

u, b, c) gehörigen Eigenfunktionen in der Koordinaten der beiden Elektronen
magnete symmetrisch sind, sei u, die zum „Singlett“ c gehörige Eigenfunktion
wird bei Vertauschung der Elektronen das Vorzeichen wechseln, sagen
wir „antisymmetrisch“ sein.

An diesen Betrachtungen ändert sich prinzipiell nichts, wenn man zum
eigentlichen Problem, dem Heliumatom mit magnetischen Elektronen,
übergeht. Solange die durch H_1 und H_2 charakteristischsten Wechselwirkungen
-energien erheblich kleiner sind als die Energien und Energiedifferenzen
des im 1. Teile behandelten Modells, so kann die eben durchgeführte
Rechnung direkt als Lösung der Gleichung der säkularen Bewegungen für das
gestörte System angesehen werden, wobei als ungestörtes System eben jeder
beliebige Zustand des Modells im 1. Teile in Betracht kommt. Nur die
Orientierung der (parallelen oder anti parallelen) Vektor S_1 und S_2 erfolgt
nicht nach einer äußeren Kraft \mathcal{H} , sondern durch Impuls zusammensetzung
mit dem Impulsmoment des Modells vom 1. Teil nach der gewöhnlichen

Strehen Strukturregel.
Der Grund, weshalb sich die Vektoren S_1 und S_2 parallel bzw. antiparallel
stellen, wie es die gewöhnliche Strukturregel fordert, ist also nicht etwa
eine große Wechselwirkung zwischen S_1 und S_2 , sondern es ist der Umstand,
daß auf beide Magnete durchaus die gleiche Kraft wirkt; denn die beiden
Elektronen des im ersten Teil behandelten Modells führen ja im Laufe
der Zeit genau die gleichen Bewegungen (in verschiedener Phase) aus.

Auch die Einteilung des ganzen Fernsystems in die beiden Teilsysteme,
die nicht kombinieren ergibt sich jetzt ohne Schwierigkeit. Die Schröd-
ingersche Eigenfunktion eines Zustandes des ganzen Atoms ist gleich dem
Produkt der Eigenfunktionen des Modells vom Teil I und der des eben
besprochenen „Singlett-Triplettmodell“. Da die Eigenfunktionen des
O-Systems antisymmetrisch, die des P-Systems symmetrisch waren, werden die
Eigenfunktionen des ganzen Atoms

symmetrisch für die Triplett des P-Systems und die Singletts des
O-Systems
antisymmetrisch für die Singletts des P-Systems und die Triplett

des O-Systems.

Dadurch ist die Einteilung in die nicht kombinierenden Fernsysteme gegeben;
wählt man insbesondere dasjenige Teilsystem aus, das keine äquivalenten
Bahnen enthält, so werden die Parameterne Singletts, die Orthonormale Triplett.
Diese Einteilung in nicht kombinierende Teilsysteme bleibt (vgl. l. c.) auch
dann noch bestehen, wenn die Voraussetzung der oben angeführten Rechnungen nicht
mehr groß gegenüber den Werten H_1 und H_2 ist; in diesem Falle hört aber die
einfache Einteilung des Spektrums in Singletts und Triplett auf.

Dieses Verhalten hat eine große Ähnlichkeit mit dem Verhalten eines Atoms ohne
Resonanz und mit einer Wechselwirkung von der Größenordnung des Singlett-Triplett-

II. Das Spektrum bei Berücksichtigung der Elektronenmagnete.
 § 1. Zur ersten Orientierung sei das folgende Problem behandelt: Der Schwerpunkt der beiden Elektronen sei fest, die Drehimpulse S_1, S_2 der Elektronen („Quantenzahl“ $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$) jedoch der Richtung nach unbestimmt. Zwischen jedem der beiden Elektronenmagnete und irgend einer festen äußeren Kraft \mathcal{K} bestehe eine Wechselwirkung, die durch das Glied $H_1(\mathcal{R}, S)$ in der Hamiltonschen Funktion beschrieben werde. Ferner soll die Wechselwirkung zwischen beiden Magneten durch $H_2(S_1, S_2)$ gegeben sein. Wesentlich ist, daß sich die beiden Elektronenmagnete in jeder Präzession gleich erhalten. Die Lösung dieses Problems nach der früheren Q. Th. würde offenbar so lauten: Die beiden Elektronenmagnete stellen sich parallel oder antiparallel — unabhängig vom Verhältnis der Größenordnung von H_1 und H_2 , da die Wirkung der äußeren Kraft auf beide Magnete die gleiche ist —, die Orientierung des Gesamtsystems im äußeren Felde \mathcal{K} gibt wegen $|S_1| = |S_2| = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$ zu einem „Triplet“ und einem „Singlet“ Anlaß.

