

# Berechnung der Elektronenterme der Stickstoffmolekel

INAUGURALDISSERTATION

genehmigt von der  
mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung  
der Philosophischen Fakultät der  
Universität Leipzig

Vorgelegt von  
**ALFRED RECKNAGEL**  
aus Eisfeld

1934

---

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

# Berechnung der Elektronenterme der Stickstoffmolekel

INAUGURALDISSERTATION

genehmigt von der  
mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung  
der Philosophischen Fakultät der  
Universität Leipzig

Vorgelegt von  
**ALFRED RECKNAGEL**  
aus Eisfeld

1934

---

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

Angenommen von der mathematisch - naturwissenschaftlichen  
Abteilung der Philosophischen Fakultät auf Grund der Gutachten  
der Herren Hund und Heisenberg.

Leipzig, den 30. Dezember 1933.

Der Dekan  
K O E B E

ISBN 978-3-662-40817-9  
DOI 10.1007/978-3-662-41301-2

ISBN 978-3-662-41301-2 (eBook)

Sonderdruck aus „Zeitschrift für Physik“, Band 87, 1934.

### *Einleitung.*

Von den verschiedenen Verfahren, die Elektronenterme einer Molekel anzunähern, scheint der Weg über die Berechnung der Terme der einzelnen Elektronen im Felde des Molekelrestes den angeregten Termen am ehesten angepaßt. Diese Methode lieferte bei den leichten Molekeln ein weitgehendes qualitatives Verständnis der Spektren. Es ist aber — außer bei  $H_2$  — wohl noch nicht versucht worden, durch quantitative Ausgestaltung des Verfahrens (Bestimmung der Eigenwerte der entsprechenden Schrödinger-Gleichung) die Ordnung eines empirisch bekannten Spektrums zu gewinnen und damit die Leistungsfähigkeit der Methode auch quantitativ zu erweisen. Das soll hier getan werden, um zu einer Deutung der Elektronenterme der Stickstoffmolekel zu gelangen. Die empirischen Daten reichen nicht aus, um durch nur qualitative Betrachtung diese Deutung zu gewinnen. Sie lassen für den Symmetriecharakter einzelner Terme noch verschiedene Möglichkeiten offen, so daß auch mehrere Erklärungen durch Quantenzahlen einzelner Elektronen zulässig sind, zwischen denen eine Entscheidung bisher nicht getroffen werden konnte. Diese Mehrdeutigkeiten soll die vorliegende Arbeit beseitigen. Wir stellen uns also zwei Aufgaben: 1. Berechnung der Termstruktur eines Elektrons in einem Felde, das dem Felde für die einzelnen Elektronen in der Stickstoffmolekel entsprechen soll; 2. Schlüsse auf die Termstruktur des  $N_2$ .

Man interessiert sich dabei für mittlere Zentrenabstände, wie sie in den Molekeln als Gleichgewichtslagen vorkommen. Für große und für kleine Kernabstände ist man über die qualitative Reihenfolge der Terme eines Elektrons genügend unterrichtet, während man gerade über das wichtige mittlere Gebiet nicht gut Bescheid weiß. Eine sichere Kenntnis dieses Gebietes kann man aber nur durch quantitative Ausführung des Modells bekommen. Allerdings nimmt man dabei in Kauf, daß man Resultate von nur beschränktem Gültigkeitsbereich erhält. Will man etwas über eine

von der behandelten sehr verschiedene Molekel erfahren, so muß man eine neue Rechnung vornehmen.

Um die Rechnungen nicht zu sehr zu komplizieren, muß man mehrere Vernachlässigungen machen, die jetzt im einzelnen besprochen werden sollen. Für den Rumpf, in dem das Leuchtelektron läuft, sind drei Möglichkeiten, entsprechend den  $N_2^+$ -Termen, wichtig:

$$\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g^2 \Sigma_g^+, \sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2 \Pi_u \quad \text{und} \quad \sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g^2 \Sigma_u^+.$$

Von diesen ist der zweite Rest experimentell noch nicht sicher bekannt, sein Auftreten bei BO, CO<sup>+</sup> und CN und einige empirische Andeutungen bei  $N_2^+$  (s. unten) stellen aber seine Existenz sicher. Jeder dieser Reste wäre nun eigentlich durch ein anderes Ersatzfeld darzustellen. Es wäre eine sehr mühsame Aufgabe, in jedem Falle das genaue Rumpfpotential aufzubauen. Man muß sich daher mit einem Felde begnügen, von dem man erwartet, daß es die verschiedenen möglichen Reste gleichmäßig gut darstellt. Es wurde ein in den Kernen symmetrisches Feld benutzt, das mit Hilfe der Thomas-Fermi-Gleichung gewonnen wurde. Die Rückwirkung des Leuchtelektrons auf den Rumpf wurde vernachlässigt.

Das Weglassen der durch das statische Feld nicht erfaßbaren Wechselwirkung der Elektronen tritt gegen die obigen Vernachlässigungen in seiner Bedeutung zurück, da man durch Vergleich mit dem empirischen Material oft qualitativ angeben kann, welche Änderungen man zu erwarten hat.

Man darf aber trotzdem bei einer einigermaßen glücklichen Wahl des Restpotentials hoffen, wenigstens für die angeregten Zustände ein befriedigendes Resultat zu erhalten. Für die tiefen Terme würde man unter Umständen größere Ungenauigkeiten in Kauf nehmen. Was man in der Hauptsache erwartet, sind Aussagen über die Lage der Terme für die Kernabstände, die in der Molekel als Gleichgewichtslagen vorkommen, ferner Angaben darüber, bei welchen Zentrenabständen Überschneidungen stattfinden, ob Zustände stabil sind oder nicht usw. Wenn man ein kompliziertes Schema errechnet mit dicht liegenden Termen, sind die Möglichkeiten, von dem Modell auf die Molekelterme zu schließen, nur beschränkt, da die Einfachheit des Modells naturgemäß auch einen relativ großen Fehler bedingt.

Die Rechnung lieferte für den Stickstoff, sogar für die tiefen Terme, eine befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung. Da sich außerdem auch für die angeregten Zustände des Leuchtelektrons ein recht einfaches Schema ergab, konnten die Ergebnisse weitgehend zur Deutung der empirischen Terme benutzt werden.

*Methode.*

Die Schrödinger-Gleichung für das Zweizentrenproblem mit einem Elektron und beliebigem Kraftfeld lautet in elliptischen Koordinaten

$$\frac{4}{r^2} \frac{1}{\xi^2 - \eta^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{\partial \Psi}{\partial \eta} \right] + \left( \frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} \right\} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \Psi = 0; \quad (1)$$

dabei ist

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{r}, \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{r}.$$

$r$  = Zentrenabstand.  $r_i$  = Abstand des Elektrons vom Kern  $i$ .

Da  $V$  rotationssymmetrisch um die Zentrenachse ist, kann die Abhängigkeit der Eigenfunktion  $\Psi$  von  $\varphi$  sofort abgespalten werden durch den Ansatz

$$\Psi(\xi, \eta, \varphi) = \psi(\xi, \eta) e^{im\varphi}. \quad (2)$$

Terme mit  $m = 0$  heißen  $\sigma$ -Terme, mit  $m = \pm 1$   $\pi$ -Terme. Es mögen noch folgende Abkürzungen eingeführt werden:

$$\left. \begin{aligned} \varrho &= \frac{r}{a_H} && (a_H = \text{Radius der ersten} \\ &&& \text{Bohrschen Wasserstoffbahn}), \\ \frac{E}{4Rh} \varrho^2 &= -C && (R = \text{Rydbergkonstante}), \\ \frac{\varrho^2}{4Rh} (\xi^2 - \eta^2) V &= U. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Mit diesen Ansätzen nimmt die Schrödinger-Gleichung folgende Gestalt an:

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right] - m^2 \left( \frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \psi - C (\xi^2 - \eta^2) \psi - U \psi = 0. \quad (1')$$

Diese Gleichung ist Eulersche Gleichung der Variationsaufgabe, das Integral

$$\int_1^\infty \int_{-1}^+ \left\{ (\xi^2 - 1) \left( \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right)^2 + (1 - \eta^2) \left( \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right)^2 + m^2 \left( \frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \psi^2 + C (\xi^2 - \eta^2) \psi^2 + U \psi^2 \right\} d\xi d\eta$$

zum Extremum zu machen. Zur Lösung dieses Problems wird folgender Ansatz gemacht:

$$\psi(\xi, \eta) = \sum_l f_l(\xi) \cdot g_l(\eta).$$

Es werden zunächst die  $g_l(\eta)$  geeignet festgelegt und zwar als die normierten Eigenfunktionen der beim  $H_2^+$ -Problem auftretenden Differentialgleichung

$$\frac{d}{d\eta} \left[ (1 - \eta^2) \frac{d g_l^m}{d\eta} \right] - \frac{m^2}{1 - \eta^2} g_l^m + (C\eta^2 + A_l^m) g_l^m = 0. \quad (4)$$

Wir betrachten  $C$  als Parameter,  $A_l^m$  ist dann Eigenwert. Für die  $g_l^m$  sind Entwicklungen nach zugeordneten Legendreschen Polynomen bekannt<sup>1)</sup>. Die Bezeichnung ist nach Hylleraas so gewählt, daß  $g_l^m(\eta)$  für  $C \rightarrow 0$  in  $P_l^m(\eta)$  übergeht. Der Symmetriecharakter ist gegeben durch

$$g_l^m(-\eta) = (-1)^{l-m} g_l^m(\eta).$$

Berücksichtigt man noch die Abhängigkeit vom Winkel um die Zentrenachse, so folgt, daß bei Eigenfunktionen, die bei Spiegelung am Mittelpunkt der Kernverbindungsline ihr Vorzeichen behalten ( $\sigma_g, \pi_g \dots$ ), nur Funktionen mit geradem unteren Index auftreten; bei Änderung des Vorzeichens ( $\sigma_u, \pi_u \dots$ ) kommen nur ungerade untere Indizes vor.

