

Zur Theorie des Wasserstoffatoms¹⁾.

Von **V. Fock** in Leningrad.

(Eingegangen am 5. August 1935.)

Die Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom im Impulsraum erweist sich als identisch mit der Integralgleichung für die Kugelfunktionen der vierdimensionalen Potentialtheorie. Die Transformationsgruppe der Wasserstoffgleichung ist also die *vierdimensionale* Drehgruppe; dadurch wird die Entartung der Wasserstoffniveaus in bezug auf die Azimutalquantenzahl l erklärt. Die aus der potentialtheoretischen Deutung der Schrödinger-Gleichung folgenden Beziehungen (Additionstheorem usw.) erlauben mannigfache physikalische Anwendungen. Die Methode ermöglicht, die unendlichen Summen, die in der Theorie des Compton-Effektes an gebundenen Elektronen und in verwandten Problemen auftreten, fast ohne Rechnung auszuwerten. Unter Zugrundelegung eines vereinfachten Atommodells lassen sich ferner explizite Ausdrücke für die Dichtematrix im Impulsraum, für Atomformfaktoren, für das Abschirmungspotential usw. aufstellen.

Es ist längst bekannt, daß die Energieniveaus des Wasserstoffatoms in bezug auf die Azimutalquantenzahl l entartet sind; man spricht gelegentlich von einer „zufälligen“ Entartung. Nun ist aber jede Entartung der Eigenwerte mit der Transformationsgruppe der betreffenden Gleichung verbunden: so z. B. die Entartung in bezug auf die magnetische Quantenzahl m mit der gewöhnlichen Drehgruppe. Die Gruppe aber, welche der „zufälligen“ Entartung der Wasserstoffniveaus entspricht, war bis jetzt unbekannt.

In dieser Arbeit wollen wir zeigen, daß diese Gruppe mit der vierdimensionalen Drehgruppe äquivalent ist.

1. Die Schrödinger-Gleichung eines wasserstoffähnlichen Atoms hat bekanntlich im Impulsraum die Form einer Integralgleichung

$$\frac{1}{2m} p^2 \psi(\mathbf{p}) - \frac{Z e^2}{2\pi^2 \hbar} \int \frac{\psi(\mathbf{p}') (d\mathbf{p}')}{|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|^2} = E \psi(\mathbf{p}), \quad (1)$$

wo mit $(d\mathbf{p}') = dp'_x dp'_y dp'_z$ das Volumelement im Impulsraum bezeichnet ist. Wir betrachten zunächst das Punktspektrum und bezeichnen mit p_0 den mittleren quadratischen Impuls

$$p_0 = \sqrt{-2mE}. \quad (2)$$

Wir wollen nun die durch p_0 dividierten Komponenten des Impulsvektors \mathbf{p} als Koordinaten in einer Hyperebene deuten, welche die stereo-

¹⁾ Vorgetragen am 8. Februar 1935 im theoretischen Seminar an der Universität Leningrad. Vgl. V. Fock, Bull. de l'ac. des sciences de l'URSS. 1935, Nr. 2, 169.

graphische Projektion der Einheitskugel in einem vierdimensionalen euklidischen Raum darstellt. Die rechtwinkligen Koordinaten auf der Kugel sind

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \frac{2 p_0 p_x}{p_0^2 + p^2} = \sin \alpha \sin \vartheta \cos \varphi, \\ \eta &= \frac{2 p_0 p_y}{p_0^2 + p^2} = \sin \alpha \sin \vartheta \sin \varphi, \\ \zeta &= \frac{2 p_0 p_z}{p_0^2 + p^2} = \sin \alpha \cos \vartheta, \\ \chi &= \frac{p_0^2 - p^2}{p_0^2 + p^2} = \cos \alpha. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Die Winkel α , ϑ , φ sind sphärische Koordinaten auf der Kugel; ϑ und φ haben ersichtlich die Bedeutung der gewöhnlichen sphärischen Koordinaten im Impulsraum. Das Flächenelement auf der Einheitskugel

$$d\Omega = \sin^2 \alpha \, d\alpha \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \quad (4)$$

ist mit dem Volumelement im Impulsraum durch die Relation

$$(dp) = dp_x dp_y dp_z = p^2 dp \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \frac{1}{8 p_0^3} (p_0^2 + p^2)^3 d\Omega \quad (5)$$