Eingang analoges Resultat ergibt sich aus der quantenmechanischen Behandlung. Die Projektion von S_1, S_2 auf die Richtung der äußeren Kraft sollen mit m_1, m_2 bezeichnet werden. Die Größe $m_1 + m_2 = m$ kann wiederum von vornherein als Diagonalmatrix angesehen werden. Es gibt also im ungestörten System vier Zustände, die wir mit a, b, c, d nummerieren wollen.

| | | |
|----------------|----------------|-----|
| m_1 | m_2 | m |
| $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 1 |
| $\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | 0 |
| $-\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | 0 |
| $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | 1 |
| | | a |
| | | b |
| | | c |
| | | d |

Die Zustände a und d sind wegen der Quantisierung von m offenbar schon im ungestörten System festgelegt und haben die Energie $H_1(aa) + H_2(aa)$ bzw. $H_1(dd) + H_2(dd)$, wobei $H_2(aa) = H_2(dd)$. Zwischen den Zuständen b und c jedoch besteht die Resonanzentartung, wie sie l. c. beschrieben worden ist. Von diesem Gesichtspunkt aus sind a und d Zustände mit äquivalenten Teilsystemen. Sie kombinieren daher auch nur mit einer der beiden Lösungen des Resonanzproblems bc , und die Teilung der hier also Analog zur Einteilung in O- und P-System in Teil I. Die Energie der Zustände „ b, c “ des gestörten Systems wird wieder nach l. c. Gleichungen (12) [hierbei ist zu beachten, daß $H_1(bc) = 0$], $H_1(b, b) + H_2(b, b)$ bzw. „ c “; $H_1(c, c) + H_2(c, c) - H_2(b, c)$. (23)
 Wesentlich dafür, daß die Resonanzentartung mit der Einteilung in „Multiplett“ (Singlet-Triplett) übereinstimmt, ist der Umstand, daß für die Elektronen $s = \frac{1}{2}$ ist.

Deshalb können wir uns nun wieder nach l. c. Gleichung (16) die Schrödingerschen Eigenfunktionen dieses Problems aufgeschrieben, so werden die zu den „Triplet“-Zuständen

- Abstandes zwischen den Elektronenmagneten und es ist durchaus verständlich, dass die meisten charakteristischen Strukturigenschaften auf dieses letzte Modell zurückgeführt werden könnten.

Umgekehrt gibt auch das hier diskutierte See Zweielektronenmodell alle feineren Züge in der Struktur z. B. der Bromalkali Spektren wieder. Für die Triplets wird das bekannte "Kosimosegesetz" immer dann gelten, wenn die magnetische Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronen größer ist als die Wirkung des beiden Elektronenmagnete aufeinander. In einem äußeren Magnetfeld werden die Triplets sich verhalten wie in den sonst zur Ableitung der Zeeman effekte diskutierten Modellen.

§ 2. Man kann sich die Frage stellen, weshalb gerade He und Li aus der Reihe der Bromalkalien insofern herausfallen, als für sie die Feinstruktur nicht dem gewöhnlichen Tripletschema entspricht. Der Grund dafür muss in der relativ großen Wechselwirkung der Elektronenmagnete aufeinander, zu suchen sein. Und die Feinstruktur von He und Li⁺ näher zu untersuchen, schreiben wir auf jenen Teil der Hamiltonschen Funktion des ganzen Modells, der der Wirkung der Magnete entspricht, in derselben Näherung, wie es beim Wasserstoff üblich ist, an (r_1, r_2) bzw. (r_1, r_2) seinen Radius und Geschwindigkeit der Elektronen):

