. f. Phys. **43**, 624, 1927, Formel (7a).

Ist  $L$  ein symmetrischer Operator, so erleiden die Funktionen

$$\xi_j = L \omega_j$$

bei einer Permutation  $P^a$  dieselbe Substitution wie die  $\omega_j$ , nämlich

$$\xi'_i = P^a \xi_i = \sum_{l=1}^s P_{li}^a \xi_l.$$

Die Größen  $\eta_j = \bar{\omega}_j$  erleiden, da die Matrix  $P^a$  unitär ist, die Substitution

$$\eta'_j = \sum_{k=1}^s P_{jk}^{(a^{-1})} \eta_k.$$

Wir bilden das Produkt  $\eta'_j \xi'_i$  und berechnen dessen Mittelwert über alle  $N!$  Permutationen. Infolge der Gleichung

$$\frac{1}{N!} \sum_a P_{jk}^{(a^{-1})} P_{li}^{(a)} = \frac{1}{s} \delta_{ij} \delta_{kl},$$

die in der Gruppentheorie bewiesen wird\*, bekommt man

$$\frac{1}{N!} \sum_a \eta'_j \xi'_i = \frac{1}{s} \delta_{ij} \sum_{k=1}^s \eta_k \xi_k.$$

Integriert man diesen Ausdruck über den ganzen Konfigurationsraum und beachtet man die Gleichung

$$\int \eta'_j \xi'_i d\tau = \int \eta_j \xi_i d\tau = \int \bar{\omega}_j L \omega_i d\tau,$$

so bekommt man

$$\int \bar{\omega}_j L \omega_i d\tau = \delta_{ij} \frac{1}{s} \sum_{k=1}^s \int \bar{\omega}_k L \omega_k d\tau, \quad (49)$$

was mit (47) gleichbedeutend ist.

Aus (47) oder (49) folgt aber unmittelbar die Unabhängigkeit des Ausdrucks (46) von den Konstanten  $\alpha_i$ ; denn setzt man  $\mathfrak{Q}$  in (46) ein, so treten im Zähler und im Nenner die  $\alpha_i$  nur in der Kombination

$$|\alpha_1|^2 + |\alpha_2|^2 + \dots + |\alpha_s|^2$$

auf, welcher Ausdruck sich bei der Bildung des Quotienten heraushebt.

Unsere Aufgabe ist nun die folgende. Wir müssen aus den Funktionen  $\psi_i(x_k)$  der Koordinaten je eines Elektrons einen Ausdruck bilden, der sich (in bezug auf Permutationen) wie eine lineare Kombination der zu einem Term gehörigen Eigenfunktionen  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_s$  verhält; dieser Ausdruck ist dann in das zu variierende Integral einzusetzen.

---

\* Vgl. A. Speiser, Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung, Satz 144.

In einem wichtigen Spezialfall, wo der betrachtete Term zu einem Termsystem gehört, das vollständig entartet ist, läßt sich bekanntlich der entsprechende Ausdruck in Form eines Produktes zweier Determinanten schreiben.

Wir betrachten als Beispiel den Fall von drei Elektronen (Lithiumatom); dabei sollen zwei unter ihnen auf einer und derselben Bahn sein. Aus den drei einfachen Produktfunktionen

$$\begin{aligned}\psi_1(x_2) \psi_1(x_3) \psi_2(x_1), \\ \psi_1(x_3) \psi_1(x_1) \psi_2(x_2), \\ \psi_1(x_1) \psi_1(x_2) \psi_2(x_3)\end{aligned}$$

bilden wir die folgenden drei linearen Kombinationen:

$$\begin{aligned}\omega &= \psi_1(x_2) \psi_1(x_3) \psi_2(x_1) + \psi_1(x_3) \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \\ &\quad + \psi_1(x_1) \psi_1(x_2) \psi_2(x_3), \\ \omega_1 &= -\psi_1(x_3) \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) \psi_2(x_1) \\ \psi_1(x_2) \psi_2(x_2) \end{vmatrix}, \\ \omega_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_1(x_3) \begin{vmatrix} \psi_1(x_2) \psi_2(x_3) \\ \psi_1(x_1) \psi_2(x_1) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_1(x_1) \begin{vmatrix} \psi_1(x_3) \psi_2(x_3) \\ \psi_1(x_2) \psi_2(x_2) \end{vmatrix}.\end{aligned}$$

Die Funktion  $\omega$  ist in allen drei Elektronen symmetrisch; der entsprechende Term ist durch das Pauliprinzip verboten. Die Funktionen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  gehören zu einem Term. Die Substitutionen, die  $\omega_1$  und  $\omega_2$  bei der Vertauschung der Elektronen erleiden, liefern die folgende irreduzible orthogonal-unitäre Darstellung der Permutationsgruppe

$$\begin{aligned}P^{(23)} &= \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{Bmatrix}, & P^{(31)} &= \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{Bmatrix}, & P^{(12)} &= \begin{Bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{Bmatrix}, \\ P^{(123)} &= \begin{Bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{Bmatrix}, & P^{(213)} &= \begin{Bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{Bmatrix}, & E &= \begin{Bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{Bmatrix},\end{aligned}$$