verbunden. Setzt man zur Abkürzung

$$\lambda = \frac{Z m e^2}{h p_0} = \frac{Z m e^2}{h \sqrt{-2 m E}} \quad (6)$$

und führt man eine neue Funktion

$$\Psi(\alpha, \vartheta, \varphi) = \frac{\pi}{\sqrt{8}} p_0^{-5/2} \cdot (p_0^2 + p^2)^3 \psi(p) \quad (7)$$

ein, so läßt sich die Schrödinger-Gleichung (1) schreiben

$$\Psi(\alpha, \vartheta, \varphi) = \frac{\lambda}{2\pi^2} \int \frac{\Psi(\alpha', \vartheta', \varphi') \, d\Omega'}{4 \sin^2 \frac{\omega}{2}}. \quad (8)$$

Der Nenner $4 \sin^2 \omega/2$ im Integrand ist das Quadrat der vierdimensionalen Entfernung der beiden Punkte $\alpha, \vartheta, \varphi$ und $\alpha', \vartheta', \varphi'$ auf der Kugel:

$$4 \sin^2 \frac{\omega}{2} = (\xi - \xi')^2 + (\eta - \eta')^2 + (\zeta - \zeta')^2 + (\chi - \chi')^2. \quad (9)$$

Die Größe ω ist daher die Bogenlänge des diese Punkte verbindenden Bogens des größten Kreises. Wir haben

$$\cos \omega = \cos \alpha \cos \alpha' + \sin \alpha \sin \alpha' \cos \gamma, \quad (10)$$

wo $\cos \gamma$ die gewöhnliche Bedeutung hat:

$$\cos \gamma = \cos \vartheta \cos \vartheta' + \sin \vartheta \sin \vartheta' \cos(\varphi - \varphi'). \quad (10^*)$$

Der konstante Faktor in (7) ist so gewählt, daß die Normierungsbedingung für Ψ lautet

$$\frac{1}{2\pi^2} \int |\Psi(\alpha, \vartheta, \varphi)|^2 d\Omega = \int \frac{p_0^2 + p^2}{2p_0^2} |\psi(\mathbf{p})|^2 (d\mathbf{p}) = \int |\psi(\mathbf{p})|^2 (d\mathbf{p}) = 1. \quad (7^*)$$

Da die Oberfläche einer vierdimensionalen Kugel den Wert $2\pi^2$ hat, genügt dieser Normierungsbedingung insbesondere die Funktion $\Psi = 1$.

2. Wir wollen nun zeigen, daß die Gleichung (8) nichts anderes als die Integralgleichung der Kugelfunktionen einer vierdimensionalen Kugel darstellt.

Wir setzen

$$x_1 = r\xi; \quad x_2 = r\eta; \quad x_3 = r\zeta; \quad x_4 = r\chi \quad (11)$$

und betrachten die Laplacesche Gleichung

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_3^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_4^2} = 0. \quad (12)$$

Die Funktion

$$G = \frac{1}{2R^2} + \frac{1}{2R_1^2} \quad (13)$$

mit

$$R^2 = r^2 - 2rr' \cos \omega + r'^2; \quad R_1^2 = 1 - 2rr' \cos \omega + r^2 r'^2 \quad (14)$$

kann als „Greensche Funktion dritter Art“ angesehen werden; sie genügt auf der Kugel der Randbedingung

$$\frac{\partial G}{\partial r'} + G = 0 \quad \text{für} \quad r' = 1. \quad (15)$$

Eine im Innern der Einheitskugel harmonische Funktion $u(x_1, x_2, x_3, x_4)$ kann nach dem Greenschen Satz durch die Randwerte von $\partial u / \partial r + u$ wie folgt ausgedrückt werden:

$$u(x_1, x_2, x_3, x_4) = \frac{1}{2\pi^2} \int \left(\frac{\partial u}{\partial r'} + u \right)_{r'=1} G d\Omega'. \quad (16)$$

Für ein harmonisches Polynom vom Grade $n - 1$

$$u = r^{n-1} \Psi_n(\alpha, \vartheta, \varphi) \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (17)$$

gilt

$$\left(\frac{\partial u}{\partial r} + u \right)_{r=1} = nu = n \Psi_n(\alpha, \vartheta, \varphi). \quad (18)$$