$$\Delta H = \frac{e^2 Z}{m c^2} \frac{[r_1, r_2]}{r_1^3 r_2^3} S_1 - \frac{e^2}{m c^2} \frac{[r_1 - r_2, r_1 - r_2]}{r_{12}^3} S_1 + \frac{e^2 Z}{m c^2} \frac{[r_1, r_2]}{r_1^3 r_2^3} S_2 - \frac{e^2}{m c^2} \frac{[r_2 - r_1, r_2 - r_1]}{r_{12}^3} S_2 - \frac{e^2 Z}{2 m c^2} \frac{[r_1, r_2]}{r_1^3 r_2^3} S_1 + \frac{e^2}{2 m c^2} \frac{[r_1 - r_2, r_1]}{r_{12}^3} S_1 - \frac{e^2 Z}{2 m c^2} \frac{[r_2, r_2]}{r_2^3 r_1^3} S_2 + \frac{e^2}{2 m c^2} \frac{[r_2 - r_1, r_2]}{r_{12}^3} S_2 + \frac{e^2}{m c^2} - 3 (S_1, r_1 - r_1) (S_2, r_2 - r_2) + (S_1, S_2) r_{12}^2 \quad (24)$$

Die erste und zweite Zeile entspricht der magnetischen Wechselwirkung in demjenigen Bezugssystem, in dem das betreffende Elektron ruht. Zeile 3 und 4 gibt die nach Thomas²⁾ von der Lorentztransformation herrührenden Glieder [die hier direkt verwendet werden können, da es nur der zeitliche Mittelwert von (24) interessiert]. Zeile 5 gibt die Wechselwirkung zwischen beiden Magneten an. Es muss jetzt der Mittelwert von (24) über die ungestörte Bewegung gebildet werden.

$$\Delta \bar{H} = \int \dots \int d\Omega_1 d\Omega_2 \frac{1}{2} [q_1(r) q_2(r) - q_1(r) q_2(r)]^2 \Delta H.$$

Dieser Mittelwert zerfällt wieder in zwei und zwei Gliedern vom Typus (9a) und (9b). Die letzteren zwei Glieder entsprechen der Resonanzwirkung und dürften nur einen Bruchteil der ersten Glieder ausmachen. Zur groben Abschätzung begnügen wir uns mit der Berechnung

2) Thomas. Nature III 514 (1926).

der ersten Glieder, die der zweiten ~~schleut~~ auch vermerkt recht kompliziert. Bei den ersten Gliedern ist zunächst der Mittelwert für das Elektron 1 in einer LS-Bahn vorzunehmen, für das andere in einer n, k-Bahn, dann sind die beiden Elektronen zu vertauschen und man mißt zwischen beiden Werten das arithmetische Mittel nehmen. Es mag in dieser Näherung erlaubt sein, den kleineren Radius, z. B. r_1 gegen r_2 bzw. umgekehrt zu streifen. Mittelt man ferner in der fünften Zeile von (24) zunächst nach der klassischen Theorie über die „k-Präzession“ des äusseren Elektrons, so kann man

$$-3 \frac{(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{r}_1)(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{r}_1) + (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{r}_2) V_1^2}{r_1^3} \text{ ersetzen durch } \frac{3}{2} (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{R}_1)(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{R}_1) - \frac{1}{2} (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) \quad (\text{bzw. mit } \mathbf{R}_2), \text{ wo } \mathbf{R}_1, \text{ bzw. } \mathbf{R}_2 \text{ den Einheitsvektor in der Rechnung Richtung } \mathbf{r}_1 \text{ bzw. } \mathbf{r}_2 \text{ bezeichnet.}$$

Wir nehmen an, daß die quantenmechanische Mittelung zum gleichen Resultat führt. Dann ent steht aus (24) wegen

$$k_{12} = 0, \quad \Delta H = \frac{e^2}{2m^2 c^2} \left(\frac{1}{r_1^3} \right)_{nr} \left\{ (Z-3) k \frac{S_1 + S_2}{2} + 3 |S_1| \cos(\mathbf{S}_1, \mathbf{R}_1) |S_2| \cos(\mathbf{S}_2, \mathbf{R}_1) \right. \\ \left. + (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) \right\} \quad (25)$$

Das letzte Glied der Klammer gibt zur Feinstruktur innerhalb des Triplets kein Beitrag, da es nur von der relativen Lage von S_1 und S_2 abhängt.