Man setzt nun den obigen Ansatz für  $\psi(\xi, \eta)$  mit der speziellen Wahl der  $g_l$  in das Variationsintegral ein und führt die Mittelung über  $\eta$  aus. Unter Berücksichtigung der Orthogonalitätsrelationen für die  $g_l^m(\eta)$  erhält man dadurch folgende Variationsaufgabe:

$$\int_1^\infty \left\{ \sum_l \left[ (\xi^2 - 1) (f_l)^2 + \left( \frac{m^2}{\xi^2 - 1} + C\xi^2 + A_l^m \right) (f_l)^2 + \sum_{l,v} f_l f_v \bar{U}_{lv} \right] \right\} d\xi = \text{Extr.} \quad (5)$$

mit

$$\bar{U}_{lv} = \frac{1}{\sqrt{N_l^m \cdot N_v^m}} \int_{-1}^{+1} U(\xi, \eta) g_l^m(\eta) g_v^m(\eta) d\eta, \quad (6)$$

wobei

$$N_l^m = \int_{-1}^{+1} [g_l^m(\eta)]^2 d\eta$$

ist.

Zu dem Variationsproblem gehören die Eulerschen Gleichungen

$$\frac{d}{d\xi} \left[ (\xi^2 - 1) \frac{d f_l}{d\xi} \right] - \left( \frac{m^2}{\xi^2 - 1} + C\xi^2 + A_l^m \right) f_l - \sum_v \bar{U}_{lv} f_v = 0. \quad (7)$$

<sup>1)</sup> Siehe z. B. E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **71**, 739, 1931.

In diesem Stadium ist das Lösungsverfahren eine Verallgemeinerung der Ritzschen Methode: es werden nicht einzelne Konstanten bestimmt, sondern Funktionen, die aber nur noch von einer Variablen abhängen. Es ist aber zu bemerken, daß später auch die  $f_i$  entwickelt werden, so daß in Wirklichkeit die gewöhnliche Form des Ritzschen Verfahrens angewandt wird. Der Weg über das Gleichungssystem für die  $f_i$ , (7), gestattet aber eine übersichtliche Darstellung und wurde aus diesem Grunde gewählt. Außerdem ist (7) eine Form des Problems, die bei Beschränkung auf nur wenige Funktionen im Prinzip auch einer direkten numerischen Behandlung, etwa nach dem Verfahren von Runge-Kutta, zugänglich ist.

Die  $\bar{U}_{i'}$  in (6) hängen von  $\xi$  und von zwei Parametern ab: von  $\rho$  durch  $U(\xi, \eta)$  und von  $C$  durch die  $g_i^m(\eta)$ . Um nicht eine dreifache Schar von Integrationen numerisch oder graphisch ausführen zu müssen, wird die potentielle Energie des Rumpfes in folgender Form geschrieben:

$$V = -\frac{e^2}{2r} \frac{4\xi}{\xi^2 - \eta^2} - 2 \frac{Z - \frac{1}{2}}{r} e^2 \frac{1}{\xi^2 - \eta^2} \sum_v \eta^{2v} p_v(\xi). \quad (8)$$

Das ist nur eine Entwicklung von  $(\xi^2 - \eta^2) \cdot V$  nach Potenzen von  $\eta$ , wobei aus Zweckmäßigkeitsgründen aus den Koeffizienten der Faktor

$$2 \left( Z - \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{e^2}{r}$$

herausgenommen wurde. Ferner ist aus dem Glied mit  $\eta^0$  der Anteil

$$-\frac{e^2}{2r} \frac{4\xi}{\xi^2 - \eta^2},$$

der dem Coulomb-Potential zweier Zentren der Ladung  $\frac{1}{2}e$  entspricht, abgespalten worden. Der restliche Anteil der potentiellen Energie stellt dann ein neutrales Gebilde mit  $(2Z - 1)$  Elektronen und zwei Kernen der Ladung  $(Z - \frac{1}{2})e$  dar, wenn das zugrunde liegende Zweizentrensystem ein neutrales Gebilde mit  $2Z$  Elektronen ist.

Über die  $p_v(\xi)$  wird später geeignet verfügt werden.

Die Integration über  $\eta$  in (6) führt jetzt auf die verhältnismäßig einfachen Integrale

$$\left. \begin{aligned} J_{i'v}^v &= \frac{1}{\sqrt{N_i^m \cdot N_{i'}^m}} \int_{-1}^{+1} \eta^{2v} g_i^m(\eta) g_{i'}^m(\eta) d\eta \\ &= \frac{\bar{J}_{i'v}^v}{\sqrt{N_i^m \cdot N_{i'}^m}} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$



Sie hängen nur noch von  $C$  ab und können mit Hilfe der Reihenentwicklung für die  $g_l^m$  als Potenzreihen in  $C$  dargestellt werden. Benötigt werden die Integrale mit  $\nu = 1$  und  $\nu = 2$ . Für die Integrale mit  $\nu = 1$  kann eine Formel angegeben werden, die eine einfache Berechnung gestattet.

Gegeben sei ein Eigenwertproblem

$$H \psi_k + \lambda V \psi_k = E_k \psi_k. \quad (10)$$

$H$  soll selbstadjungiert sein,  $\lambda$  ist Parameter,  $V$  ist Störungspotential. Differentiation nach  $\lambda$  liefert unter sinnvollen Annahmen

$$H \frac{\partial \psi_k}{\partial \lambda} + V \psi_k + \lambda V \frac{\partial \psi_k}{\partial \lambda} = E_k \frac{\partial \psi_k}{\partial \lambda} + \frac{\partial E_k}{\partial \lambda} \psi_k. \quad (10')$$

Multiplikation mit einer zweiten Eigenfunktion und Integration über den Bereich der Eigenfunktionen ergibt

$$(\psi_l, V \psi_k) = (E_k - E_l) \left( \psi_l \frac{\partial \psi_k}{\partial \lambda} \right) + \frac{\partial E_k}{\partial \lambda} (\psi_l, \psi_k). \quad (11)^1$$

Dabei ist angenommen, daß die Eigenfunktionen am Rande genügend stark verschwinden. Benutzt sind ferner Realitätsaussagen, die aus der Selbstadjungiertheit von  $H$  folgen.

Anwendung von (11) auf die Differentialgleichung (4) für die Entwicklungsfunktionen  $g_l^m(\eta)$  liefert die einfachen Formeln

$$\left. \begin{aligned} J_{ll}^1 &= - \frac{\partial A_l^m}{\partial C}, \\ \bar{J}_{l'l'}^1 &= \frac{1}{2} (A_l^m - A_{l'}^m) \int_{-1}^{+1} \left| \begin{array}{cc} g_l^m & g_{l'}^m \\ \frac{\partial g_l^m}{\partial C} & \frac{\partial g_{l'}^m}{\partial C} \end{array} \right| d\eta, \quad l \neq l'. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Es muß bemerkt werden, daß die bei der Ableitung der allgemeinen Formel (11) gemachten Voraussetzungen bei der Anwendung auf die  $g_l^m$  nur für  $m > 1$  erfüllt sind, da nur in diesem Fall die Eigenfunktionen genügend stark verschwinden. Man überzeugt sich aber durch die gleiche Beweisführung leicht, daß auf Grund der besonderen Eigenschaften der Gleichung (4) für die  $g_l^m$  die Formel (12) auch für  $m = 0$  und  $m = 1$  gilt.

Die  $\bar{J}_{l'l'}^2$  und die Normierungsintegrale wurden unter Benutzung der Rekursionsformeln für die Legendreschen Polynome bestimmt. Das

<sup>1)</sup> Für die Bezeichnung siehe B. L. v. d. Waerden, Die gruppentheoretische Methode Gleichung (11) geht für  $\lambda \rightarrow 0$  in die erste Näherung der Schrödingerschen Störungstheorie über.

erfordert etwas kompliziertere Rechnung, es möge daher eine Zusammenstellung dieser Integrale gegeben werden.

$$\begin{array}{l}
 \sigma_g \\
 N_0^0 = 2 \qquad \qquad \qquad +0,004\ 938 \quad C^2+0,000\ 314 \quad C^3-0,000\ 003\ 3 \quad C^4 \dots \\
 N_2^0 = 0,400\ 0 \qquad \qquad \qquad +0,001\ 121 \quad C^2+0,000\ 062\ 4 \quad C^3-0,000\ 001\ 21 \quad C^4 \dots \\
 \bar{J}_{00}^2 = 0,400\ 0 +0,050\ 79 \quad C+0,003\ 922 \quad C^2+0,000\ 128\ 8 \quad C^3+0,000\ 007\ 5 \quad C^4 \dots \\
 \bar{J}_{22}^2 = 0,171\ 43 -0,006\ 314 \quad C-0,000\ 229\ 8 \quad C^2+0,000\ 021\ 43 \quad C^3+0,000\ 001\ 67 \quad C^4 \dots \\
 \bar{J}_{02}^2 = 0,228\ 57 +0,011\ 40_3 \quad C+0,000\ 119\ 7 \quad C^2-0,000\ 031\ 17 \quad C^3-0,000\ 001\ 52 \quad C^4 \dots
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \sigma_u \\
 N_1^0 = 0,666\ 7 \qquad \qquad \qquad +0,000\ 457 \quad C^2-0,000\ 008\ 1 \quad C^3 \dots \\
 N_3^0 = 0,285\ 7 \qquad \qquad \qquad +0,000\ 253 \quad C^2 \dots \\
 \bar{J}_{11}^2 = 0,285\ 7 +0,010\ 16 \quad C+0,000\ 11 \quad C^2 \dots \\
 \bar{J}_{33}^2 = 0,112\ 6 -0,002\ 29 \quad C+0,000\ 13 \quad C^2 \dots \\
 \bar{J}_{13}^2 = 0,127\ 0 +0,000\ 011\ 4 \quad C-0,000\ 015\ 8 \quad C^2 \dots
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \pi_u \\
 N_1^1 = 1,333\ 3 \qquad \qquad \qquad +0,000\ 61 \quad C^2 \dots \\
 N_3^1 = 3,428\ 6 \qquad \qquad \qquad +0,002\ 18 \quad C^2 \dots \\
 \bar{J}_{11}^2 = 0,114\ 3 +0,008\ 12 \quad C+0,000\ 438 \quad C^2 \dots \\
 \bar{J}_{33}^2 = 1,101 \quad +0,000\ 076 \quad C-0,000\ 20 \quad C^2 \dots \\
 \bar{J}_{13}^2 = 0,304\ 8 +0,012\ 2 \quad C+0,000\ 38 \quad C^2 \dots
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \pi_g \\
 N_3^1 = 2,400 \qquad \qquad \qquad + 0,000\ 66 \quad C^2 \dots \\
 \bar{J}_{22}^2 = 0,571\ 4 +0,016\ 9 \quad C+ 0,000\ 323 \quad C^2 \dots
 \end{array}$$