Setzt man diese Ausdrücke in (16) ein, und benutzt man (13) und (14) für $r' = 1$, so bekommt man

$$r^{n-1} \Psi_n(\alpha, \vartheta, \varphi) = \frac{n}{2\pi^2} \int \frac{\Psi_n(\alpha', \vartheta', \varphi')}{1 - 2r \cos \omega + r^2} d\Omega'. \quad (19)$$

Diese Gleichung bleibt auch für $r = 1$ gültig und fällt dann mit der Schrödinger-Gleichung (8) zusammen, wobei der Parameter λ gleich der ganzen Zahl n wird; es ist

$$\lambda = \frac{Z m e^2}{h \sqrt{-2 m E}} = n, \quad (20)$$

was offenbar die Bedeutung der Hauptquantenzahl hat.

Wir haben somit bewiesen, daß die Schrödinger-Gleichung (1) oder (8) durch vierdimensionale Kugelfunktionen gelöst wird. Gleichzeitig ist damit die Transformationsgruppe der Schrödinger-Gleichung gefunden: diese Gruppe ist offenbar mit der vierdimensionalen Drehgruppe identisch.

3. Für die vierdimensionalen Kugelfunktionen wählen wir die folgende explizite Darstellung. Wir setzen

$$\Psi_{n l m}(\alpha, \vartheta, \varphi) = II_l(n, \alpha) Y_{l m}(\vartheta, \varphi), \quad (21)$$

wo l und m die gewöhnliche Bedeutung der Azimutal- bzw. der magnetischen Quantenzahl haben und $Y_{l m}(\vartheta, \varphi)$ die durch die Forderung

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{l m}(\vartheta, \varphi)|^2 \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = 1 \quad (22)$$

normierte gewöhnliche Kugelfunktion bezeichnet. Setzt man zur Abkürzung

$$M_l = \sqrt{n^2(n^2 - 1) \dots (n^2 - l^2)}, \quad (23)$$

so kann die durch die Forderung

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\pi II_l^2(n, \alpha) \sin^2 \alpha \, d\alpha = 1 \quad (24)$$

normierte Funktion $II_l(n, \alpha)$ durch eine der beiden Gleichungen

$$II_l(n, \alpha) = \frac{M_l}{\sin^{l+1} \alpha} \int_0^\alpha \cos n \beta \frac{(\cos \beta - \cos \alpha)^l}{l!} \, d\beta \quad (25)$$

oder

$$II_l(n, \alpha) = \frac{\sin^l \alpha}{M_l} \frac{d^{l+1}(\cos n \alpha)}{d(\cos \alpha)^{l+1}} \quad (25^*)$$

definiert werden. Für $l = 0$ wird

$$II_0(n, \alpha) = \frac{\sin n \alpha}{\sin \alpha}. \quad (26)$$

Man beachte, daß die Definitionsgleichungen (25) und (25*) auch für komplexe Werte von n (Streckenspektrum) gültig bleiben. Die Funktion Π_l genügt den Relationen

$$-\frac{d\Pi_l}{d\alpha} + l \operatorname{ctg} \alpha \Pi_l = \sqrt{n^2 - (l+1)^2} \Pi_{l+1} \tag{27}$$

$$\frac{d\Pi_l}{d\alpha} + (l+1) \operatorname{ctg} \alpha \Pi_l = \sqrt{n^2 - l^2} \Pi_{l-1}, \tag{27*}$$

die zur Differentialgleichung¹⁾

$$\frac{d^2 \Pi_l}{d\alpha^2} + 2 \operatorname{ctg} \alpha \frac{d\Pi_l}{d\alpha} - \frac{l(l+1)}{\sin^2 \alpha} \Pi_l + (n^2 - 1) \Pi_l = 0 \tag{28}$$

führen.