Aus der allgemeinen Theorie folgt (was hier auch unmittelbar leicht zu bestätigen ist):

$$\int \bar{\omega}_1 L \omega_2 d\tau = 0; \quad \int \bar{\omega}_1 L \omega_1 d\tau = \int \bar{\omega}_2 L \omega_2 d\tau.$$

Aus diesem Beispiel sehen wir also, daß, trotzdem einem Term nicht eine, sondern mehrere (hier zwei) Funktionen angehören, es dennoch genügt,

im Variationsprinzip nur eine, und zwar eine beliebige lineare Kombination  $\Omega$  der  $\omega_i$  zu benutzen. Als solche können wir in unserem Beispiel einfach das Determinantenprodukt  $\Psi = -\omega_1$  wählen:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) \end{vmatrix} \cdot \psi_1(x_3).$$

6. Wir wollen die Ableitung der Variationsgleichungen für den Fall durchführen, daß die Wellenfunktion durch ein Produkt zweier Determinanten approximiert werden kann.

Wir setzen

$$\Psi = \Psi_1 \Psi_2, \quad (50)$$

$$\Psi_1 = \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \cdots & \psi_q(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \cdots & \psi_q(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_q) & \psi_2(x_q) & \cdots & \psi_q(x_q) \end{vmatrix} \quad (51)$$

$$\Psi_2 = \begin{vmatrix} \psi_1(x_{q+1}) & \psi_2(x_{q+1}) & \cdots & \psi_p(x_{q+1}) \\ \psi_1(x_{q+2}) & \psi_2(x_{q+2}) & \cdots & \psi_p(x_{q+2}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_{q+p}) & \psi_2(x_{q+p}) & \cdots & \psi_p(x_{q+p}) \end{vmatrix}. \quad (51^*)$$

Hier ist  $q + p = N$  die Anzahl der Elektronen; der Bestimmtheit wegen sei  $q > p$  angenommen. Durch die Funktion  $\Psi$  wird ein Zustand beschrieben, in welchem  $q$  Bahnen vertreten sind, unter denen  $p$  doppelt besetzte vorkommen.

Die Funktionen

$$\psi_1(x), \psi_2(x), \dots, \psi_q(x)$$

können alle orthogonal und normiert vorausgesetzt werden. In der Tat können zunächst die ersten  $p$  Funktionen orthogonalisiert werden; denn eine beliebige Substitution unter den ersten  $p$  Funktionen bewirkt nur die Multiplikation der Determinanten mit einem konstanten Faktor. Ferner kann man  $\psi_{p+1}, \dots, \psi_q$  durch lineare Kombinationen aller  $q$  Funktionen ersetzen, die so gewählt sind, daß  $\psi_{p+1}, \dots, \psi_q$  mit  $\psi_1, \dots, \psi_p$  und miteinander orthogonal werden. Endlich kann man alle  $q$  Funktionen normieren. Dadurch werden alle  $q$  Funktionen orthogonal und normiert, und es bleibt noch eine unitäre Substitution von  $\psi_1, \dots, \psi_p$  unter sich und von  $\psi_{p+1}, \dots, \psi_q$  unter sich frei wählbar.

Um bequemer mit Determinanten rechnen zu können, führen wir den „vollständig antisymmetrischen Tensor“

$$\varepsilon_{(\alpha)} = \varepsilon_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_q} \quad (52)$$

ein, indem wir festsetzen:

$\varepsilon_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_q} = 1$ , wenn  $\alpha_1, \dots, \alpha_q$  alle verschieden sind und eine gerade Permutation von  $1, 2, \dots, q$  bilden,  $\varepsilon_{\alpha_1 \dots \alpha_q} = -1$ , wenn die Permutation ungerade ist, und  $\varepsilon_{\alpha_1 \dots \alpha_q} = 0$ , wenn unter den Zahlen  $\alpha_1, \dots, \alpha_q$  zwei oder mehrere gleiche vorkommen.

Die Determinante  $\psi_1$  läßt sich dann schreiben

$$\Psi_1 = \sum_{(\alpha)} \varepsilon_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_q} \psi_{\alpha_1}(x_1) \psi_{\alpha_2}(x_2) \dots \psi_{\alpha_q}(x_q). \quad (53)$$

Den Energieoperator  $L$  [Formel (3)] des  $N$ -Körperproblems zerlegen wir in drei Summanden. Der erste Summand  $L_1$  soll alle Glieder enthalten, die nur von  $x_1$  bis  $x_q$  abhängen, der zweite  $L_2$ , die nur von  $x_{q+1}$  bis  $x_{q+p}$  abhängigen, der dritte  $L_{12}$  die übrigen Glieder.