Um das zweite Glied der Klammer auszurechnen, bemerken wir, daß klassisch $|S_1| \cos(\mathbf{S}_1, \mathbf{R}_1) = |S_1| \cdot |\cos(\mathbf{R}_1 \mathbf{S})| \cos(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}) - \sin(\mathbf{R}_1 \mathbf{S}) \sin(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}) \cos \varphi$ (26) ist wo $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ und φ der zu diesem \mathbf{S} kanonische konjugierte Winkel ist

$$\text{Analog } |S_2| \cos(\mathbf{S}_2, \mathbf{R}_1) = |S_2| |\cos(\mathbf{R}_1 \mathbf{S}) \cos(\mathbf{S}_2, \mathbf{S}) + \sin(\mathbf{R}_1 \mathbf{S}) \sin(\mathbf{S}_2, \mathbf{S}) \cos \varphi| \quad (27)$$

$$\text{Also } |S_1| \cos(\mathbf{S}_1, \mathbf{R}_1) \cos(\mathbf{S}_2, \mathbf{R}_1) = |S_1| |S_2| \left\{ \cos^2(\mathbf{R}_1 \mathbf{S}) \cos(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}) \cos(\mathbf{S}_2, \mathbf{S}) \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sin^2(\mathbf{R}_1 \mathbf{S}) \sin(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}) \sin(\mathbf{S}_2, \mathbf{S}) \right\} \quad (28)$$

Diese Rechnung läßt sich auf Grund der Kronigschen Formeln in der Q.Mech. übertragen.

Es ist zu diesem Zwecke am einfachsten, unter Beachtung der Normierung unsere Vektoren S_1, S_2 mit Kronigs Vektoren K_1 und K_2 , unser S mit Kronigs L , unser R mit Kronigs J (!) unser j mit Kronigs R zu identifizieren. Dann gibt eine naheliegende Erweiterung der Kronigschen Tabelle 2 (l.c., S. 265) die gesuchten Mittelwerte. Das Resultat ist für $S_1 = S_2 = \frac{1}{2}, S = 1$:

$$\frac{|S_1| \cos(\mathbf{S}_1, \mathbf{R}_1) |S_2| \cos(\mathbf{S}_2, \mathbf{R}_1)}{16 R(K+1)} = \frac{(L^2)^2}{16 R(K+1)} \left\{ \frac{L^2(j+1) - L^2(j-\frac{1}{2})^2}{16 R(K+1)} \right\} \quad (29)$$

Daraus wieder für $S_1 = S_2 = \frac{1}{2}, S = 1$:

$$\Delta H = \frac{e^2}{2m^2 c^2} \left(\frac{1}{r_1^3} \right)_{nr} \left\{ \frac{L^2 - 3}{4} [j(j+1) - L(K+1) - 2] \right. \\ \left. + 3 \frac{L^2}{16 R(K+1)} [j(j+1) - L(K+1) - 2]^2 - \frac{L^2}{16 R(K+1)} [j(j+1) - L(K+1) - 2]^2 \right\}$$

1) Heisenberg, Z. 26 (1924), 241
 2) Kronig, Z. 25 (1925), 261

Da die Feinstruktur nur für den Term $2p$ hinreichend bekannt ist, setzen wir ein $k=1, j=2, 1, 0$, und erhalten

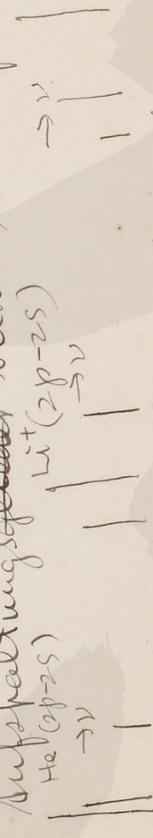
$$\Delta H_{2p} = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{e^2}{2mc^2} \left(\frac{1}{13}\right)_{2p} \left\{ (2-3) \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -1\right) - \left(\frac{3}{8}, -\frac{3}{8}, \frac{3}{2}\right) - \frac{1}{4} \right\} \quad (31)$$

Als Spezialfall ergibt sich für

$$Z=2; \quad \Delta H_{2p} = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{e^2}{2mc^2} \left(\frac{1}{13}\right)_{2p} \left(-\frac{3}{8}, -\frac{1}{8}, \frac{9}{4}\right)$$

$$Z=3; \quad \Delta H_{2p} = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{e^2}{2mc^2} \left(\frac{1}{13}\right)_{2p} \left(\frac{1}{8}, -\frac{5}{8}, \frac{5}{4}\right)$$