4. Wir wollen zur Aufstellung des Additionstheorems für vierdimensionale Kugelfunktionen übergehen. Gleichung (19) ist in bezug auf r eine Identität. Entwickelt man den Integranden nach Potenzen von r

$$\frac{1}{1 - 2r \cos \omega + r^2} = \sum_{k=1}^{\infty} r^{k-1} \frac{\sin k \omega}{\sin \omega} \tag{29}$$

und vergleicht man die Koeffizienten, so bekommt man

$$\frac{n}{2\pi^2} \int \Psi_n(\alpha', \vartheta', \varphi') \frac{\sin k \omega}{\sin \omega} d\Omega' = \delta_{kn} \Psi_n(\alpha, \vartheta, \varphi). \tag{30}$$

Nun ist $n \frac{\sin n \omega}{\sin \omega}$, als Funktion von $\alpha', \vartheta', \varphi'$ aufgefaßt, eine vierdimensionale

Kugelfunktion, die nach den $\Psi_{nlm}(\alpha', \vartheta', \varphi')$ entwickelt werden kann. Die Koeffizienten der Entwicklung können aus (30) (für $k = n$) berechnet werden. Man bekommt auf diese Weise das Additionstheorem

$$n \cdot \frac{\sin n \omega}{\sin \omega} = \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{+l} \bar{\Psi}_{nlm}(\alpha, \vartheta, \varphi) \Psi_{nlm}(\alpha', \vartheta', \varphi'). \tag{31}$$

Macht man vom gewöhnlichen Additionstheorem für dreidimensionale Kugelfunktionen Gebrauch und benutzt man die Darstellung (21) für Ψ_{nlm} , so läßt sich (31) schreiben

$$n \frac{\sin n \omega}{\sin \omega} = \sum_{l=0}^{\infty} \Pi_l(n, \alpha) \Pi_l(n, \alpha') (2l+1) P_l(\cos \gamma), \tag{32}$$

¹⁾ In seiner Arbeit über die Wellengleichung des Kepler-Problems im Impulsraum hat E. Hylleraas (ZS. f. Phys. **74**, 216, 1932) eine Differentialgleichung abgeleitet [Gleichungen (9g) und (10b) seiner Arbeit], die — nach einer leichten Umformung — als Differentialgleichung der vierdimensionalen Kugelfunktionen in stereographischer Projektion gedeutet werden kann. [Wir berichtigen hier, mit liebenswürdiger Genehmigung von E. Hylleraas, die folgenden Druckfehler in seiner Arbeit: die im letzten Gliede seiner Gleichungen (9f) und (9g) stehende Größe E muß mit dem Faktor 4 multipliziert werden.]

wo P_l das Legendresche Polynom bezeichnet und $\cos \gamma$ die Bedeutung (10*) hat. Wir haben hier als obere Summationsgrenze $l = \infty$ geschrieben; wir wollten damit andeuten, daß die Formel (32) in dieser Form auch für komplexe Werte von n und α gültig bleibt. Falls n eine ganze Zahl ist, bricht selbstverständlich die Reihe (32) mit dem Gliede $l = n - 1$ ab.

5. Wir haben die geometrische Deutung der Integralgleichung (1) für den Fall des Punktspektrums gegeben. Im Falle des Streckenspektrums ($E > 0$) hat man statt der Hyperkugel ein zweimanteliges Hyperboloid im pseudo-euklidischen Raume zu betrachten, wobei dem Bereich $0 < p < \sqrt{2 m E}$ des Impulses der eine Mantel und dem Bereich $\sqrt{2 m E} < p < \infty$ der andere Mantel entspricht. In diesem Falle kann man die Schrödinger-Gleichung (1) als System von zwei Integralgleichungen schreiben, die die Werte der gesuchten Funktion auf den beiden Mänteln des Hyperboloids verbinden.

Man kann den Tatbestand auch ohne Heranziehung einer vierten Dimension folgendermaßen formulieren. Im Falle des Punktspektrums herrscht im Impulsraum die Geometrie von Riemann mit konstanter positiver Krümmung, während im Falle des Streckenspektrums dort die Geometrie von Lobatschewski mit konstanter negativer Krümmung gilt.

Die geometrische Deutung der Schrödinger-Gleichung (1) ist im Falle des Streckenspektrums weniger anschaulich als im Falle des Punktspektrums. Für die Anwendungen ist es daher vorteilhafter, die Formeln zunächst für das Punktspektrum abzuleiten und erst im Schlußergebnis die Hauptquantenzahl n als rein imaginär zu betrachten. Dies Verfahren wird dadurch ermöglicht, daß die $II_l(n, \alpha)$ analytische Funktionen von n und α sind, die sich für rein imaginäre Werte von n und α nur um einen konstanten Faktor von den entsprechenden Funktionen des Streckenspektrums unterscheiden¹⁾.