In Formeln:

$$L = L_1 + L_2 + L_{12}, \quad (54)$$

$$L_1 = \sum_{k=1}^q H_k + \sum_{i>k=1}^q \frac{1}{r_{ik}}, \quad (55)$$

$$L_2 = \sum_{k=q+1}^{q+p} H_k + \sum_{i>k=q+1}^{q+p} \frac{1}{r_{ik}}, \quad (56)$$

$$L_{12} = \sum_{i=1}^q \sum_{k=q+1}^{q+p} \frac{1}{r_{ik}}. \quad (57)$$

Die Variation des Integrals

$$\delta J = \int \delta \bar{\psi} (L - E) \psi d\tau$$

läßt sich dann schreiben:

$$\delta J = \iint \delta (\bar{\psi}_1 \bar{\psi}_2) (L_1 + L_2 + L_{12} - E) \psi_1 \psi_2 d\tau_1 d\tau_2, \quad (58)$$

wo

$$d\tau_1 = dx_1 dx_2 \dots dx_q,$$

$$d\tau_2 = dx_{q+1} dx_{q+2} \dots dx_{q+p}$$

gesetzt ist. Wir bezeichnen zur Abkürzung

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= \int \bar{\psi}_1 \psi_1 d\tau_1, & A_2 &= \int \bar{\psi}_2 \psi_2 d\tau_2, \\ B_1 &= \int \bar{\psi}_1 L_1 \psi_1 d\tau_1, & B_2 &= \int \bar{\psi}_2 L_2 \psi_2 d\tau_2, \\ F_1 &= \int \bar{\psi}_1 L_{12} \psi_1 d\tau_1, & F_2 &= \int \bar{\psi}_2 L_{12} \psi_2 d\tau_2. \end{aligned} \right\} \quad (59)$$

Die  $A_i$  und  $B_i$  sind Konstanten,  $F_i$  Funktionen der Koordinaten. Mit diesen Abkürzungen bekommt man

$$\begin{aligned} \delta J &= \int \delta \bar{\psi}_1 [A_2 (L_1 - E) + B_2 + F_2] \psi_1 d\tau_1 \\ &+ \int \delta \bar{\psi}_2 [A_1 (L_2 - E) + B_1 + F_1] \psi_2 d\tau_2. \end{aligned} \quad (60)$$

Wir müssen die hier auftretenden Integrale berechnen. Wir berechnen zunächst das folgende Integral:

$$\int \bar{\Psi}_1 \Psi_1 dx_3 dx_4 \cdots dx_q \\ = \sum_{(\alpha)} \sum_{(\alpha')} \varepsilon_{(\alpha)} \varepsilon_{(\alpha')} \bar{\psi}_{\alpha_1}(x_1) \bar{\psi}_{\alpha_2}(x_2) \psi_{\alpha'_1}(x_1) \psi_{\alpha'_2}(x_2) \delta_{\alpha_3 \alpha'_3} \cdots \delta_{\alpha_q \alpha'_q},$$

da die  $\psi_i$  orthogonal und normiert sind. Die Summation nach  $(\alpha')$  ergibt

$$\int \bar{\psi}_1 \psi_1 dx_3 \cdots dx_q = \sum_{(\alpha)} \varepsilon_{(\alpha)} \bar{\psi}_{\alpha_1}(x_1) \bar{\psi}_{\alpha_2}(x_2) \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \cdots & \psi_q(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \cdots & \psi_q(x_2) \\ \delta_{\alpha_3 1} & \cdots & \delta_{\alpha_3 q} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \delta_{\alpha_q 1} & \cdots & \delta_{\alpha_q q} \end{vmatrix}.$$

Diese Summe enthält  $(q-2)!$  gleiche Glieder, da der Ausdruck unter dem Summenzeichen sich nicht ändert, wenn  $\alpha_3, \dots, \alpha_q$  beliebig permutiert werden.

Weiter ist

$$\varepsilon_{(\alpha)} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \cdots & \psi_q(x_1) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \delta_{\alpha_q 1} & \cdots & \delta_{\alpha_q q} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \delta_{11} & \cdots & \delta_{1q} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(x_1) & \cdots & \psi_q(x_1) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(x_2) & \cdots & \psi_q(x_2) \\ \delta_{q1} & \cdots & \delta_{qq} \end{vmatrix} \begin{matrix} \\ \\ \alpha_1 \\ \\ \alpha_2 \\ \end{matrix}.$$

$\psi_1(x_1) \dots \psi_q(x_1)$  bildet hier die  $\alpha_1$ -te und  $\psi_1(x_2) \dots \psi_q(x_2)$  die  $\alpha_2$ -te Zeile. Die Determinante ist gleich

$$\begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(x_1) & \psi_{\alpha_2}(x_1) \\ \psi_{\alpha_1}(x_2) & \psi_{\alpha_2}(x_2) \end{vmatrix}.$$