Zur weiteren Behandlung des Gleichungssystems (7) für die  $f_l$  macht man nun zunächst den Ansatz

$$\begin{aligned}
 f_l(\xi) &= (\xi^2 - 1)^{m/2} \varphi_l(\xi), \\
 \xi &= 1 + \frac{x}{2\sqrt{C}}.
 \end{aligned}$$

Dann ergibt sich folgendes System von Differentialgleichungen:

$$\left. \begin{aligned}
 &x^2 \varphi_i'' + 2(m+1)x \varphi_i' + 4\sqrt{C}[x \varphi_i'' + (m+1)\varphi_i'] \\
 &+ \left[ -\frac{x^2}{4} - x\sqrt{C} - A_i^m - C + m(m+1) \right] \varphi_i - \sum_{\nu} \varphi_{\nu} \bar{U}_{i\nu} = 0,
 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

oder unter Benutzung der Entwicklung von  $V$

$$\left. \begin{aligned}
 &x^2 \varphi_i'' + 2(m+1)x \varphi_i' + 4\sqrt{C}[x \varphi_i'' + (m+1)\varphi_i'] \\
 &+ \left[ -\frac{x^2}{4} + x\left(\frac{\varrho}{2\sqrt{C}} - \sqrt{C}\right) + \varrho - A_i^m - C + m(m+1) \right] \varphi_i \\
 &+ \varrho \left( Z - \frac{1}{2} \right) \sum_{\nu} \varphi_{\nu} \sum_{\nu} p_{\nu} \left( 1 + \frac{x}{2\sqrt{C}} \right) J_{i\nu}^{\nu} = 0.
 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Die Lösung dieser Gleichungen erfolgt durch Entwickeln nach dem durch die Formel (15) definierten Funktionensystem<sup>1)</sup>

$$\sum_{n=m+1}^{\infty} y_n^m(x) \cdot t^{n-m-1} = \frac{e^{-\frac{x}{2} \frac{1+t}{1-t}}}{(1-t)^{m+1}}. \quad (15)$$

Diese Funktionen treten beim Wasserstoffatomproblem auf, wenn man in parabolischen Koordinaten separiert. Es sind bis auf einen Exponentialfaktor verallgemeinerte Laguerre-Polynome:

$$y_n^m(x) = \frac{(-1)^m}{(n-1)!} e^{-\frac{x}{2}} L_{n-1}^m(x).$$

Durch den Ansatz

$$\varphi_l = \sum_{n=m+1}^{\infty} c_{l,n}^m y_n^m(x) \quad (16)$$

und die Definitionsgleichung

$$p_v \left(1 + \frac{x}{2\sqrt{C}}\right) y_n^m(x) = \sum_k a_{v,n,k} \cdot y_k^m(x) \quad (17)$$

erhält man aus (14) durch Nullsetzen der Koeffizienten der einzelnen  $y_n^m$  folgendes System von Rekursionsformeln für die  $c$ :

$$\left. \begin{aligned} & - (n-1-m) \left(\frac{\varrho}{2\sqrt{C}} - n + 1\right) c_{l,n-1}^m + \left[\left(\frac{\varrho}{2\sqrt{C}} - n\right)(2n-m-1)\right. \\ & \left. - 4\sqrt{C} \left(n - \frac{m+1}{2}\right) + (m+1)(n-1) + \varrho - A_l^m - C\right] c_{l,n}^m \\ & - n \left[\frac{\varrho}{2\sqrt{C}} - n + m\right] c_{l,n+1}^m \\ & + \varrho \left(Z - \frac{1}{2}\right) \sum_{l'} \sum_{k=m+1}^{\infty} c_{l',k}^m \sum_v J_{l'l'}^v a_{v,k,n} = 0. \end{aligned} \right\} (18)$$

Eine Lösung ist dann vorhanden, wenn die Determinante des Systems verschwindet. Diese Bedingung liefert den Eigenwert  $C$  als Funktion von  $\varrho$ .

Zur Abrundung der Methode ist noch zu zeigen, daß das benutzte Funktionensystem vollständig ist. Man beweist es durch Zurückführen auf das Potenzsystem.

#### Numerische Rechnung.

a) *Das Potential.* In der Entwicklung für die potentielle Energie, Gleichung (8), entspricht das erste Glied dem Coulomb-Potential zweier Zentren der Ladung  $\frac{1}{2}e$ , das zweite stellt die Wirkung eines neutralen Gebildes aus zwei Kernen der Ladung  $(Z - \frac{1}{2})e$  und  $2Z - 1$  Rumpf-

<sup>1)</sup> E. Hylleraas, l. c., dort sind auch Rekursionsformeln angegeben.

elektronen dar. Für dieses zweite Glied wurde das Thomas-Fermi-Potential eine Molekel mit  $2Z - 1$  Elektronen benutzt. Das ist insofern nicht ganz exakt, als die negative Ladung unter dem Einfluß der überschüssigen Kernladung stärker um die Kerne konzentriert ist. Eine Berücksichtigung dieses Effektes wäre aber nur durch recht willkürliche Maßnahmen möglich. Man hat nun zwar ein Problem mit dreizehn Elektronen, so daß man im Zweifel sein kann, ob die statistische Methode genügend genau ist. Es besteht aber sonst keine Möglichkeit, zu einer anderen einfachen Darstellung des Potential zu gelangen. Hund hat für die  $N_2$ -Molekel gezeigt<sup>1)</sup>, daß man eine Näherungslösung der Thomas-Fermi-Gleichung als Summe zweier kugelsymmetrischer Anteile erhalten kann, die sich leicht mit Hilfe der Fermi-Funktion berechnen lassen. Es ist gestattet, dieses Ergebnis auf den Fall mit dreizehn Elektronen auszudehnen, da die Brauchbarkeit der Näherungslösung für mehrere Werte des für diese Erweiterung wesentlichen Parameters  $\gamma$  (s. F. Hund) gezeigt ist. Man erhält in elliptischen Koordinaten für die Energie des Elektrons im Felde des neutralen Restes

$$-2 \frac{e^2}{r} \left( Z - \frac{1}{2} \right) \frac{1}{\xi^2 - \eta^2} \left\{ (\xi - \eta) \varphi \left( \left( Z - \frac{1}{2} \right)^{1/3} \cdot \frac{2^{4/3}}{\pi^{2/3} \cdot 3^{2/3}} \varrho(\xi + \eta) \frac{3 + \sqrt[3]{2}(\xi + \eta)^2}{3 + (\xi + \eta)^2} \right) \right. \\ \left. + (\xi + \eta) \varphi \left( \left( Z - \frac{1}{2} \right)^{1/3} \cdot \frac{2^{4/3}}{\pi^{2/3} \cdot 3^{2/3}} \varrho(\xi - \eta) \frac{3 + \sqrt[3]{2}(\xi - \eta)^2}{3 + (\xi - \eta)^2} \right) \right\},$$

$\varphi(x)$  ist die bekannte Fermi-Funktion<sup>2)</sup>.

Der Ausdruck in der geschweiften Klammer muß nun nach  $\eta$  entwickelt werden, wobei nur gerade Potenzen von  $\eta$  auftreten. Es wurden dabei Glieder mit  $\eta^0$ ,  $\eta^2$  und  $\eta^4$  berücksichtigt. Eine solche Entwicklung mit drei Gliedern kann so gewählt werden, daß sie die zugrunde liegende Funktion auf drei Flächen  $\eta^2 = \text{const}$  genau darstellt. Die Werte von  $\eta$ , für die dies eintritt (0,15, 0,55, 0,95) wurden durch Probieren so gewählt, daß auch für dazwischen liegendes  $\eta$  möglichst gute Übereinstimmung herrscht. Ein größerer Fehler tritt bei obiger Wahl nur in einer kleinen, wenig wichtigen Umgebung der Kerne auf. Sonst liegt er stets unter 1% und ist oft nicht größer als die bei der Interpolation der Fermi-Funktion möglichen Ungenauigkeiten.

Die als Koeffizienten von  $\eta^{2v}$  in obiger Entwicklung auftretenden Funktionen wurden nun in der Form

$$p_v(\xi) = \alpha_v e^{-\beta_v(\xi-1)}, \quad (19)$$

bzw. als Summen solcher Ausdrücke dargestellt, um die  $\alpha_v, \beta_v, k$  in (17), die von  $\varrho$  und  $C$  abhängen, als einfache Funktionen von  $C$  darstellen zu

<sup>1)</sup> F. Hund, ZS. f. Phys. **77**, 12, 1932. — <sup>2)</sup> Eine Tabelle befindet sich z. B. bei E. Fermi, Leipziger Vorträge 1928, S. 95.

können (nächster Abschnitt). Man kann auf Grund des Ansatzes für die  $p_\nu$  für jedes Glied genaue Übereinstimmung bei einzelnen Werten von  $\xi$  erhalten. Es ist aber natürlich nicht möglich, die  $p_\nu(\xi)$  im Unendlichen genau darzustellen, da ja die Fermi-Funktion nicht exponentiell abfällt. Dies hat aber keine Bedeutung, da dort das Thomas-Fermi-Feld doch den wirklichen Verhältnissen nicht entspricht und in diesem Gebiet überdies die Wirkung der freien Kernladung überwiegt.

Die gefundenen Werte für die potentielle Energie des neutralen Restes lauten

$$\begin{aligned} \varrho &= 2,291 \\ &-\frac{e^2}{r} \frac{13}{\xi^2 - \eta^2} \{0,381 e^{-0,345(\xi-1)} + 0,702 \eta^2 e^{-0,982(\xi-1)} \\ &+ \eta^4 [0,660 e^{-4,2(\xi-1)} + 0,162 e^{-1,1(\xi-1)}]\}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varrho &= 2,072 \\ &-\frac{e^2}{r} \frac{13}{\xi^2 - \eta^2} \{1,117 \cdot 0,381 e^{-0,345 \cdot \frac{2,072}{2,291}(\xi-1)} \\ &+ 1,012 \cdot 0,702 \cdot \eta^2 e^{-0,982 \cdot \frac{2,072}{2,291}(\xi-1)} \\ &+ \eta^4 0,943 [0,660 e^{-4,2 \cdot \frac{2,072}{2,291}(\xi-1)} + 0,162 e^{-1,1 \cdot \frac{2,072}{2,291}(\xi-1)}]\}. \end{aligned}$$

Die etwas sonderbare Form des Potentials für  $\varrho = 2,072$  wurde gewählt, um die zweimalige Berechnung der  $a_{\nu, i, k}$ , Gleichung (17), zu sparen. Es gilt nämlich nun

$$a_{0, i, k}(\varrho = 2,072, C = \left(\frac{2,072}{2,291}\right)^3 C') = 1,117 \cdot a_{0, i, k}(\varrho = 2,291, C = C')$$

und zwei entsprechende Gleichungen für  $\nu = 1$  und  $\nu = 2$ .