Aus (31) schließt man zunächst: Für große Werte von Z gilt das "Korrigesetz", wie es erwartet werden muß. Für kleine Werte von Z jedoch überwiegen die anderen Glieder. Wenn wir auf die bekannten Intensitätsverhältnisse $5:3:1$ beim $2p$ -Triplet achten, erhalten wir die folgenden Aufspaltungseffektbilder, etwa für $Z \rightarrow \infty$ ($sp=2s$):



1) Auf die Möglichkeit, das Heliumdoublett als verzerrtes Triplet zu deuten, hat schon J. C. Slater, Proc. Nat. Acad. Amer. 11, 732, 1925 hingewiesen. Vgl. insbesondere auch die Intensitätsmessungen von L. S. Orstein und H. C. Burger, Z 26, 57, 1924 und D. Burger, ebenda 38, 477, 1926.

Wenn man zunächst von den absoluten Werten absieht, gilt die Figur links wohl die empirische Feinstruktur beim He vollständig wieder. Die beiden starken Linien links schmelzen bei der Messung zu einer zusammen und geben mit der Komponente rechts das Orthoheliumdoublett mit der bekannten Intensitätsanomalie. Auch die Zweite Figur stellt mit der empirischen Feinstruktur der Li^+ -Linie 5485 nach Schiller (l.c.) in befriedigender Übereinstimmung wenn man zum Vergleich das allgemeine Verhalten des empirischen Aufspaltungsbildes heranzieht. Von Schiller werden noch eine Reihe weiterer Komponenten dieser Linie angegeben. Es mag dies damit in Verbindung gebracht werden, daß Mac Lennan und Ainslie*) auch bei der roten Lithiumlinie des Bogenspektrums eine kompliziertere Feinstruktur als bei gewöhnlichen Dublettlinien beobachtet haben. Man wird eher, wie Schiller, an einer wirklichen Kernstruktur denken. In der Tat Ob diese besonderen Feinstrukturen, wie Mac Lennan annimmt, als Isotopeneffekte gedeutet werden können, scheint wohl zweifelhaft. Man wird eher, wie Schiller, an einer π wirklichen Kernstruktur denken. In der Tat würde ein magnetisches Moment des Kernes von derselben Größenordnung, wie das Moment des Elektronen einen Effekt der entsprechenden Größenordnung ergeben. Jedenfalls aber wird man annehmen dürfen, daß das unsere Theorie zugrunde gelegte

Model keine solche besondere Feinstruktur zeigen würde.

Die Berechnung der absoluten Größe der oben angegebenen Feinstruktur hängt von der Bestimmung des Wertes $(\frac{1}{r_3})_{sp}$ ab. Obwohl der $2p$ -Ferm selbst wenig von dem entsprechenden Wasserstoffferm abweicht, kann sich diese Abweichung bei einem Mittelwert von $\frac{1}{r}$ in der dritten Potenz, schon sehr stark bemerkbar machen, denn für $k=0$ wird $\frac{1}{r_3} = \infty$.

Der für H-ähnliche Atome gültige Wert von $\frac{1}{r_3}$ ist also sicher eine sehr schlechte Annäherung. Andererseits ist eine genaue Berechnung von $\frac{1}{r_3}$ recht kompliziert. Zur vorläufige Abschätzung setzen wir daher doch die dem wasserstoffähnlichen Atom entsprechenden Werte ein — wir erwarten dann, daß die so gewonnenen den Abstand der äußersten Komponenten mit dem gemessenen Werte:

Für wasserstoffähnliche Spektra ist

$$\left(\frac{1}{r_3}\right)_{sp} = R h \cdot \alpha^2 \frac{Z^3}{24} \quad (\alpha = \text{Sommerfelds Feinstrukturkonstante}) \quad (32)$$

Der Abstand zwischen den äußersten Komponenten des Feinstrukturbildes wird also für

$$\text{He: } R h \alpha^2 \frac{(2-1)^3}{24} \cdot \frac{21}{8} = 0,62 \text{ cm}^{-1}; \quad \text{beob. } 1,07 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Li: } R h \alpha^2 \frac{(2-1)^3}{24} \cdot \frac{15}{8} = 3,65 \text{ cm}^{-1}; \quad \text{beob. } 4,4 \text{ cm}^{-1}$$

Ein Teil der Diskrepanz mag auch auf die Vernachlässigung des Resonanzgliedes bei der Ableitung von (24) zurückzuführen sein.