Schreiben wir  $i$  und  $k$  statt  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ , so wird das gesuchte Integral gleich

$$\int \bar{\psi}_1 \psi_1 dx_3 \cdots dx_q = (q-2)! \sum_{i, k=1}^q \bar{\psi}_i(x_1) \bar{\psi}_k(x_2) [\psi_i(x_1) \psi_k(x_2) - \psi_k(x_1) \psi_i(x_2)]. \quad (61)$$

Wir setzen

$$\begin{aligned} \varrho_1(x_1, x_2) &= \sum_{i=1}^q \bar{\psi}_i(x_1) \psi_i(x_2) = \overline{\varrho_1(x_2, x_1)}, \\ \varrho_1(x) &= \varrho_1(x, x). \end{aligned} \quad (62)$$

Dann wird

$$\int \bar{\psi}_1 \psi_1 dx_3 \cdots dx_q = (q-2)! [\varrho_1(x_1) \varrho_1(x_2) - |\varrho_1(x_1, x_2)|^2]. \quad (63)$$

Diese Formel erlaubt es, die Integrale (59) ohne Mühe zu berechnen. Wir haben

$$\int \varrho_1(x) dx = q, \quad \int |\varrho_1(x_1, x_2)|^2 dx_2 = \varrho_1(x_1) \quad (64)$$

und deshalb

$$\int \bar{\psi}_1 \psi_1 dx_2 \cdots dx_q = (q-1)! \varrho_1(x_1), \quad (65)$$

$$A_1 = \int \bar{\psi}_1 \psi_1 dx_1 \cdots dx_q = q! \quad (66)$$

Das Integral  $B_1$  ist gleich

$$B_1 = \int \bar{\psi}_1 L_1 \psi_1 d\tau_1 = \sum_{k=1}^q \int \bar{\psi}_1 H_k \psi_1 d\tau_1 + \sum_{i>k=1}^q \int \bar{\psi}_1 \frac{1}{r_{ik}} \psi_1 d\tau_1.$$

Wegen der Symmetrie von  $\bar{\psi}_1 \psi_1$  in bezug auf alle Koordinaten  $x_1, x_2, \dots, x_q$  sind alle  $\frac{1}{2} q(q-1)$ -Glieder der Doppelsumme einander gleich. Ebenso überzeugt man sich, daß alle  $q$  Glieder der einfachen Summe einander gleich sind. Wir haben also

$$B_1 = q \int \bar{\psi}_1 H_1 \psi_1 d\tau_1 + \frac{1}{2} q(q-1) \int \bar{\psi}_1 \frac{1}{r_{12}} \psi_1 d\tau_1.$$

Die Integration nach  $x_2$  bis  $x_q$  im ersten und nach  $x_3$  bis  $x_q$  im zweiten Integral läßt sich nach dem soeben geschilderten Verfahren ausführen, und man bekommt schließlich

$$B_1 = q! E_1, \quad (67)$$

wo

$$E_1 = \sum_{k=1}^q H_{kk} + \frac{1}{2} \iint \frac{\varrho_1(x_1) \varrho_1(x_2) - |\varrho_1(x_1, x_2)|^2}{r_{12}} dx_1 dx_2 \quad (68)$$

und

$$H_{ik} = \int \bar{\psi}_i(x) H \psi_k(x) dx \quad (69)$$

gesetzt ist.

Das Integral  $F_1$  ist gleich

$$F_1 = q! \left\{ \sum_{k=q+1}^{q+p} V^{(1)}(x_k), \right. \\ \left. V^{(1)}(x_k) = \frac{1}{q!} \sum_{i=1}^q \int \bar{\psi}_1 \psi_1 \frac{1}{r_{ik}} d\tau_1. \right\} \quad (70)$$

Alle Glieder der letzten Summe sind einander gleich, und durch eine Anwendung der Formel (65) bekommt man

$$V^{(1)}(x_k) = \int \frac{\varrho_1(x_1)}{r_{1k}} dx_1 = \sum_{i=1}^q G_{ik}(x_k), \quad (71)$$

wo

$$G_{ik}(x) = \int \frac{\bar{\psi}_i(x') \psi_k(x')}{r} dx' \quad (72)$$

gesetzt ist.



Aus den gewonnenen Werten von  $A_1, B_1, F_1$  lassen sich ohne Rechnung die Werte von  $A_2, B_2, F_2$  entnehmen. Wir setzen, analog (62), (68), (71),

$$\left. \begin{aligned} Q_2(x_1, x_2) &= \sum_{i=1}^p \bar{\psi}_i(x_1) \psi_i(x_2) = \overline{Q_2(x_2, x_1)}, \\ Q_2(x) &= Q_2(x, x), \end{aligned} \right\} \quad (62^*)$$

$$E_2 = \sum_{k=1}^p H_{kk} + \frac{1}{2} \iint \frac{Q_2(x_1) Q_2(x_2) - |Q_2(x_1, x_2)|^2}{r_{12}} dx_1 dx_2, \quad (68^*)$$

$$V^{(2)}(x_k) = \int \frac{Q_2(x_1)}{r_{1k}} dx_1 = \sum_{i=1}^p G_{ii}(x_k) \quad (71^*)$$

und erhalten

$$\left. \begin{aligned} A_2 &= p!, \quad B_2 = p! E_2, \\ F_2 &= p! \sum_{k=1}^q V^{(2)}(x_k). \end{aligned} \right\} \quad (73)$$