6. Wir wollen jetzt die Probleme kurz andeuten, die nach der obigen „geometrischen“ Theorie der wasserstoffähnlichen Atome mit Vorteil behandelt werden können²⁾. In manchen Anwendungen, wie z. B. in der Theorie des Compton-Effektes an gebundenen Elektronen³⁾ und in der Theorie der unelastischen Stöße an Atomen⁴⁾ handelt es sich um die Bestimmung der Norm der Projektion einer gegebenen Funktion φ auf den

¹⁾ Vgl. V. Fock, Grundlagen der Quantenmechanik. Leningrad 1932 (russisch) — ²⁾ Eine ausführlichere Behandlung dieser Probleme ist einer späteren Arbeit vorbehalten, die in der Phys. ZS. d. Sowjetunion erscheinen wird — ³⁾ G. Wentzel, ZS f. Phys. 58, 348, 1929; F. Bloch, Phys. Rev. 46, 674, 1934. — ⁴⁾ H. Bethe, Ann. d. Phys. 5, 325, 1930.

durch die Hauptquantenzahl n definierten Unterraum des Hilbertschen Raumes¹⁾. Diese Norm ist durch die Summe

$$N = \int |P_n \varphi|^2 d\tau = \sum_{lm} \left| \int \bar{\psi}_{nlm} \varphi d\tau \right|^2 \quad (33)$$

definiert. Hier bietet meistens die Summierung über l große Schwierigkeiten, besonders wenn es sich um eine unendliche Summe (Streckenspektrum) handelt. Die Einführung parabolischer Quantenzahlen erlaubt zwar in einigen Fällen die Summe auszuwerten, die Rechnungen bleiben jedoch sehr kompliziert.

Benutzt man dagegen die oben aufgestellte Transformationsgruppe der Schrödinger-Gleichung sowie das Additionstheorem (31) für die Eigenfunktionen, so läßt sich die Summierung mit Leichtigkeit ausführen; die ganze Summe (33) ist zumeist einfacher zu berechnen als deren einzelnes Glied.

Analoge Vereinfachungen bringt unsere Theorie bei der Berechnung der Norm der Projektion eines Operators L auf den n -ten Unterraum mit sich, d. h. bei der Auswertung der Doppelsumme

$$N(L) = \sum_{lm} \sum_{l'm'} \left| \int \bar{\psi}_{nlm} L \psi_{n'l'm'} d\tau \right|^2. \quad (34)$$

Ausdrücke von der Form (34) treten z. B. bei der Berechnung von Atomformfaktoren auf, wobei dann der Operator L im Impulsraum die Form

$$L = e^{-\mathbf{r} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}}; \quad L \psi(\mathbf{p}) = \psi(\mathbf{p} - \mathbf{f}) \quad (35)$$

hat. Bei der Auswertung von (33) und (34) benutzt man die Tatsache, daß diese Ausdrücke in bezug auf die Wahl des Orthogonalsystems ψ_{nlm} im Unterraum invariant sind. Eine orthogonale Substitution der ξ, η, ζ, χ (vierdimensionale Drehung) hat aber nur die Einführung eines neuen Orthogonalsystems zur Folge und ändert somit den Wert der Summe (33) und (34) nicht. Diese Drehung kann nun so gewählt werden, daß die Integrale in (33) und (34) sich wesentlich vereinfachen bzw. gleich Null ausfallen²⁾. So kann man z. B. den durch (35) definierten Operator L , der im Impulsraum die Verschiebung des Koordinatenursprungs bewirkt, im wesentlichen in ein Produkt von vierdimensionalen Drehungen, einer Spiegelung und einer Änderung des Maßstabes $p \rightarrow \lambda p$ zerlegen. Die letztere Operation gibt aber zu einer viel leichter zu berechnenden Summe Anlaß, da $\psi(\lambda p)$ dieselbe

¹⁾ J. v. Neumann, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik. Berlin, J. Springer, 1932 — ²⁾ Im Ausdruck (34) können die ψ_{nlm} und die $\psi_{n'l'm'}$ mit Hilfe zweier *verschiedener* Drehungen durch zwei verschiedene Orthogonalsysteme ersetzt werden.