Durch die hier durchgeführten Rechnungen sollte geklärt werden, daß die 2 -med. Anzahl für Atom mit zwei Elektronen eine qualitative Beschreibung des Spektrums bis in die feineren Einzelheiten ermöglichen und daß sie das Verhalten der Terme als Funktion der Quantenzahlen näherungsweise zu bestimmen gestattet. Diese Betrachtungen bedürfen nach zwei Richtungen hin noch sehr dringend einer Ergänzung. Für die Auswahl des einen Termesystems, das keine Zustände mit äquivalenten Bahnen der Elektronen enthält, fehlt bis jetzt eine klare Begründung. Man kann hoffen, daß man beim Versuch zur Bestätigung dieses Mangels auf tieferliegende Zusammenhänge stoßen wird. Die andere Lücke der hier durchgeführten Überlegungen besteht in dem Mangel an genau berechnet werden verlargen müssen, daß die theoretischen Fermwerte so genau berechnet werden, daß die Übereinstimmung dieser Fermwerte mit den experimentellen bis in die letzten Dezimalen geprüft werden kann. Die Methoden der quantenmechanischen Störungstheorie müssen also noch weiter verfeinert werden, bis man zu Verfahren kommt, die, wie die Verfahren der Astronomie, ohne allzu große Rechenarbeit eine wirklich quantitative Bestimmung der gesuchten Konstanten ermöglichen.

Sugiyama 44 p. 140.

$$H_2^d = e^4 \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\int_{r_1}^1 u_1 u_{nd} R_1 \right) \frac{1}{E_1 - E_n}$$

$$u_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr_1}{a_0}}$$

$$u_n = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3} \frac{(n-k-1)!}{[(n+k)!]^{3/2} n} \left(k + \frac{1}{2} \right) \frac{(k-m)!}{(k+m)!} \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{Zr_1}{na_0}}$$

$$\times \left(\frac{2Zr_1}{na_0} \right)^k L_{n+k}^{(2k+1)} \left(\frac{2Zr_1}{na_0} \right) P_k(\cos \Theta_1) e^{im\phi_1}$$

$$E_1 - E_n = -Z^2 R h \left(1 - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$H_2^d = -\frac{e^4}{Z^2 R h} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{1 - \frac{1}{n^2}} \sum_{k=0}^{n-1} 2^{4+2k} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{6+2k} \frac{(n-k-1)!}{n^{4+2k} [(n+k)!]^{3/2} (k+1)}$$

$$\times \left\{ \frac{1}{\gamma_2^{k+1}} \int_0^{r_2} r_1^{2k+2} e^{-\frac{Zr_1}{a_0} r_1 \left(1 + \frac{1}{n} \right)} L_{n+k}^{(2k+1)} \left(\frac{2Zr_1}{na_0} \right) dr_1 \right.$$

$$\left. + \gamma_2^k \int_{r_2}^{\infty} r_1 e^{-\frac{Zr_1}{a_0} \left(1 + \frac{1}{n} \right)} L_{n+k}^{(2k+1)} \left(\frac{2Z}{na_0} r_1 \right) dr_1 \right\}$$

$$+ L_{n+k}^{(2k+1)} \left(\frac{2Zr_1}{na_0} \right)$$

$$= \sum_{\mu=0}^{n+k} (-1)^{n+k-\mu} \binom{n+k}{\mu} (n+k)(n+k-1) \cdot (n+k-\mu) \left(\frac{2Zr_1}{na_0} \right)^{n+k-\mu-1}$$

$$\therefore H_2^d = -4R h \sum_{n=2}^{\infty} \frac{n^2}{n^2-1} \left(\frac{2}{n+1} \right)^{2n+2} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(n-k-1)! (n+k)!}{2k+1}$$

$$\times \left[\frac{\left(-\frac{n+1}{2} \right)^{\mu}}{(n+k-\mu)! \mu! (n-k-\mu-1)!} \left\{ \frac{1}{x_2^{k+1}} \int_0^{x_2} x_1^{n+k+\mu} e^{-x_1} dx_1 \right\}^2 \right.$$

wobei $x = \frac{2Z}{a_0} \left(1 + \frac{1}{n} \right)$. Die vorkommenden Integrale sind alle vom Typ der „unvollständigen“ Gammafunktion

$$\gamma(n, x) = \int_0^x t^{n-1} e^{-t} dt$$

$$= (n-1)! - x^{n-1} e^{-x} \int_0^{\infty} \left(1 + \frac{t}{x} \right)^{n-1} e^{-t} dt$$