Setzt man diese Werte der Integrale (59) in (60) ein, so bekommt man

$$\begin{aligned} \delta J &= p! \int \delta \bar{\psi}_1 [L_1 - E + E_2 + \sum_{k=1}^q V^{(2)}(x_k)] \psi_1 d\tau_1 \\ &\quad + q! \int \delta \bar{\psi}_2 [L_2 - E + E_1 + \sum_{k=p+1}^{q+p} V^{(1)}(x_k)] \psi_2 d\tau_2. \end{aligned} \quad (74)$$

Die Berechnung der Integrale, die in diesem Ausdruck für  $\delta J$  vorkommen, geschieht, analog den früheren Rechnungen, mit Hilfe der Entwicklung der Determinanten nach der Formel (53); wir wollen hier nur die Resultate angeben.

Wir setzen

$$E_{12} = \iint \frac{Q_1(x_1) Q_2(x_2)}{r_{12}} dx_1 dx_2 \quad (75)$$

und definieren für  $s = 1, 2$  die Größen

$$\left. \begin{aligned} V_{ki}^{(s)} &= \int \bar{\psi}_k(x) V^{(s)}(x) \psi_i(x) dx = \iint \bar{\psi}_k(x_1) \psi_i(x_1) \frac{Q_s(x_2)}{r_{12}} dx_1 dx_2, \\ T_{ki}^{(s)} &= \iint \bar{\psi}_k(x_2) \psi_i(x_1) \frac{Q_s(x_1, x_2)}{r_{12}} dx_1 dx_2, \\ U_{ki}^{(s)} &= V_{ki}^{(s)} - T_{ki}^{(s)}. \end{aligned} \right\} \quad (76)$$

Die Größen  $V_{ki}^{(s)}, T_{ki}^{(s)}, U_{ki}^{(s)}$  bilden positiv-definite Hermitesche Matrizen.  $V_{ki}^{(s)}$  und  $T_{ki}^{(s)}$  lassen sich durch die in § 3, Formel (18) eingeführten Matrixelemente  $(ik|G|lm)$  wie folgt ausdrücken:

$$\left. \begin{aligned} V_{ki}^{(1)} &= \sum_{l=1}^q (kl|G|i l), \quad V_{ki}^{(2)} = \sum_{l=1}^p (kl|G|i l), \\ T_{ki}^{(1)} &= \sum_{l=1}^p (kl|G|l i), \quad T_{ki}^{(2)} = \sum_{l=1}^p (kl|G|l i). \end{aligned} \right\} \quad (77)$$

Die Größen  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_{12}$  können ihrerseits wie folgt ausgedrückt werden:

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \sum_{k=1}^q (H_{kk} + \frac{1}{2} U_{kk}^{(1)}), \\ E_2 &= \sum_{k=1}^p (H_{kk} + \frac{1}{2} U_{kk}^{(2)}), \\ E_{12} &= \sum_{k=1}^q V_{kk}^{(2)} = \sum_{k=1}^p V_{kk}^{(1)}. \end{aligned} \right\} \quad (78)$$

Mit Hilfe dieser Größen können nun die in (74) vorkommenden Integrale berechnet werden. Man bekommt

$$\int \delta \bar{\psi}_1 \psi_1 d\tau_1 = q! \int_{i=1}^q \delta \psi_i(x) \psi_i(x) dx, \quad (79)$$

$$\begin{aligned} \int \delta \psi_1 \sum_{k=1}^q (H_k + V^{(2)}(x_k)) \psi_1 d\tau_1 &= q! \sum_{i=1}^q \int \delta \bar{\psi}_i(x) [H + V^{(2)}(x) + \sum_{k=1}^q H_{kk} + E_{12}] \psi_i(x) dx \\ &- q! \sum_{i=1}^q \int \delta \bar{\psi}_i(x) \sum_{k=1}^q (H_{ki} + V_{ki}^{(2)}) \psi_k(x) dx, \end{aligned} \quad (80)$$

$$\begin{aligned} \sum_{>k=1}^q \int \delta \bar{\psi}_1 \frac{1}{r_{ik}} \psi_1 d\tau_1 &= q! \sum_{i=1}^q \int \delta \bar{\psi}_i(x) [V^{(1)}(x) + E_1 - \sum_{k=1}^q H_{kk}] \psi_i(x) dx \\ &- q! \sum_{i=1}^q \int \delta \bar{\psi}_i(x) \sum_{k=1}^q [G_{ki}(x) + U_{ki}^{(1)}] \psi_k(x) dx. \end{aligned} \quad (81)$$