Abhängigkeit von den Winkeln ϑ , φ (gewöhnliche Kugelfunktionen) wie $\psi(\mathbf{p})$ aufweist.

7. Die in (33) auftretende Projektion $P_n \varphi$ der Funktion φ auf den Unterraum n des Hilbertschen Raumes ist gleich

$$P_n \varphi = \sum_{lm} \psi_{nlm} \int \bar{\psi}_{nlm} \varphi d\tau. \quad (36)$$

Im Impulsraum ist der Kern des Projektionsoperators P_n von der Form

$$\varrho_n(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = \sum_{lm} \bar{\psi}_{nlm}(\mathbf{p}') \psi_{nlm}(\mathbf{p}). \quad (37)$$

Wir können hier die ψ_{nlm} durch vierdimensionale Kugelfunktionen nach (7) ausdrücken. Da der „mittlere quadratische Impuls“ p_0 von der Hauptquantenzahl n abhängt, bezeichnen wir ihn jetzt mit p_n . Wir haben dann statt (7)

$$\Psi_{nlm}(\alpha, \vartheta, \varphi) = \frac{\pi}{\sqrt{8}} p_n^{-5/2} (p_n^2 + p^2)^2 \psi_{nlm}(\mathbf{p}). \quad (38)$$

Führt man (38) in (37) ein und benutzt man das Additionstheorem (31), so bekommt man

$$\varrho_n(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = \frac{8 p_n^5}{\pi^2 (p_n^2 + p^2)^2 (p_n^2 + p'^2)^2} \cdot n \frac{\sin n \omega}{\sin \omega} \quad (39)$$

und speziell für $\mathbf{p}' = \mathbf{p}$

$$\varrho_n(\mathbf{p}, \mathbf{p}) = \frac{8 p_n^5 n^2}{\pi^2 (p_n^2 + p^2)^4}. \quad (40)$$

Dabei ist das Integral

$$4 \pi \int_0^\infty \varrho_n(\mathbf{p}, \mathbf{p}) p^2 dp = n^2 \quad (41)$$

gleich der Anzahl der Dimensionen des Unterraumes.

8. Der große Erfolg des Bohrschen Schemas für das periodische System der Elemente von Mendelejew, sowie die Anwendbarkeit der Ritzschen Formel für die Energieniveaus zeigen, daß es eine sinnvolle Näherung ist, die Elektronen im Atom als in einem Coulombschen Felde befindlich zu behandeln.

Es ist daher naheliegend, das folgende Atommodell zu betrachten. Die Elektronen im Atom können in „große Schichten“ eingeteilt werden: zur n -ten großen Schicht gehören alle Elektronen mit der Hauptquantenzahl n . Die Elektronen der n -ten großen Schicht sollen nun durch wasserstoffähnliche Wellenfunktionen mit der effektiven Kernladung Z_n beschrieben

werden. Statt Z_n kann man den mittleren quadratischen Impuls p_n einführen, der mit Z_n durch die Beziehung

$$Z_n = n p_n \frac{a}{h} \quad (a \text{ Wasserstoffradius}) \quad (42)$$

zusammenhängt.

Unter diesen Annahmen kann man die Energie eines Atoms als Funktion der Kernladung Z und der Parameter p_n berechnen und die Werte der p_n aus der Minimumforderung bestimmen. Dabei ist zu beachten, daß unter den gemachten Annahmen die Wellenfunktionen der Elektronen einer großen Schicht zwar zueinander, nicht aber zu den Funktionen einer anderen großen Schicht orthogonal ausfallen. Es ist daher konsequent, die Austauschenergie zwischen den zu verschiedenen großen Schichten gehörenden Elektronen zu vernachlässigen und nur die Austauschenergie innerhalb jeder Schicht zu berücksichtigen.

Dies Verfahren, auf Atome mit zwei großen Schichten angewandt, ergab sehr befriedigende Resultate. Für Na^+ ($Z = 11$) bekommt man z. B. (in atomaren Einheiten):

$$p_1 = 10,63; \quad p_2 = 3,45 \quad (Z = 11) \quad (43)$$

und für Al^{+++} ($Z = 13$)

$$p_1 = 12,62; \quad p_2 = 4,45 \quad (Z = 13). \quad (43^*)$$

Für das Abschirmungspotential erhält man nach dieser Methode einen einfachen analytischen Ausdruck. Mit den obigen Werten von p_1 und p_2 unterscheidet sich dieser Ausdruck kaum von dem auf unvergleichlich schwierigerem numerischen Wege berechneten Hartreeschen „self-consistent field“ und ist vielleicht sogar etwas genauer als das letztere, da er im Falle des Natriumatoms zwischen dem „self-consistent field“ mit und ohne Austausch liegt¹⁾.