Die Genauigkeit der Entwicklung zeigt die folgende Zusammenstellung der Fehler für  $\varrho = 2,291$ ,  $\eta = 0$

$\xi$	Fehler	$\xi$	Fehler
1	+ 1,1%	2,55	+ 2,1%
1,55	- 0,6%	3,55	- 2,2%

b) *Bestimmung der  $a_{\nu, i, k}$ .* Um die Entwicklung der Differentialgleichungen (7) für die  $f_i$  vornehmen zu können, muß man gemäß (17) die Größen  $a_{\nu, i, k}$  bestimmen. Unter Berücksichtigung des Ansatzes (19) für die  $p_\nu$  sieht man, daß dies Integrale der Form

$$a_{\nu, i, k} = \alpha_\nu \int_0^\infty x^m e^{-\frac{\beta_\nu}{2\sqrt{c}}x} \cdot y_i^m(x) y_k^m(x) dx / \int_0^\infty x^m [y_k^m(x)]^2 dx \quad (20)$$

bzw. Summen solcher Größen sind. Für  $m > 0$  ist die Reihenfolge der beiden Indizes  $i$  und  $k$  wichtig. Die Integrale sind Polynome in

$$\varepsilon = \frac{1}{1 + \frac{\beta_v}{2 \sqrt{c}}}$$

Die analytische Darstellung lautet

$$a_{v, i, k} = \alpha_v \cdot \varepsilon^{m+1} \frac{(k - m - 1)!}{(k - 1)!}$$

$$\sum_{\lambda=0}^{i+k-2m-2} (-1)^\lambda (m + \lambda)! \varepsilon^\lambda \sum_{\lambda'=0}^{\leq \lambda} \frac{1}{\lambda'! (\lambda - \lambda')!} \binom{i-1}{\lambda' + m} \binom{k-1}{\lambda - \lambda' + m} \quad (21)$$

$$= \alpha_v \cdot \varepsilon^{m+1} \sum_{\lambda=0}^{i+k-2m-2} (-1)^\lambda \varepsilon^\lambda \sum_{\lambda'=0}^{\leq \lambda} \binom{i-1}{\lambda' + m} \binom{k-m-1}{\lambda - \lambda'} \binom{\lambda + m}{\lambda'}. \quad (21')$$

Sie ist mit Hilfe der Darstellung für die  $y_n^m(x)$  zu gewinnen. Die Auswertung erfolgt am einfachsten mit Rekursionsformeln, wie man sie auf Grund der Beziehungen für die  $y_n^m(x)$  in mannigfacher Weise aufstellen kann. Zweckmäßig sind folgende Gleichungen, die z. B. für  $m = 0$  überhaupt nicht explizit von  $i$  und  $k$  abhängen.

Rekursionsformel:

$$a_{v, i, k} = (1 - \varepsilon) (a_{v, i, k-1} + a_{v, i-1, k}) + (2\varepsilon - 1) a_{v, i-1, k-1}. \quad (22)$$

Normierungsbedingung:

$$a_{v, m+1, m+1} = \alpha_v \cdot \varepsilon^{m+1},$$

$$a_{v, i, k} = 0, \quad \text{für } i \text{ oder } k \leq m.$$

Für  $m > 0$  gilt (22) nicht, falls  $k = m + 1$ . In diesem Falle verwendet man die Gleichung

$$a_{v, i, k} = \frac{(k - m - 1)!}{(k - 1)!} \frac{(i - 1)!}{(i - m - 1)!} a_{v, k, i}. \quad (23)$$

Am bequemsten ist es, die Rekursionsformeln anzuwenden für  $i \leq k$  und die Koeffizienten mit  $i > k$  aus (23) zu bestimmen.

Die Richtigkeit der Rekursionsformel ist nicht ohne weiteres einzusehen und möge daher kurz bewiesen werden.

Hilfsgleichung:

$$\begin{aligned} & \sum_{\lambda'=0}^{\leq \lambda} \binom{i-1}{\lambda' + m} \binom{k-m-1}{\lambda - \lambda'} \binom{\lambda + m}{\lambda'} \\ & \leq \sum_{\lambda'=0}^{\leq \frac{\lambda(-1)}{2}} \binom{i-1}{\lambda' - m} \binom{k-m-1}{\lambda'} \binom{i+k-2\lambda'-2-2m}{\lambda - 2\lambda'} \end{aligned}$$

denn

$$\begin{aligned}
 & \leq \sum_{\lambda'=0}^{\lambda(-1)} \binom{i-1}{\lambda'+m} \binom{k-m-1}{\lambda'} \binom{i+k-2\lambda'-2-2m}{\lambda-2\lambda'} \\
 & \leq \sum_{\lambda'=0}^{\lambda(-1)} \binom{i-1}{\lambda'+m} \binom{k-m-1}{\lambda'} \sum_{\lambda''=0}^{\lambda-2\lambda'} \binom{i-1-\lambda'-m}{\lambda''} \binom{k-1-\lambda'-m}{\lambda-2\lambda'-\lambda''} \\
 & = \sum_{\lambda', \lambda''} \binom{i-1}{\lambda'+\lambda''+m} \binom{k-m-1}{\lambda-\lambda'-\lambda''} \binom{m+\lambda'+\lambda''}{\lambda''} \binom{\lambda-\lambda'-\lambda''}{\lambda'} \\
 & = \sum_{\mu=0}^{\lambda} \binom{i-1}{\mu+m} \binom{k-m-1}{\lambda-\mu} \sum_{\nu=0}^{\mu} \binom{m+\mu}{\nu} \binom{\lambda-\mu}{\mu-\nu} \\
 & = \sum_{\mu=0}^{\lambda} \binom{i-1}{\mu+m} \binom{k-m-1}{\lambda-\mu} \binom{m+\lambda}{\mu}.
 \end{aligned}$$

Dies ist die verlangte Formel. Sie gilt für  $i, k, m \geq 0$ , ganz und  $i, k \geq m+1$ .

Die analytische Darstellung (21') der Integrale (20) kann nun in folgende Gestalt gebracht werden:

$$a_{v, i, k} = \alpha_v \varepsilon^{m+1} \sum_{\lambda=0}^{1/2 [i+k-2-2m(-1)]} \binom{i-1}{\lambda+m} \binom{k-m-1}{\lambda} \varepsilon^{2\lambda} (1-\varepsilon)^{i+k-2\lambda-2-2m}. \quad (21'')$$

Diese Gleichung ist gültig für  $i, k \geq m+1$ . Der Beweis erfolgt durch Vergleich der Koeffizienten von  $\varepsilon$  unter Berücksichtigung der Hilfsformel.

Der nächste Schritt besteht in der Aufstellung der Gleichung

$$a_{v, i, k} = (1-\varepsilon) a_{v, i, k-1} + \varepsilon^2 \sum_{\lambda=1}^{i-1-m} (1-\varepsilon)^{\lambda-1} a_{v, i-\lambda, k-1}. \quad (22')$$

Beweis durch Vergleich der Koeffizienten von  $\varepsilon^{2\lambda+m+1} (1-\varepsilon)^{i+k-2\lambda-2-2m}$  in (22') und (21''). (22') gilt nicht für  $k = m+1$ , da  $a_{v, i, m} = 0$ . (22') kann leicht in die gesuchte Rekursionsformel (22) übergeführt werden.

c) Die Auswertung der Säkular determinante. Die Eigenwerte  $C$  ergeben sich als Nullstellen der Determinante des Systems von Rekursionsformeln für die Entwicklungskoeffizienten der Eigenfunktion [Gleichung (18)]. Die Determinante wurde als Funktion von  $C$  dargestellt und dadurch die Nullstellen festgelegt. Die Berechnung im einzelnen erfolgte so, daß zunächst eine separierbare Eigenfunktion  $f_l(\xi) \cdot g_l^m(\eta)$  angesetzt und die entsprechenden Eigenwerte bestimmt wurden. Die Terme können in dieser Näherung mit  $1\sigma, 2p\sigma$  usw. bezeichnet werden. Es entsprechen aber diese Symbole nicht wirklich vorhandenen Symmetrieeigenschaften. Sie sind vielmehr durch die Art des Näherungsverfahrens bedingt. In zweiter Näherung wurde ein nichtseparierbarer Ansatz  $\psi(\xi, \eta) = f_l(\xi) \cdot g_l^m(\eta) + f'_l(\xi) \cdot g'_l^m(\eta)$

benutzt. Da die  $g_i^m$  dem Problem gut angepaßt sind, kann man erwarten, daß man mit einem Ansatz aus zwei Gliedern schon genügende Genauigkeit erhält. Man kann aber auch wegen der Schwierigkeit der Rechnung nicht mehr Glieder berücksichtigen. Es zeigte sich nämlich, daß das Verfahren nicht sehr gut konvergierte, so daß man zu Determinanten mit sehr viel Reihen übergehen mußte, um den gesuchten Eigenwert genügend genau zu erhalten. Um die Konvergenzverhältnisse darzustellen, seien die Ergebnisse für den Term  $\pi_g(2p)$  mit mittelmäßiger Konvergenz angegeben. Die Konvergenz ist bei  $\pi$ -Termen besser als bei  $\sigma$ -Termen. Sie wird schlechter bei höher liegenden Termen (hohe Nummer der Nullstelle) besonders aber bei Beteiligung komplizierter Eigenfunktionen.  $d\sigma$  und  $f\sigma$  z. B. bereiten außerordentliche Mühe.

Grad der Determinante	Termwerte in eVolt	Grad der Determinante	Termwerte in eVolt
3	8,29	6	9,07
4	8,76	7	9,13
5	8,96		

Die Rechnungen wurden für den Kernabstand  $\rho = 2,291$  genau durchgeführt, für  $\rho = 2,072$  nur bis zu einer niedrigeren Näherung. Die Angaben für diesen Kernabstand sind daher nicht so genau.

Die folgende Tabelle gibt die Werte der berechneten Terme. Für  $\rho = 2,072$  ist die Differenz gegen  $\rho = 2,291$  angegeben.