Diese Ausdrücke, in  $\delta J$  eingesetzt, ergeben

$$\begin{aligned} \frac{1}{p! q!} \delta J &= \sum_{i=1}^q \int \delta \bar{\psi}_i(x) [H + V^{(1)}(x) + V^{(2)}(x) + E_1 + E_2 + E_{12} - E] \psi_i(x) dx \\ &- \sum_{i=1}^q \int \delta \bar{\psi}_i(x) \sum_{k=1}^q [G_{ki}(x) + H_{ki} + V_{ki}^{(2)} + U_{ki}^{(1)}] \psi_k(x) dx \\ &+ \sum_{i=1}^p \int \delta \bar{\psi}_i(x) [H + V^{(1)}(x) + V^{(2)}(x) + E_1 + E_2 + E_{12} - E] \psi_i(x) dx \\ &- \sum_{i=1}^p \int \delta \bar{\psi}_i(x) \sum_{k=1}^p [G_{ki}(x) + H_{ki} + V_{ki}^{(1)} + U_{ki}^{(2)}] \psi_k(x) dx. \end{aligned} \quad (82)$$

Hier müssen wir die Koeffizienten der unabhängigen Variationen  $\delta \bar{\psi}_i(x)$  gleich Null setzen, wobei zu beachten ist, daß für  $i = 1, 2, \dots, p$   $\delta \bar{\psi}_i(x)$  im Ausdruck für  $\delta J$  zweimal und für  $i = p + 1, \dots, q$  einmal vorkommt.

Man bekommt für  $i = 1, 2, \dots, p$ :

$$2[H + V(x) + E_1 + E_2 + E_{12} - E] \psi_i(x) - \sum_{k=1}^p [2 G_{ki}(x) + 2 H_{ki} + U_{ki} + V_{ki}] \psi_k(x) - \sum_{k=p+1}^q [G_{ki}(x) + H_{ki} + U_{ki}^{(1)} + V_{ki}^{(2)}] \psi_k(x) = 0 \quad (83)$$

und für  $i = p + 1, \dots, q$ :

$$[H + V(x) + E_1 + E_2 + E_{12} - E] \psi_i(x) - \sum_{k=1}^q [G_{ki}(x) + H_{ki} + U_{ki}^{(1)} + V_{ki}^{(2)}] \psi_k(x) = 0, \quad (84)$$

wo zur Abkürzung

$$V(x) = V^{(1)}(x) + V^{(2)}(x), \quad (85)$$

$$\left. \begin{aligned} V_{ki} &= V_{ki}^{(1)} + V_{ki}^{(2)}, \\ U_{ki} &= U_{ki}^{(1)} + U_{ki}^{(2)} \end{aligned} \right\} \quad (86)$$

gesetzt ist.

Multipliziert man (83) mit  $\bar{\psi}_l(x)$  ( $l = 1, 2, \dots, p$ ) und integriert, so bekommt man, wenn man die Relationen (76), (77) und die Orthogonalität der  $\psi_i(x)$  beachtet, für  $l \neq i$  eine Identität, für  $l = i$  dagegen die Beziehung

$$E = E_1 + E_2 + E_{12}. \quad (87)$$

Dasselbe Resultat bekommt man, wenn man Gleichung (84) mit  $\bar{\psi}_l(x)$  ( $l = p + 1, \dots, q$ ) multipliziert und integriert.

Multipliziert man dagegen (83) mit einer der Funktionen  $\bar{\psi}_{p+1}, \dots, \bar{\psi}_q$  oder (84) mit  $\bar{\psi}_1, \dots, \bar{\psi}_p$  und integriert, so bekommt man

$$K_{ki} + V_{ki}^{(1)} + U_{ki}^{(2)} = 0 \quad (88)$$

für  $k = p + 1, \dots, q$ ;  $i = 1, \dots, p$  oder  $i = p + 1, \dots, q$ ;  $k = 1, \dots, p$ . Man bestätigt, daß hier, ebenso wie im Falle der Hartreeschen Gleichungen (29), die Beziehung

$$E = \frac{\int \bar{\psi} L \psi d\tau}{\int \bar{\psi} \psi d\tau} \quad (89)$$

gilt.