Für Atome mit drei großen Schichten, nämlich für Cu^+ ($Z = 29$) und für Zn^{++} ($Z = 30$), wurde eine analoge Rechnung durchgeführt. Es ergab sich

$$p_1 = 28,59; \quad p_2 = 10,64; \quad p_3 = 5,47 \quad (Z = 29) \quad (44)$$

$$p_1 = 29,59; \quad p_2 = 11,09; \quad p_3 = 5,84 \quad (Z = 30) \quad (44^*)$$

Die Abweichung des Abschirmungspotentials von dem von Hartree berechneten ist für Cu^+ (drei Schichten) etwas größer als für Na^+ und Al^{+++} (zwei Schichten), überschreitet aber nie 1% des Gesamtwertes.

¹⁾ Vgl. V. Fock u. Mary Petrashen, Phys. ZS. d. Sowjetunion **6**, 368, 1934.

Die Genauigkeit des hier vorgeschlagenen Atommodells scheint somit — für nicht zu schwere Atome — ziemlich hohen Anforderungen zu genügen.

In dem Maße aber, in welchem unser Atommodell zutrifft, kann man für die Dichtematrix eines Atoms im Impulsraum die Summe der Ausdrücke (39) für die im Atom vorhandenen großen Schichten benutzen. Die Kenntnis der Dichtematrix ermöglicht aber — wie dies besonders von Dirac¹⁾ hervorgehoben wurde — die Beantwortung aller Fragen, die sich auf das Atom beziehen, insbesondere die Berechnung der Atomformfaktoren.

Als Beispiel sei hier der Atomformfaktor F_n für die n -te große Schicht angeführt. Wir haben in atomaren Einheiten

$$F_n = \int e^{i\mathbf{f}\cdot\mathbf{r}} \varrho_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\tau = \int \varrho_n(\mathbf{p}, \mathbf{p} - \mathbf{f}) (d\mathbf{p}). \quad (45)$$

Setzt man hier für $\varrho_n(\mathbf{p}, \mathbf{p} - \mathbf{f})$ den aus (39) folgenden Ausdruck ein, so läßt sich das Integral in geschlossener Form auswerten. Mit der Abkürzung

$$x = \frac{4p_n^2 - k^2}{4p_n^2 + k^2} \quad (46)$$

bekommt man

$$F_n = F_n(x) = \frac{1}{4n^2} T'_n(x) (1+x)^2 \{P'_n(x) + P'_{n-1}(x)\}, \quad (47)$$

wo mit $T'_n(x)$ die Ableitung des Tschebyscheffschen Polynoms

$$T_n(x) = \cos(n \arccos x) \quad (48)$$

und mit $P'_n(x)$ diejenige des Legendreschen Polynoms $P_n(x)$ bezeichnet ist. Für $k=0$ wird $x=1$ und $F_n(1) = n^2$.

Die Summe der Ausdrücke (40) über die im Atom vorhandenen großen Schichten ist proportional der Ladungsdichte im Impulsraum. Diese Größe kann man mit der aus dem Fermischen statistischen Atommodell berechenbaren Ladungsdichte vergleichen, wobei die letztere als weniger genau anzusehen ist. Für die Atome Ne ($Z=10$) und Na⁺ ($Z=11$) findet man für große p eine recht gute Übereinstimmung, während für kleine p (etwa $p < 2$ atomare Einheiten) das Fermische Modell viel zu hohe Werte der Ladungsdichte ergibt.

Zum Schluß sei bemerkt, daß unsere Methode, welche bei der Anwendung auf Atome mit ausgefüllten großen Schichten besondere Vereinfachungen mit sich bringt, wahrscheinlich auch als Grundlage für die Behandlung der Atome mit nicht ausgefüllten Schichten verwendet werden kann.

¹⁾ P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. **28**, 240, 1931, Nr. II.