Terme	Eigenfunktion	Hauptanteil der Eigenfunktion	Energie (eVolt) $\rho = 2,291$	Differenz bei $\rho = 2,072$	$n^* \text{ } ^1)$ $\rho = 2,291$	Grad der Determinante
$N_2^+$			0	0		
$\sigma_g$	$s\sigma, d\sigma$	$3s\sigma$	- 2,0	$\sim 0$	2,60	10
$\sigma_u$	$p\sigma, f\sigma$	$4p\sigma$	- 2,6	$\sim 0$	2,29	9
$\pi_u$	$p\pi$	$3p\pi$	- 3,0	- 0,1	2,12	6
$\sigma_g$	$s\sigma, d\sigma$	$4d\sigma$	- 3,6	+ 0,1	1,94	10
$\pi_g$	$d\pi$	$3d\pi$	- 9,2	+ 0,3	1,22	7
$\sigma_g$	$s\sigma, d\sigma$	$2s\sigma$	- 16,0	- 0,7	0,92	10
$\pi_u$	$p\pi$	$2p\pi$	- 17,0	- 1,7	0,89	5
$\sigma_u$	$p\sigma, f\sigma$	$3p\sigma$	- 20,1	- 0,5	0,82	10
$\sigma_g$	$s\sigma, d\sigma$	$4d\sigma$	< - 50	nicht berechnet		

In Fig. 1 sind die Ergebnisse (in logarithmischer Skale) nochmals dargestellt, wobei qualitativ die Zuordnung zu den getrennten und vereinigten Kernen nach dem Hundschen Zuordnungsschema<sup>2)</sup> angegeben ist.

<sup>1)</sup> Bei Vermehrung der Hauptquantenzahl um 1 wächst die effektive Quantenzahl  $n^*$  stärker, d. h. alle Terme haben negative Ritzkorrekturen, zeigen also (für den betrachteten Kernabstand) den Charakter von Tauchbahnen (E. Fues, ZS. f. Phys. **11**, 364, 1922). — <sup>2)</sup> F. Hund, ZS. f. Phys. **63**, 719, 1930.



Das Termschema zeigt einen bemerkenswerten Bau. Sieht man von dem tiefsten angegebenen Term  $\sigma_g(2s)$  ab, der für das  $N_2$ -Spektrum keine Bedeutung hat, so findet man (bei dem benutzten Kernabstand) deutlich drei verschiedene Gruppen:

1. Eine tiefe Gruppe  $\sigma_u(2s)$ ,  $\pi_u(2p)$ ,  $\sigma_g(2p)$ . Diese Bahnen sind im  $N_2$ -Grundzustand voll besetzt; bei der Entfernung eines Elektrons aus

einer der Bahnen entsteht je einer der in Betracht zu ziehenden  $N_2^+$ -Zustände.

2. Den Term  $\pi_g(2p)$ , der den ersten angeregten Term in der Stickstoffmolekel gibt. Er ist von der vorhergehenden Gruppe durch eine Lücke von 7 eVolt, entsprechend der schweren Anregbarkeit des Stickstoffs, getrennt.

3. Eine Gruppe höherer Terme [ $\sigma_g(3s)$  usw.], die von  $\pi_g$  wieder fast 6 eVolt entfernt ist.

Da man zufolge dieses verhältnismäßig einfachen Baues keine zu große Term-auswahl erhält, wird die Deutung des  $N_2$ -Spektrums sehr erleichtert.

Etwas überraschend ist es, daß der tiefste angegebene Term, der beim Zusammenführen der Zentren in einen  $2s$ -Atomterm übergeht, ganz wesentlich die Eigenschaften eines  $d\sigma$ -Termes hat, während der Term bei 16,0 eVolt, der bei Vereinigung

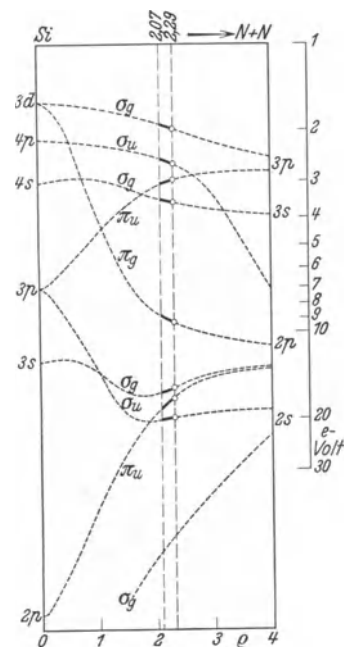


Fig. 1. Terme des Leuchtelektrons im Ersatzfeld für  $N_2$ .

der Kerne in  $3s$  übergeht, die Eigenschaften eines  $2s\sigma$ -Termes übernommen hat. Daß der tiefste angegebene Term die Eigenschaften von  $3d\sigma$  hat, ist ganz analog zum  $H_2^+$ , wo auch bei großem Kernabstand  $3d\sigma$  sehr tief liegt.

Man muß annehmen, daß der Term  $\sigma_u$  bei 2,6 eVolt bei Trennung der Zentren in einen  $2p$ -Atomterm übergeht. Er ist also bereits außerordentlich stark angehoben, so daß Konfigurationen, die ein solches Elektron enthalten, wahrscheinlich überhaupt nicht stabil sind.

Der experimentelle Befund, daß der Gleichgewichtsabstand für den Term  $\sigma_u \pi_u^4 \sigma_g^3 2\Sigma_u^+$  des  $N_2^+$  kleiner ist als der für den Grundzustand des  $N_2$ , deutet darauf hin, daß der Term  $\sigma_u(2s)$  für  $\rho = 2,072$  höher liegt als für  $\rho = 2,291$ . Das umgekehrte Ergebnis der Rechnung kann nicht als reell angesehen werden.

*Anwendung auf das N<sub>2</sub>-Spektrum und Vergleich mit dem Experiment.*

Ein Maß für die Genauigkeit der Methode geben die Energien, die wir für die verschiedenen aus der Molekel durch Ionisation erzeugbaren Rumpfe erhalten. Man würde dabei größere Fehler in Kauf nehmen. Die folgende Zusammenstellung gibt die empirischen und theoretischen Energiedifferenzen zwischen dem Minimum der Schwingungskurve des N<sub>2</sub>-Grundzustandes und denjenigen der verschiedenen N<sub>2</sub><sup>+</sup>-Terme. Da die Schwingungsquanten der verschiedenen in Betracht kommenden Zustände äußerst ähnlich sind, sind die gegebenen Werte bei der benutzten Genauigkeit gleich den Differenzen der nullten Schwingungsniveaus. Die theoretischen Werte wurden gewonnen, indem die Terme eines Elektrons für den Gleichgewichtsabstand des entsprechenden N<sub>2</sub><sup>+</sup>-Termes durch lineare Interpolation bestimmt wurden. Die kleine Änderung, die daher rührt, daß diese Kernabstände nicht identisch sind mit der Gleichgewichtslage des N<sub>2</sub>-Grundtermes, hat keine Bedeutung, da die in Betracht kommenden Zentrenabstände sehr nahe beieinander liegen. Es ergibt sich bei Abtrennung von

	Theoretisch	Experimentell
$\sigma_u$ (Übergang in $\sigma_u \pi_u^4 \sigma_g^2 {}^2\Sigma_u^+$ )	20,7 eVolt	18,9—19,7 eVolt
$\pi_u$ ( " " $\sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2 {}^2\Pi_u$ )	~ 18 "	nicht bekannt
$\sigma_g$ ( " " $\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g^2 {}^2\Sigma_g^+$ )	16,6 "	15,7—16,5 eVolt

Es herrscht also zwischen experimentellen und berechneten Werten befriedigende Übereinstimmung. Man muß sie vielleicht etwas als zufällig bezeichnen, besonders für den Grundterm  ${}^2\Sigma_g^+$ . Es scheint, daß der genaue empirische Wert näher bei 15,7 eVolt liegt als bei 16,5, so daß die Methode vielleicht einen etwas zu großen Wert ergeben hat. Die Ungenauigkeit ist noch größer bei  ${}^2\Sigma_u^+$ , wo der berechnete Wert schon stärker außerhalb der experimentellen Unsicherheit liegt. Die Differenz der beiden  $\Sigma$ -Terme ist ja empirisch genau bekannt (3,15 eVolt gegen den theoretischen Wert 4,1 eVolt).

Der  ${}^2\Pi_u$ -Term ist noch nicht gefunden. Seine Existenz ist aber sicher gestellt durch Störungen, die der  ${}^2\Sigma_u^+$ -Term erleidet<sup>1)</sup>. Die Tatsache, daß das dem Übergang  ${}^2\Pi_u \rightarrow {}^2\Sigma_g^+$  entsprechende Spektrum nicht gefunden ist, erklärt man sich damit, daß die beiden Terme sehr nahe beieinander liegen. Der Übergang fällt dann in das schlecht beobachtbare Ultrarot, oder er wird durch die erste positive Stickstoffgruppe verdeckt.

<sup>1)</sup> W. H. I. Childs, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 641, 1932.  
 Zeitschrift für Physik. Bd. 87.

Die Anwendung der bisherigen Ergebnisse auf das  $N_2$  erfolgt an Hand der Fig. 2. Es sind darin links aufgetragen die tiefsten Terme, die die Rechnung für das  $N_2$  ohne Berücksichtigung der feineren Elektronenwechselwirkung bei dem Kernabstande  $\rho = 2,291$  liefert. Dabei sind die Energien, um die die  $N_2^+$ -Terme über dem Nullniveau, dem Grundzustand des  $N_2$ , liegen, nach unserem Modell die Energien eines Elektrons auf den Bahnen  $\sigma_u$  (20,1 eVolt),  $\pi_u$  (17,0 eVolt) und  $\sigma_g$  (16,0 eVolt). Die Differenzen zwischen den  $N_2^+$ -Termen und den  $N_2$ -Niveaus sind die Energien des Elektrons

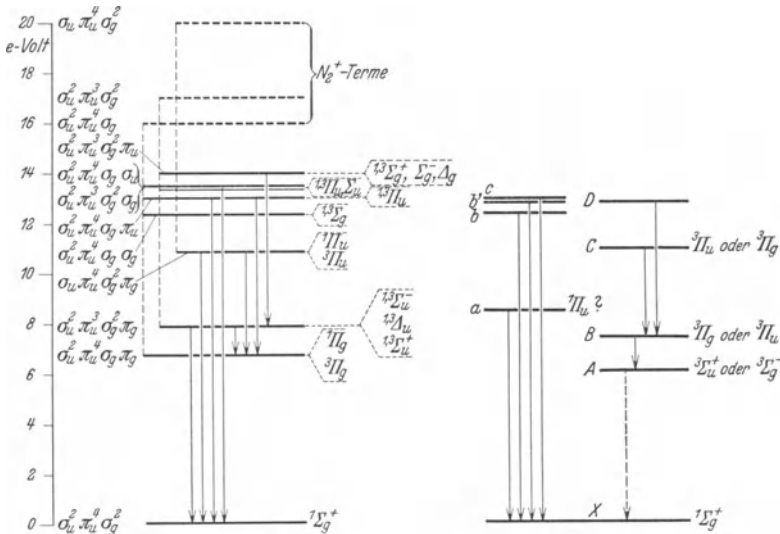


Fig. 2. Theoretisches und empirisches Schema der  $N_2$ -Terme.

auf den Bahnen unserer Gruppen 2 und 3 ( $\pi_g$  und höhere Terme). Es ist an den Termen angedeutet, welche Aufspaltung man bei Einführung der Elektronenwechselwirkung zu erwarten hat. Diese Angaben haben nur größenordnungsmäßige Bedeutung.