7. Wir wollen nun das gewonnene Gleichungssystem (83) und (84) etwas näher betrachten.

Wir setzen

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{ki} &= 2 H_{ki} + U_{ki} + V_{ki} \quad (i \text{ oder } k = 1, 2, \dots, p), \\ \lambda_{ki} &= H_{ki} + U_{ki}^{(1)} + V_{ki}^{(2)} \quad (i \text{ oder } k = p + 1, \dots, q) \end{aligned} \right\} \quad (90)$$

(für  $i = 1, \dots, p$ ;  $k = p + 1, \dots, q$  fallen wegen (88) die beiden Definitionen von  $\lambda_{ki}$  zusammen); ferner

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_k &= 2 & (k = 1, \dots, p), \\ \varepsilon_k &= 1 & (k = p + 1, \dots, q). \end{aligned} \right\} \quad (91)$$

Die Gleichungen (88) und (84) lassen sich dann schreiben:

$$\left. \begin{aligned} 2[H + V(x)]\psi_i(x) - \sum_{k=1}^q \varepsilon_k G_{ki}(x)\psi_k(x) &= \sum_{k=1}^q \lambda_{ki}\psi_k(x) \quad (i = 1, \dots, p), \\ [H + V(x)]\psi_i(x) - \sum_{k=1}^q G_{ki}(x)\psi_k(x) &= \sum_{k=1}^q \lambda_{ki}\psi_k(x) \quad (i = p + 1, \dots, q). \end{aligned} \right\} \quad (92)$$

Streichen wir hier alle Glieder mit  $i \neq k$ , so bekommen wir die Gleichungen (29) von Hartree. Die Glieder mit  $i \neq k$  repräsentieren den „Austausch“, der in der Hartreeschen Methode außer acht gelassen ist. Diese nicht-diagonalen Glieder sind im allgemeinen klein im Vergleich zu den Diagonalgliedern, so daß sie als eine Störung behandelt werden können.

Der für die Hartreesche Theorie charakteristische Umstand, daß von der vollen potentiellen Energie  $V(x)$  die Wirkung  $G_{ii}(x)$  des Elektrons auf sich selbst abgezogen ist, tritt auch in unseren Gleichungen zutage.

Unsere Gleichungen (92) können, ebenso wie die Hartreeschen Gleichungen (29), aus einem dreidimensionalen Variationsprinzip abgeleitet werden. Das entsprechende Wirkungsintegral ist gleich

$$\begin{aligned} W &= \sum_{i=1}^q \int \bar{\psi}_i H \psi_i dx + \frac{1}{2} \int \int \frac{\varrho_1(x)\varrho_1(x') - |\varrho_1(x, x')|^2}{r} dx dx' \\ &+ \sum_{i=1}^q \int \psi_i H \psi_i dx + \frac{1}{2} \int \int \frac{\varrho_2(x)\varrho_2(x') - |\varrho_2(x, x')|^2}{r} dx dx' \\ &+ \int \int \frac{\varrho_1(x)\varrho_2(x')}{r} dx dx' \end{aligned} \quad (93)$$

und die Nebenbedingungen lauten

$$\int \bar{\psi}_i(x)\psi_k(x) dx = \delta_{ik}. \quad (94)$$

Die Größen  $\lambda_{ki}$  (die eine Hermitesche Matrix bilden) treten als Lagrangesche Faktoren auf. Der Wert des Wirkungsintegrals ist gleich der Energie des Atoms, denn es ist offenbar

$$W = E_1 + E_2 + E_{12} = E. \quad (95)$$

Ebenso wie früher in § 4 können jetzt die Koeffizienten unserer Gleichungen (92) als gegeben und das Gleichungssystem als ein lineares auf-

gefaßt werden. Dieses Gleichungssystem kann dann aus der Variation des Integrals

$$W^* = \int \left[ \sum_{i=1}^q \bar{\psi}_i (H + V) \psi_i - \sum_{i,k=1}^q G_{ki} \bar{\psi}_i \psi_k \right] dx \\ + \int \left[ \sum_{i=1}^p \bar{\psi}_i (H + V) \psi_i - \sum_{i,k=1}^p G_{ki} \bar{\psi}_i \psi_k \right] dx \quad (96)$$

unter den Nebenbedingungen (94) abgeleitet werden. Der Wert des Integrals ist gleich

$$W^* = 2E - \sum_{i=1}^p H_{ii} - \sum_{i=1}^q H_{ii} = \sum_{i=1}^q \lambda_{ii}. \quad (97)$$

Unsere Formeln, insbesondere der Ausdruck (93) für die Energie, lassen die folgende Deutung zu. Die  $N$  Elektronen im Atom zerfallen in zwei „Elektronenschwärme“ mit  $q$  bzw. mit  $p$  Elektronen, deren jeder dem Pauliprinzip im engeren Sinne genügt. Im Ausdruck (93) für die Energie ist das erste Doppelintegral die Wechselwirkungsenergie der Elektronen des einen Schwarms, das zweite Doppelintegral die des zweiten Schwarms; das letzte Doppelintegral ist die gegenseitige potentielle Energie der Elektronen der beiden Schwärme. Charakteristisch ist der Umstand, daß in den beiden ersten Doppelintegralen der Integrand für  $x = x'$  verschwindet. Diese Ausdrücke bieten eine auffallende — und gewiß nicht nur formale — Ähnlichkeit mit denjenigen, die von P. Jordan nach der Methode der nochmaligen Quantisierung abgeleitet<sup>†</sup> sind.