$$= (n-1)! \left\{ 1 - x^{n-1} e^{-x} \sum_{r=0}^{n-1} \frac{x^r}{(n-r)!} \right\} \quad (12)$$

$$H_2^d = -4R h \sum_{n=2}^{\infty} \frac{n^2}{n^2-1} \left(\frac{2}{n+1} \right)^{2n+2} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(n-k-1)! (n+k)!}{2k+1}$$

$$\times \left[\frac{\left(-\frac{n+1}{2} \right)^{\mu}}{(n+k-\mu)! \mu!} \left\{ \frac{1}{x_2^{k+1}} \int_0^{x_2} x_1^{n+k+\mu} e^{-x_1} dx_1 \right\}^2 \right.$$

$$\left. + x_2^{n-\mu} e^{-x_2} \frac{(n-k-\mu)}{(n+k-\mu)!} \sum_{r=0}^{n-k-\mu} \frac{1}{(n-k-\mu-r)! x_2^r} \right] \quad (13)$$

$$\frac{\hbar}{9\pi a} \frac{e^2 Z}{m^2 c^2} \left(x \frac{\partial \phi}{\partial y} - y \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + m(\dots) + n(\dots)$$



$$\begin{aligned}
 & - \frac{e^2 Z}{m^2 c^2} \int u_1 u_2 d\Omega_1 \\
 & H_2 = e^4 \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{1}{R^k} \left(\int \frac{1}{r_{12}} u_1 u_2 d\Omega_1 \right)^2 \\
 & = -e^4 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{R^k} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{E_1 - E_n}{2^2 R^k \cdot (1 - \frac{1}{R^2})} \\
 & = -e^4 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{R^k} \sum_{m=2}^{\infty} \frac{1 - \frac{1}{R^2}}{2^2 R^k} \\
 & = -\frac{e^4}{2^2 R^k} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{R^k} \sum_{k=0}^{n-1} \left\{ \frac{1}{2} R^k \frac{1}{R^k} \left(\frac{2}{n+1} \right)^{n+1} \right\} \\
 & \quad \times \frac{1}{R^k} \times \sqrt{\frac{(n-k-1)!(n+k)!}{2k+1}} \\
 & \int \frac{u_1 u_2 d\Omega_1}{r_{12}} = \dots
 \end{aligned}$$

$$\iint \frac{U_{n, k, m}(\gamma) U_{n, k', m'}(\gamma)}{|R - \gamma|} \gamma^2 \sin \theta \, d\gamma \, d\theta \, d\varphi$$

$$= \iiint \frac{\left(\frac{2Z}{wa_0}\right)^3 \frac{(n-k-1)!}{[(n+k)!]^{3/2}} (k+\frac{1}{2}) \frac{(k-m)!}{(k+m)!} \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{2Z\gamma}{wa_0}}}{\times \left(\frac{2Z\gamma}{wa_0}\right)^k L_{n+k}^{(2k+1)} \left(\frac{2Z\gamma}{wa_0}\right) P_{km}(\cos \theta) e^{+im\varphi}}$$

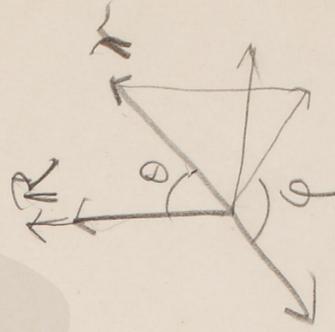
$$\times \frac{\left(\frac{2Z}{wa_0}\right)^3 \frac{(n-k-1)!}{[(n+k)!]^{3/2}} (k+\frac{1}{2}) \frac{(k'-m')!}{(k'+m')!} \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{2Z\gamma}{wa_0}}}{\times \left(\frac{2Z\gamma}{wa_0}\right)^{k'} L_{n+k'}^{(2k'+1)} \left(\frac{2Z\gamma}{wa_0}\right) P_{k'm'}(\cos \theta) e^{im'\varphi}}$$

$$\times \frac{1}{\sqrt{R^2 + \gamma^2 - 2R\gamma \cos \theta}} \times \gamma^2 \sin \theta \, d\gamma \, d\theta \, d\varphi$$