Rechts ist in der Figur das Schema der empirisch bekannten Elektronenterme des  $N_2$  angegeben. Die Lage der Singulett-niveaus relativ zum Grundterm ist aus spektroskopischen Daten genau bekannt. Dagegen ist die Lage des Triplett-systems unsicher. Man kennt für die Lage des tiefsten Termes A eine obere Grenze von 8,2 eVolt aus Elektronenstoßmessungen von Sponer. In der Figur ist aber A nach den Angaben von Vegard<sup>1)</sup> bei 6,2 eVolt angebracht. Diese Festlegung stützt sich auf die Ähnlichkeit im Schwingungstermverlauf des von Vegard in festem Stickstoff beobachteten  $\epsilon$ -Systems mit den Termen X und A<sup>2)</sup>). Vegard deutet sein  $\epsilon$ -System

<sup>1)</sup> L. Vegard, ZS. f. Phys. **75**. 30, 1932. — <sup>2)</sup> Ich hatte Gelegenheit, in eine unveröffentlichte Arbeit von H. Sponer über diesen Gegenstand Einblick zu nehmen.

als Interkombination  $A \rightarrow X$ . Diese Festlegung des Triplettsystems scheint aber eine kleine Diskrepanz mit den für die Dissoziationsenergie des Grundzustandes meist angegebenen Werten (7,9 bis 9,5 eVolt) zur Folge zu haben. Die Extrapolation der Schwingungsquanten liefert für  $A$  die Dissoziationsenergie von ungefähr 3,7 eVolt. Die Energie der Dissoziationsprodukte liegt dann etwa 9,9 eVolt über dem Grundzustand des  $N_2$ . Nimmt man an, daß  $A$  in  $N(4S) + N(4S)$  dissoziiert, so ist dieser Wert zugleich die Trennungsarbeit des Grundzustandes. Dissoziiert aber  $A$  in  $N(4S) + N(2D)$ , so liegt die Dissoziationsenergie des Grundzustandes in der Höhe von 7,5 eVolt.

Bei  $X$ ,  $A$ ,  $B$  und  $C$  ist durch Untersuchung der Rotationsstruktur der Termcharakter gut bekannt.  $X$  ist  $1\Sigma_g^+$ ,  $A$  ist nach Naudé<sup>1)</sup>  $3\Sigma_u^+$  oder  $3\Sigma_g^-$ ,  $B$  und  $C$  sind beide regelrechte  $3\Pi$ -Terme. Wenn der Charakter von  $A$  genau festgelegt ist, ist er nach den Kombinationsbeziehungen auch für die übrigen Terme des Triplettsystems bekannt: Ist  $A$  ein  $3\Sigma_u^+$ -Term ( $3\Sigma_g^-$ ), so ist  $B$  gerade (ungerade),  $C$  und  $D$  sind beide ungerade (gerade).

Man nimmt an, daß  $D$  entweder  $3\Sigma$  oder  $3A$  ist. Zufolge einer kurzen Notiz von Appleyard<sup>2)</sup> soll  $a$  ein  $1\Pi_u$ -Niveau sein. Über die anderen Terme ist nichts Sicheres bekannt.

Wie man aus der Fig. 2 ohne weiteres ersieht, ist die Deutung für die beiden tiefsten Triplettneivaus schon auf Grund der Termlage eindeutig festgelegt:  $A = \sigma_u^3 \pi_u^3 \sigma_g^3 \cdot \pi_g 3\Sigma_u^+$  und  $B = \sigma_u^3 \pi_u^4 \sigma_g \cdot \pi_g 1\Pi_g(r)$ . Die Rechnung zeigt also, daß von den beiden Möglichkeiten für  $A$  ( $3\Sigma_g^-$  oder  $3\Sigma_u^+$ ) nur die letztere in Betracht kommt. Es ist ganz unmöglich, anzunehmen,  $A$  sei  $3\Sigma_g^-$ , da der erste Term dieser Art,  $\sigma_u^3 \pi_u^3 \sigma_g^3 \cdot \pi_u 3\Sigma_g^-$  bei ungefähr 14 eVolt liegt. Coster und Mitarbeiter<sup>3)</sup> entschieden sich für  $3\Sigma_g^-$ , um durch das strengere Verbot eines  $g \leftrightarrow g$ -Überganges den Sprung  $A \rightarrow X$  auszuschließen. Da dieses Spektrum aber vermutlich doch gefunden ist (Vegard, l. c.), liegt auch in dieser Hinsicht kein Bedenken gegen eine Deutung von  $A$  als  $3\Sigma_u^+$  vor.

Bei der Identifikation von  $C$  kann man zunächst alle Möglichkeiten ausschließen, die die Anordnung  $\pi^3 \sigma$  enthalten, da diese verkehrte Triplette liefern würden, während sie regelrecht sein müssen. Nach der Rechnung kommen energetisch zwei Möglichkeiten in Frage:  $\sigma_u \pi_u^4 \sigma_g^2 \cdot \pi_g 3\Pi_u(r)$  und  $\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g \cdot \pi_u 3\Pi_u(r)$ . Auf Grund der Termlage allein kann eine Entscheidung zugunsten der einen oder der anderen Anordnung nicht getroffen

<sup>1)</sup> S. M. Naudé, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 114, 1932. —

<sup>2)</sup> E. T. S. Appleyard, Phys. Rev. **41**, 254, 1932. Appleyards Angabe stützt sich auf das Aussehen der Banden, nicht auf eine Untersuchung der Rotationsstruktur. — <sup>3)</sup> D. Coster, F. Brons u. A. v. d. Ziel, ZS. f. Phys. **84**, 304, 1933.

werden, obwohl im ersteren Falle bessere numerische Übereinstimmung herrscht. Vergleicht man die theoretischen Differenzen  $C \rightarrow B$  mit der empirischen, so gibt man der ersten Deutung den Vorzug<sup>1)</sup>.

Den genauen Vergleich zwischen Rechnung (ohne Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung) und Erfahrung gibt folgende Zusammenstellung, wobei auch die empirischen Termwerte auf den Zentrenabstand  $\varrho = 2,291$  reduziert worden sind. Da es sich dabei um eine verhältnismäßig geringe Änderung des Kernabstandes handelt, ist es berechtigt, bei dieser Reduktion für die Schwingungsenergie eine Morsekurve zu verwenden, wobei die Dissoziationsarbeit durch Extrapolation der Schwingungsquanten bestimmt ist ( $D = \frac{\omega_e^2}{4 x_e \omega_e}$ ). (Alle Angaben in eVolt.)

	Theoretisch	Experimentell nach Vegard	Experimentell nach Sponer
$C: \sigma_u \pi_u^4 \sigma_g^2 \cdot \pi_g \ ^3\Pi_u(r)$	< 10,9	10,5	12,5
$B: \sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g \cdot \pi_g \ ^3\Pi_g(r)$	< 6,8	6,7	8,7
$A: \sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2 \cdot \pi_g \ ^3\Sigma_u^+$	< 7,8	5,7	7,7

Das <-Zeichen bei den theoretischen Werten deutet den Einfluß der Elektronenwechselwirkung an.

Der auffallendste Unterschied zwischen theoretischen und experimentellen Werten ist das Ergebnis, daß  $A$  theoretisch höher liegt wie  $B$ . Dies ist einfach das Abbild der Tatsache, daß  $\sigma_g$  ( $2p$ ) theoretisch (und wie die Analogie von  $\text{BO}$ ,  $\text{CO}^+$  und  $\text{CN}$  mit  $\text{N}_2^+$  zeigt, wahrscheinlich auch experimentell) höher liegt wie  $\pi_u$  ( $2p$ ). Daß bei Benutzung des Modells von Rest und Leuchtelektron  $A$  höher kommt wie  $B$  ist daher auch vernünftig, allerdings kann die Größe der Umkehrung durch Ungenauigkeiten der Rechnung gefälscht sein. Die Tatsache, daß empirisch  $A$  tiefer liegt wie  $B$ , muß man wohl als eine Folge der Elektronenwechselwirkung ansehen. Die Betrachtung der Anordnung  $\pi_u^3 \pi_g$  ergibt, daß  $^3\Sigma_u^+$  der tiefste der Terme ist, die aus dieser Konfiguration entstehen können (s. Anhang). Da die Aufspaltung hier größer sein wird als bei  $\pi\sigma$ , ist eine Umkehrung der Termreihenfolge möglich.

Wenn die Rechnung auch nicht die Genauigkeit beanspruchen kann, eine Entscheidung zwischen dem Vegardschen und dem Sponerschen Wert für die Lage von  $A$  relativ zum Grundterm herbeizuführen, so sind die Ergebnisse mit dem Vegardschen Wert doch wesentlich besser ver-

<sup>1)</sup> Für diese Deutung vgl. auch R. S. Mulliken, Rev. of Mod. Phys. 4, 1, 1932.

träglich wie mit dem Sponerschen, besonders wenn man noch die Elektronenwechselwirkung berücksichtigt. Dabei würden alle Terme nach unten rücken.

Von den anderen Eigenschaften der Terme lassen sich zwar einige auf Grund der angegebenen Elektronenanordnungen verstehen: der Gleichgewichtsabstand ist am größten bei *A*, am kleinsten bei *C*, das Schwingungsquant verhält sich umgekehrt. Dagegen ordnet sich die Dissoziationsarbeit nur für *A* und *B* ein: sie ist für *B* größer wie für *A*, wie es theoretisch zu erwarten ist, dagegen ist sie am kleinsten bei *C*, wo man den größten Wert erwarten sollte. Man kann sich dies erklären als Beeinflussung durch einen anderen Term gleicher Rasse (der etwa durch Anregung von zwei Elektronen entsteht, so daß ihn die Rechnung nicht geliefert hat). Der Schnitt mit diesem hypothetischen zweiten Term gleicher Rasse wird vermieden; der Verlauf des Termes bei großem Kernabstande ist dann durch eine andere Elektronenkonfiguration bestimmt als bei kleinerem.