Die numerische Integration der Gleichungen kann etwa in folgender Weise vollzogen werden. In erster Näherung streiche man alle nicht-diagonalen Glieder; man bekommt dann die Gleichungen von Hartree. Nachdem eine Näherungslösung der Hartreeschen Gleichungen gefunden ist, kann man die nicht-diagonalen Glieder als Störungsglieder in Betracht ziehen, indem man die Koeffizienten  $G_{ki}$  und  $\lambda_{ki}$  aus der ersten Näherung berechnet. Durch sukzessive Näherungen kann man dann die Funktionen  $\psi_i$  ermitteln. Wenn man sich mit dem Ansatz für die sphärische Symmetrie begnügt, so ist zu erwarten, daß die Rechenarbeit nicht wesentlich mühsamer ist als in den bereits von Hartree durchgeführten Rechnungen; die Resultate dürften dagegen beträchtlich genauer als in der Hartreeschen Methode sein.

---

<sup>†</sup> Siehe z. B. den zusammenfassenden Bericht von P. Jordan, Phys. ZS. **30**, 700, 1929.

8. Wenn die Funktionen  $\psi_i$  bekannt sind, kann man auch die Frequenzen und Intensitäten der Spektrallinien berechnen. Die Energieniveaus können nach der Formel (93) berechnet werden. Zur Berechnung der Intensitäten hat man das Integral

$$(E|f|E') = \frac{1}{p!q!} \int \bar{\Psi} \sum_{k=1}^N f(x_k) \Psi' d\tau \quad (98)$$

auszuwerten, wo

$$f(x) = x, y, z$$

zu setzen ist.

Die Eigenfunktionen  $\psi_i(x)$ , die zum Energieniveau  $E$  gehören, bezeichnen wir ausführlicher mit

$$\psi_i(x, E).$$

Setzt man zur Abkürzung

$$\left. \begin{aligned} a_{ik} &= \int \bar{\psi}_i(x, E) \psi_k(x, E') dx, \\ f_{ik} &= \int \bar{\psi}_i(x, E) f(x) \psi_k(x, E') dx, \end{aligned} \right\} \quad (99)$$

so ergibt die Rechnung für das Matrixelement  $(E|f|E')$  den Ausdruck

$$\begin{aligned} (E|f|E') &= \begin{vmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1p} \\ a_{21} & \cdots & a_{2p} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{p1} & \cdots & a_{pp} \end{vmatrix} \cdot \sum_{k=1}^q \begin{vmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1q} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ f_{k1} & \cdots & f_{kp} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{q1} & \cdots & a_{qq} \end{vmatrix} \\ &+ \begin{vmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1q} \\ a_{21} & \cdots & a_{2q} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{q1} & \cdots & a_{qq} \end{vmatrix} \cdot \sum_{k=1}^p \begin{vmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1p} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ f_{k1} & \cdots & f_{kp} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{p1} & \cdots & a_{pp} \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (100)$$

Die Elemente  $f_{k1}, f_{k2}, \dots$  bilden die  $k$ -te Zeile der Determinanten.

Wir wollen zeigen, daß dieser Ausdruck für  $(E|f|E')$  im Falle eines Valenzelektrons mit dem gewöhnlichen Ausdruck näherungsweise übereinstimmt. In diesem Falle ist  $q = p + 1$  zu setzen. Die Funktionen  $\psi_i(x, E)$  ( $i = 1, \dots, p$ ) unterscheiden sich dann nur wenig von  $\psi_i(x, E')$ , da der Übergang des äußeren Elektrons auf eine andere Bahn die inneren Elektronen verhältnismäßig wenig beeinflußt. Daraus folgt, daß die  $a_{ik}$  für  $i, k = 1, \dots, p$  näherungsweise gleich  $\delta_{ik}$  sind. Die Funktion  $\psi_q(x, E)$  ist dagegen nicht nur mit  $\psi_i(x, E')$  ( $i = 1, \dots, p$ ), sondern auch mit  $\psi_q(x, E')$  nahezu orthogonal, denn betrachtet man das Feld der inneren Elektronen als fest, so sind  $\psi_q(x, E)$  und  $\psi_q(x, E')$  die zu verschiedenen Eigenwerten gehörigen Eigenfunktionen des Valenzelektrons. Folglich

sind  $a_{qq}$  und  $a_{1q}, \dots, a_{q-1,q}$ , sowie  $a_{q1}, \dots, a_{q,q-1}$  als klein anzusehen. Das einzige Glied im Ausdruck für  $(E|f|E')$ , das nicht kleine Größen als Faktoren enthält, ist nun

$$f_{qq} = \int \bar{\psi}_q(x, E) f(x) \psi_q(x, E') dx, \quad (101)$$

d. h. der gewöhnliche Ausdruck für das Matrixelement.

Es dürften aber Fälle vorkommen, wo die durch die Formel (94) gegebenen Korrekturen nicht zu vernachlässigen sind. Diese Korrekturen können als durch eine Umgruppierung der inneren Elektronen verursacht gedeutet werden.

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität.

---