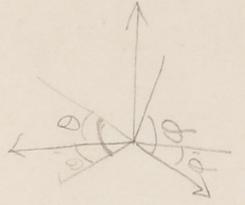
$$\frac{1}{\sqrt{R^2 + \gamma^2 - 2R\gamma \cos \theta}} = \frac{1}{R} \sum_{\nu} \frac{Y_{\nu}^m}{R^{\nu}} P_{\nu}(\cos \theta) \quad \gamma < R$$

$$= \frac{1}{R\gamma} \sum_{\nu} \frac{R^{\nu}}{Y_{\nu}^m} P_{\nu}(\cos \theta) \quad \gamma > R$$

$\theta' = \pi - \theta$



$$\begin{aligned} & \iiint \frac{u_{nk}^2}{|R-k|} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \iiint \frac{2r^3}{va_0} \frac{(n-k-1)!}{(n+k)!} \frac{(k+\frac{1}{2})!}{(k-m)!} \frac{1}{2\pi} e^{-\frac{2Zr}{va_0}} \\ & \quad \times \left(\frac{2Zr}{va_0} \right)^{2k} \left(L_{n+k}^{(2k+1)} \left(\frac{2Zr}{va_0} \right) \right)^2 \left(P_k^m(\cos \theta) \right)^2 e^{+i2m\varphi} \\ & \quad \times \frac{1}{\sqrt{R^2+r^2-2Rr\cos\theta}} \times r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \end{aligned}$$



$$\cos \theta' = \frac{\cos \theta \cos \varphi + \sin \theta \sin \varphi}{\cos \varphi}$$

$$\begin{aligned} P_0 &= 1 \\ P_1 &= x \\ P_2 &= \cos \theta \\ P_1^1 &= \sqrt{1-x^2} \\ &= \sin \theta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (P_k^m(\cos \theta))^2 \cos \theta \sin \theta d\theta \\ &= k \int_0^\pi \cos^3 \theta \sin \theta d\theta = \frac{2}{3} \cdot 0 \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k=1 \quad m=1 \quad P_k \int_0^\pi \sin^3 \theta \cos \theta d\theta &= \frac{2}{3} \cdot 0 \\ &= 0 \\ k=0 \quad m=0 &= 2 \\ &= 2 \cdot (P_k^m(\cos \theta))^2 \end{aligned}$$

1

$$\begin{aligned} & \sqrt{R^2 - 2Rr(\cos\Theta \cos\theta + \sin\Theta \sin\theta \cos(\Phi - \varphi)) + r^2} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left[a_{n,0} P_n(\cos\theta) + \sum_{k=1}^n (a_{n,k} \cos k\varphi + b_{n,k} \sin k\varphi) P_{n,k}(\cos\theta) \right] \\ a_{n,0} &= \frac{2n+1}{4\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_0^{\pi} \frac{P_n(\cos\theta) \sin\theta d\theta d\varphi}{\sqrt{\dots}} \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} P_n(\cos\theta) P_n(\cos\theta) \sin\theta d\theta d\varphi \\ &= \frac{4\pi}{2n+1} P_n(\cos\Theta) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{n,0} &= P_n(\cos\Theta) \\ a_{n,k} &= \frac{2n+1}{2\pi} \frac{(n-k)!}{(n+k)!} \int_{-\pi}^{\pi} \int_0^{\pi} \frac{P_{n,k}(\cos\theta) \cos k\varphi \sin\theta d\theta d\varphi}{\sqrt{\dots}} \\ &= \frac{2n+1}{2\pi} \frac{(n-k)!}{(n+k)!} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{4\pi}{2n+1} P_{n,k}(\cos\Theta) \cos k\Phi \\ &= 2 \frac{(n-k)!}{(n+k)!} P_{n,k}(\cos\Theta) \cos k\Phi \\ b_{n,k} &= 2 \frac{(n-k)!}{(n+k)!} P_{n,k}(\cos\Theta) \sin k\Phi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \int (P_k^m(\cos\theta))^2 P_n(\cos\theta) \sin\theta d\theta = \\ &= \int \cos^2\theta P_n(\cos\theta) \sin\theta d\theta \int_{-\pi}^{\pi} P_k^m(\cos\theta) \sin\theta d\theta \\ &= \int_{-1}^1 x^2 P_n(x) dx = \frac{2}{3} x^3 P_n(x) \Big|_{-1}^1 - \int_{-1}^1 x^2 P_n(x) dx \\ &= \frac{2}{3} P_2(0) - \frac{1}{2} P_2''(0) \end{aligned}$$