An Termen, die zur Deutung von *D* herangezogen werden können (vermutlich  ${}^3\Sigma_u$  oder  ${}^3\Delta_u$ , die zugleich mit *B* durch Sprung von nur einem Elektron kombinieren), hat die Rechnung nur einen ergeben:  $\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g \cdot \sigma_u^3 \Sigma_u^+$  bei 13,4 eVolt. Eine solche Konfiguration würde zwar erklären, warum keine der höheren Schwingungsniveaus von *D* beobachtet sind, da der Term infolge der stark lockernden Wirkung von  $\sigma_u (2p)$  ein sehr flaches Minimum bei großem Kernabstande haben würde, wenn er überhaupt stabil ist. Doch würde Anregung von zwei Elektronen qualitativ dieselbe Wirkung haben, da aus energetischen Gründen nur Anregung auf zwei — ebenfalls lockernde —  $\pi_g$ -Bahnen in Frage käme ( $\sigma_u \pi_u^4 \sigma_g \cdot \pi_g^2 {}^3\Sigma_u$  oder  ${}^3\Delta_u$ ). Da diese Terme vermutlich ebenfalls in der Nähe liegen, muß auf eine Deutung von *D* verzichtet werden.

Über das Singulettssystem sind nicht so weit reichende Angaben möglich wie über das Triplettssystem. Schon *a* ist nur schwer zu verstehen, wenn er ein  ${}^1\Pi_u$ -Term ist, da die Rechnung kein Niveau liefert, das energetisch in Frage kommen könnte. Der nächste Term der Art,  $\sigma_u \pi_u^4 \sigma_g^3 \cdot \pi_g {}^1\Pi_u$  liegt theoretisch ungefähr 3 eVolt höher. Da allerdings der Rumpf  $\sigma_u \pi_u^4 \sigma_g^3$  relativ zu  $\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g$  sicher ungefähr 1 eVolt tiefer liegt, als ihn die Rechnung ergeben hat (vgl. die theoretische und empirische Differenz des  ${}^2\Sigma_u \rightarrow {}^2\Sigma_g$ -Überganges beim  $N_2^+$ ), so vermindert sich auch die Differenz zwischen dem theoretischen Werte  $\sigma_u \pi_u^4 \sigma_g^3 \cdot \pi_g {}^1\Pi_u$  und dem empirischen Werte von *a* auf ungefähr 2 eVolt. Betrachtet man trotz dieser noch verbleibenden Differenz *a* als  $\sigma_u \pi_u^4 \sigma_g^3 \cdot \pi_g {}^1\Pi_u$ , so muß man annehmen, daß die zugehörige Triplettkomponente der Beobachtung bis jetzt entgangen ist. Da sie tiefer liegen würde wie *a*, wäre es natürlich nicht mehr möglich, sie mit *C* gleich-

zusetzen, wie es oben geschehen ist. Man müßte dann  $C$  als  $\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g$   $\pi_u^3 II_u$ -Term deuten, obwohl  $\sigma_u \pi_u^4 \sigma_g^2 \cdot \pi_g^3 II_u$  bessere Übereinstimmung zwischen Rechnung und Erfahrung ergab. Man kann auch nicht annehmen, daß für  $a$  ein Niveau in Frage kommt, bei dem zwei Elektronen auf angeregten Bahnen laufen, da der Term ja mit dem Grundzustand kombiniert. Mulliken, l. c., identifizierte vor dem Erscheinen der Notiz von Appleyard — unter Vorbehalt —  $a$  mit  $\sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2 \cdot \pi_g^1 \Sigma_u^+$ . Es ist dies auch nach den Ergebnissen der Rechnung der einzige Term, der in dieser Gegend liegt und mit dem Grundzustand kombiniert.

Für die übrigen Terme  $b$ ,  $b'$  und  $c$  des Singulettsystems liegen gar keine näheren empirischen Anhaltspunkte vor. Überdies gehört  $b'$  vermutlich dem  $N_2$  gar nicht an und soll daher auch nicht weiter berücksichtigt werden. Es sind auch hier wegen der Kombination mit dem Grundzustand die Auswahlmöglichkeiten dadurch eingeschränkt, daß nur Anregung eines Elektrons in Frage kommt. Es kommen vor allen Dingen  $\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g \cdot \pi_u^1 II_u$  und  $\sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2 \cdot \sigma_g^1 III_u$  in Betracht. In beiden Fällen stimmen die berechneten Energien recht gut mit der Erfahrung (genauer Vergleich ist nicht möglich, da die Gleichgewichtslagen nicht bekannt sind). Es ist aber nicht ganz sicher, daß diese Terme nun auch wirklich  $b$  und  $c$  entsprechen.

Fig. 2 zeigt, daß das Stickstoffspektrum noch viel mehr tiefe Terme besitzen muß, als bis jetzt gefunden sind. Wenn man die Höhe der Dissoziationsprodukte über dem Grundzustande berücksichtigt, findet man, daß sicher einige von ihnen stabilen Molekelzuständen entsprechen. Z. B. sollte man noch ein Spektrum  $B \rightarrow \sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2 \cdot \pi_g^3 \Delta_u$  erwarten, ebenso  $\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g \cdot \pi_u^3 III_u \rightarrow B$  und  $\sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2 \cdot \pi_u^3 \Sigma_g^+ \rightarrow A$ . Auch im Singulett-system sind noch mehrere Übergänge zwischen tieferen Termen möglich. Daß man die meisten dieser Spektren nicht gefunden hat, wird man sich dadurch erklären, daß mit der Termhöhe die Zahl der Terme stark wächst, so daß die einzelnen Niveaus leicht durch Prädissoziation instabil werden. Daß dies richtig ist, zeigt die Tatsache, daß bei  $C$  nur die ersten fünf Schwingungsniveaus beobachtet sind, bei  $D$ ,  $b$ ,  $b'$  und  $c$  überhaupt nur noch ein einziges. Da überdies zahlreiche Stickstoffbanden noch nicht eingeordnet sind<sup>1)</sup>, braucht man wohl nicht weiter nach Gründen zu suchen, warum die einzelnen Terme noch nicht beobachtet sind.

Zum Schluß noch ein Wort über die Möglichkeit, die Ergebnisse der Rechnung auch auf andere Molekeln anzuwenden. Wie schon eingangs betont, sind diese Möglichkeiten nicht sehr weitreichend. Am ehesten würde man noch eine Übereinstimmung bei der dem  $N_2$  sehr ähnlichen Molekel CO

<sup>1)</sup> R. T. Birge u. J. J. Hopfield, *Astrophys. Journ.* **68**, 257, 1928 u. a.

mit ebenfalls 14 Elektronen erwarten. Ohne auf die Anwendung im einzelnen einzugehen, die, soweit sie möglich ist, nichts Neues über das beim Stickstoff Gesagte hinaus bringt, soll doch ein sofort auffallender Umstand erwähnt werden. Die angeregten Terme des CO zerfallen, ähnlich wie die des N<sub>2</sub> in zwei Gruppen: eine tiefe Gruppe aus *A*, *a*, *a'* und *d* und eine höhere Gruppe, die von der ersten durch eine deutliche Lücke getrennt ist. Man kann dies ohne weiteres auf Grund der isolierten Lage des  $\pi_g$ -Termes im Schema Rest-Leuchtelektron verstehen.

Es soll nun noch untersucht werden, wieweit eine Anwendung auf das NO (mit 15 Elektronen) möglich ist. Wir nehmen an, daß die Zufügung des einen Elektrons das Potential nicht wesentlich ändert und vernachlässigen die wegen der Ungleichheit der Kerne eigentlich noch nötige Bildung von Linearkombinationen aus geraden und ungeraden Termen. (Zur Vermeidung von Verwirrung sollen die Symbole *g* und *u* beibehalten werden). Da andererseits ein Rumpf auftritt, der aus einer abgeschlossenen Schale besteht ( $\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g^2 \Sigma^+$  des NO<sup>+</sup>) haben wir einen Fall vor uns, bei dem die Trennung in Rest und Leuchtelektron gut gerechtfertigt ist. Der Grundterm *X* ist  $\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g^2 \cdot \pi_g^2 II$  und hat theoretisch ein Ionisierungspotential von 9,0 eVolt (Termwert von  $\pi_g$ ). Der empirische Wert ist 9,4. Von den angeregten Termen kann man *A*, *C* und *D* auf den Rest  $\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g^2$  aufbauen, da bei ihnen der Gleichgewichtsabstand sehr deutlich kleiner ist als beim Grundzustand. (Ersatz des lockernden  $\pi_g$ -Elektrons durch ein nicht-lockerndes.) Für *B* muß man vermutlich einen anderen Rest annehmen. Folgende Zusammenstellung gibt die Resultate.

Termbezeichnung	Termwert theoretisch	Term empirisch	
$\sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2 \cdot \pi_g^2 II$	9,0 eVolt	<i>B</i>	7,5
$\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g^2 \cdot \pi_u^2 II$	6,0	?	
$\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g^2 \cdot \sigma_g (3p)^2 \Sigma^+$	7,0	<i>C</i>	6,7
$\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g^2 \cdot \sigma_g (3s)^2 \Sigma^+$	5,5	<i>A</i>	5,8
$\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g^2 \cdot \pi_g^2 II$	0	<i>X</i>	0

Die Angaben beziehen sich auf den Gleichgewichtsabstand des Grundzustandes. Die Umrechnung ist dieselbe wie beim N<sub>2</sub>. Dies ist bedenklich bei *B*, da man wegen des schon recht beträchtlichen Unterschiedes im Gleichgewichtsabstand von *X* und *B* nicht sicher ist, wieweit eine Anwendung der Morsekurve zur Umrechnung der empirischen Terme berechtigt ist.

Mulliken hat gewichtige Gründe dafür geltend gemacht, daß *B* der Konfiguration  $\sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2 \cdot \pi_g^2 II$  entspricht. Da unsere Methode für eine



solche Konfiguration keine geeignete Annäherung ist, so ist auch die bei ihrer schematischen Anwendung sich ergebende schlechte Übereinstimmung kein Argument gegen Mullikens Deutung.

### Anhang.

*Bestimmung der Termreihenfolge bei der Elektronenanordnung  $\pi^3\pi'$ .*

Um uns über die Lage der einzelnen Komponenten dieser Konfiguration zu unterrichten, nähern wir die Eigenfunktionen der einzelnen Terme an durch Linearkombinationen aus Produkten von Eigenfunktionen eines Elektrons in einem rotationssymmetrischen Felde. Es werde die Eigenfunktion des  $\pi$ -Elektrons mit  $f^\pm$ , die des  $\pi'$ -Elektrons mit  $g^\pm$  bezeichnet.  $f^\pm$  (bzw.  $g^\pm$ ) ist eine Abkürzung für  $f e^{\pm i\varphi}$  (bzw.  $g e^{\pm i\varphi}$ ). Wir können annehmen, daß diese Funktionen orthogonal und normiert sind. Den Spinanteil eines Elektrons bezeichnen wir mit  $\sigma$  bzw.  $\tau$ . Wir bauen nun nach dem Vorgang von Slater unter Berücksichtigung des Spinanteils die Eigenfunktionen  $\Psi$  richtiger Symmetrie. Dies sind die folgenden<sup>1)</sup>:

$${}^3\Delta : \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum_P (-1)^P \tau_1 f_1^+ \cdot \sigma_2 f_2^+ \cdot \sigma_3 f_3^- \cdot \sigma_4 g_4^+,$$

$${}^3\Sigma^\pm : \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{4!}} \sum_P (-1)^P [\tau_1 f_1^+ \cdot \sigma_2 f_2^+ \cdot \sigma_3 f_3^- \cdot \sigma_4 g_4^- \pm \tau_1 f_1^- \cdot \sigma_2 f_2^- \cdot \sigma_3 f_3^+ \cdot \sigma_4 g_4^+],$$

$${}^1\Delta : \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{4!}} \sum_P (-1)^P \{\tau_1 f_1^+ \cdot \sigma_2 f_2^+ \cdot \tau_3 f_3^- \cdot \sigma_4 g_4^+ - \tau_1 f_1^+ \cdot \sigma_2 f_2^+ \cdot \sigma_3 f_3^- \cdot \tau_4 g_4^+\},$$

$${}^1\Sigma^+ : \frac{1}{\sqrt{4}\sqrt{4!}} \sum_P (-1)^P \{[\tau_1 f_1^+ \cdot \sigma_2 f_2^+ \cdot \sigma_3 f_3^- \cdot \tau_4 g_4^- + \tau_1 f_1^- \cdot \sigma_2 f_2^- \cdot \sigma_3 f_3^+ \cdot \tau_4 g_4^+] - [\tau_1 f_1^+ \cdot \sigma_2 f_2^+ \cdot \tau_3 f_3^- \cdot \sigma_4 g_4^- + \tau_1 f_1^- \cdot \sigma_2 f_2^- \cdot \tau_3 f_3^+ \cdot \sigma_4 g_4^+]\},$$

$${}^1\Sigma^- : \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{4!}} \sum_P (-1)^P [\tau_1 f_1^+ \cdot \sigma_2 f_2^+ \cdot \tau_3 f_3^- \cdot \sigma_4 g_4^- - \tau_1 f_1^- \cdot \sigma_2 f_2^- \cdot \tau_3 f_3^+ \cdot \sigma_4 g_4^+].$$

Bei  ${}^1\Sigma^-$  gibt es außer der angegebenen Funktion  $\Psi$  noch eine zweite:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{4!}} \sum_P (-1)^P [\tau_1 f_1^+ \cdot \sigma_2 f_2^+ \cdot \sigma_3 f_3^- \cdot \tau_4 g_4^- - \tau_1 f_1^- \cdot \sigma_2 f_2^- \cdot \sigma_3 f_3^+ \cdot \tau_4 g_4^+],$$

---

<sup>1)</sup>  $\sum_P$  bedeutet Summation über alle Permutationen. Die Indizes bezeichnen die Elektronen.

die eigentlich auch noch zu berücksichtigen wäre. Die Eigenfunktion von  ${}^1\Sigma^-$  ergibt sich als Linearkombination von  $\Psi$  und  $\Phi$ ; eine zweite Linearkombination gehört zu  ${}^3\Sigma^-$ . Die beiden Funktionen kombinieren aber in Wirklichkeit nicht miteinander, denn es ist

$$(\Psi, H\Phi) = -\left(f_3^- g_4^-, \frac{e^2}{r_{34}} g_3^- f_4^-\right) + \left(f_1^+ g_4^-, \frac{e^2}{r_{14}} g_1^+ f_4^-\right) = 0.$$

Überdies gilt selbstverständlich  $(\Psi, H\Psi) = (\Phi, H\Phi)$ , es fallen also  ${}^3\Sigma^-$  und  ${}^1\Sigma^-$  zusammen und es genügt, die Termberechnung mit  $\Psi$  (oder  $\Phi$ ) allein durchzuführen.

Mit den Eigenfunktionen hat man nun den Mittelwert über den (spinfreien) Energieoperator zu bilden. Man erhält dadurch

$$E = (\Psi, H\Psi).$$

Führt man diese Integrationen aus, so ergibt sich für

$$\begin{aligned} {}^3\Sigma^-: E &= C + a & {}^1\Sigma^-: E &= C + a, \\ {}^3\Delta: E &= C & {}^1\Delta: E &= C + 2b, \\ {}^3\Sigma^+: E &= C - a & {}^1\Sigma^+: E &= C - a + 4c. \end{aligned}$$

Dabei ist

$$\begin{aligned} a &= \left(f_1^+ g_2^-, \frac{e^2}{r_{12}} f_1^- g_2^+\right) = \int \frac{e^2}{r_{12}} f_1^2 g_2^2 \cos 2(\varphi_1 - \varphi_2) d\tau_1 d\tau_2, \\ b &= \left(f_1^+ g_2^-, \frac{e^2}{r_{12}} g_1^- f_2^+\right) = \int \frac{e^2}{r_{12}} f_1 g_1 f_2 g_2 \cos 2(\varphi_1 - \varphi_2) d\tau_1 d\tau_2, \\ c &= \left(f_1^+ g_2^+, \frac{e^2}{r_{12}} g_1^+ f_2^+\right) = \int \frac{e^2}{r_{12}} f_1 g_1 f_2 g_2 d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned}$$

$C$  ist eine Summe ähnlicher Integrale, die man nicht weiter zu betrachten braucht, da sie in allen Termen gleichmäßig vorkommt.

Betrachten wir nun die Integrale im einzelnen. Man kann leicht einsehen, daß  $a > 0$  sein wird. Man integriert etwa  $\frac{f_1^2 g_2^2}{r_{12}}$  über alle Veränderlichen mit Ausnahme von  $\varphi_1 - \varphi_2$ . Wegen des Faktors  $1/r_{12}$  wird man ein Integral bekommen, das bei  $\varphi_1 - \varphi_2 = 0$  ein steiles Maximum, bei  $\varphi_1 - \varphi_2 = \pi$  ein flaches Minimum besitzt. In einer Fourier-Entwicklung

wird daher der Koeffizient von  $\cos 2(\varphi_1 - \varphi_2)$ , unser  $a$ , mit positivem Zeichen auftreten. Da in  $b$  und  $c$  der Integrand nicht dauernd positiv ist, kann man diesen Schluß hier nicht mit gleicher Sicherheit ziehen. Es ist

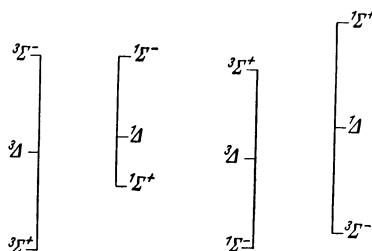


Fig. 3 a. Terme der Konfiguration  $\pi^3 \pi'$  Fig. 3 b.  $\pi \pi'$

aber wegen des Faktors  $1/r_{12}$  sehr wahrscheinlich, daß auch  $b$  und  $c$  größer als Null sind und  $c > b$  ist.

Diese Aussagen genügen für ein qualitatives Schema der Termreihenfolge (Fig. 3a). Im Singulettssystem sind noch Abweichungen von der Figur möglich. Es könnte etwa  ${}^1\Sigma^+$  noch höher liegen wie  ${}^1\Delta$ . Doch ist auf jeden Fall  ${}^3\Sigma^+$  der tiefste Term.

Die Termreihenfolge ist vollkommen anders als bei  $\pi\pi'$ ). Es ergibt sich für diese Konfiguration nach derselben Methode wie bei  $\pi^3\pi'$  für

$$\begin{aligned} {}^3\Sigma^+ : E &= \bar{C} + a - b & {}^1\Sigma^+ : E &= \bar{C} + 2c + (a + b), \\ {}^3\Delta : E &= \bar{C} & {}^1\Delta : E &= \bar{C} + 2c, \\ {}^1\Sigma^- : E &= \bar{C} - (a - b) & {}^3\Sigma^- : E &= \bar{C} + 2c - (a + b), \end{aligned}$$

$a$ ,  $b$  und  $c$  sind dieselben Integrale wie oben. Fig. 3b zeigt die Resultate für  $\pi\pi'$ .

Die Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Hund ausgeführt. Für viele Ratschläge und für Ermutigung während der Durchführung der langwierigen numerischen Rechnungen danke ich ihm herzlich.

*Leipzig*, Institut für theoretische Physik der Universität.

---

<sup>1)</sup> Eine kurze qualitative Diskussion von  $\pi\pi'$  findet sich bereits bei Mulliken, l. c.

## **Lebenslauf.**

Ich, Alfred Fritz Max Recknagel, wurde am 22. November 1910 als Sohn des Drechslers Georg Recknagel (verstorben 1919) zu Eisfeld in Thüringen geboren. Ich besuchte vier Jahre die Bürgerschule und fünf Jahre die Mittelschule meiner Heimatstadt, dann drei Jahre die Deutsche Aufbauschule in Hildburghausen. Nach einjährigem Besuch der Prima erhielt ich dort Ostern 1929 das Reifezeugnis. Ich studierte darauf an den Universitäten Jena und Leipzig Mathematik, Physik und Chemie. Seit Sommersemester 1932 bin ich Mitglied der Studienstiftung des Deutschen Volkes. Vom Wintersemester 1931/32 bis Ende des Sommersemester 1933 war ich Hilfsassistent am theoretisch-physikalischen Institut in Leipzig, seit 1. Oktober 1933 verwalte ich die Assistentenstelle am gleichen Institut.