

Verfeinertes eindimensionales Elektronengasmodell. Verzweigungsbedingung und Orthogonalitätsrelation

Von Hans Kuhn

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. **9a**, 989—990 [1954]; eingeg. am 18. Okt. 1954)

Betrachten wir den Fall eines π -Elektronengases, dessen Ladungswolke sich über n Äste erstreckt, die sich im Verzweigungspunkt P treffen (Abb. 1). Ausgehend von den für die Elektronengasmethode charakteristischen Modellvorstellungen beschreiben wir den Zustand eines Elektrons durch eine Wellenfunktion ψ , die im Bereich eines herausgegriffenen Astes Nr. ν eine alleinige Funktion von s_ν ist, wobei durch die Koordinate s_ν die Lage eines gegebenen Punktes entlang diesem Ast festgelegt wird. ψ genügt der Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d^2 \psi}{ds_\nu^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - V(s_\nu)] \psi = 0 \quad (1)$$

($\nu = 1, 2, \dots, n$; n Zahl der Äste, die sich in P treffen; E Gesamtenergie, $V(s_\nu)$ vorgegebene potentielle Energie an der Stelle s_ν des Zweiges Nr. ν), erfüllt die Randbedingung

$$\psi(s_\nu = \infty) = 0 \quad (2)$$

und genügt einer gewissen Grenzbedingung am Verzweigungspunkt P. Zunächst wurde angenommen¹, daß diese Grenzbedingung durch die Beziehung

$$\sum_{\nu=1}^n \left(\frac{d\psi}{ds_\nu} \right)_P = 0 \quad (3)$$

(am Verzweigungspunkt P, d. h. für $s_\nu = 0$) gegeben sei. Vor kurzem hat sich nun gezeigt², daß bei Verfeinerung des Elektronengasmodells Gl. (3) durch die Beziehung

$$\sum_{\nu=1}^n \left(\frac{d\psi}{ds_\nu} \right)_P = K \psi_P \quad (4)$$

(ψ_P Wellenfunktion am Verzweigungspunkt P) zu ersetzen ist, wobei K eine für die Verzweigung charakteristische Konstante darstellt, die im Falle einer Verzweigung am C-Atom den ungefähren Wert $1/(1,4 \cdot 10^{-8}) \text{ cm}^{-1}$ besitzt. Mit $K=0$ geht (4) in (3) über. Im folgenden wird gezeigt, daß (4) die hinreichende und notwendige Bedingung dafür ist, daß die Wellenfunktionen ψ ein System orthogonaler Funktionen darstellen, d. h. (4) ist die Voraussetzung dafür, daß die modellmäßig eingeführten ψ -Funktionen physikalisch sinnvoll sind³.

¹ H. Kuhn, Helv. chim. Acta **32**, 2247 [1949].

² H. Kuhn, Z. Elektrochem. **58**, 219 [1954].

³ Für eine einfache Begründung von (4) im Spezialfall „freier“ Elektronen ($V=0$ im Bereich $s_\nu=0$ bis $s_\nu=s_\nu$, Zweigende und $V=\infty$ außerhalb dieses Bereichs) siehe H. Kuhn, W. Huber, H. Dehnert, W. Knaak

Wir setzen demgemäß voraus, daß zwischen zwei beliebig herausgegriffenen, zu verschiedenen Energiewerten E_a bzw. E_b gehörenden Wellenfunktionen ψ_a bzw. ψ_b die Orthogonalitätsbedingung erfüllt ist, welche in dem praktisch allein interessierenden Fall reeller Wellenfunktionen durch die Beziehung

$$\sum_{\nu=1}^n \int_0^\infty \psi_a \psi_b ds_\nu = 0 \quad (5)$$

gegeben ist.

Für beide Wellenfunktionen ψ_a und ψ_b gilt die Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d^2 \psi_a}{ds_\nu^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E_a - V(s_\nu)] \psi_a = 0, \quad (6a)$$

$$\frac{d^2 \psi_b}{ds_\nu^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E_b - V(s_\nu)] \psi_b = 0. \quad (6b)$$

Durch Erweiterung von (6a) mit ψ_b und von (6b) mit ψ_a und durch Subtraktion des einen so erhaltenen Ausdrucks vom anderen folgt die Beziehung

$$\psi_b \frac{d^2 \psi_a}{ds_\nu^2} - \psi_a \frac{d^2 \psi_b}{ds_\nu^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_a - E_b) \psi_a \psi_b = 0. \quad (7)$$

Nach Integration über den Bereich der Variablen s_ν (von $s_\nu=0$ bis ∞) und Addition der für ν gleich 1 bis n erhaltenen Gleichungen folgt

$$\sum_{\nu=1}^n \int_0^\infty \left(\psi_b \frac{d^2 \psi_a}{ds_\nu^2} - \psi_a \frac{d^2 \psi_b}{ds_\nu^2} \right) ds_\nu + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_a - E_b) \sum_{\nu=1}^n \int_0^\infty \psi_a \psi_b ds_\nu = 0. \quad (8)$$

Nach Voraussetzung gilt die Orthogonalitätsrelation (5), die zweite Summe in (8) fällt also weg, und es wird

$$\sum_{\nu=1}^n \int_0^\infty \left(\psi_b \frac{d^2 \psi_a}{ds_\nu^2} - \psi_a \frac{d^2 \psi_b}{ds_\nu^2} \right) ds_\nu = 0.$$

Durch partielle Integration folgt weiter

$$\sum_{\nu=1}^n \left[\left| \psi_b \frac{d\psi_a}{ds_\nu} \right|_0^\infty - \int_0^\infty \frac{d\psi_a}{ds_\nu} \cdot \frac{d\psi_b}{ds_\nu} ds_\nu - \left| \psi_a \frac{d\psi_b}{ds_\nu} \right|_0^\infty + \int_0^\infty \frac{d\psi_b}{ds_\nu} \cdot \frac{d\psi_a}{ds_\nu} ds_\nu \right] = 0. \quad (9)$$

Die beiden Integrale unter der eckigen Klammer heben sich gegenseitig auf. Die Produkte

$$\psi_b \frac{d\psi_a}{ds_\nu} \text{ und } \psi_a \frac{d\psi_b}{ds_\nu}$$

u. R. Haas, Industrie Chimique Belge, Sonderheft Congrès International de Chimie Industrielle, Bruxelles (1954), im Druck.

Für eine von der Stromerhaltungsbedingung ausgehende Begründung von (4) siehe H. Kuhn, J. Chem. Phys. **16**, [1954] (im Erscheinen).



besitzen an der oberen Integrationsgrenze je den Wert null, da nach (2) ψ_a und ψ_b an jedem Zweigende null ist. Es folgt daher aus (9) die Gleichung:

$$\sum_{\nu=1}^n \left[-\psi_b \frac{d\psi_a}{ds_\nu} + \psi_a \frac{d\psi_b}{ds_\nu} \right]_{s_\nu=0} = 0.$$

Da ψ am Verzweigungspunkt eindeutig festliegt, also z. B. $\psi_a(s_1=0) = \psi_a(s_2=0) = \psi_a(s_n=0) = \psi_{a,P}$ ist, ergibt sich daraus die Gleichung

$$-\psi_{b,P} \sum_{\nu=1}^n \left(\frac{d\psi_a}{ds_\nu} \right)_P + \psi_{a,P} \sum_{\nu=1}^n \left(\frac{d\psi_b}{ds_\nu} \right)_P = 0. \quad (9a)$$

Es ist also

$$\frac{1}{\psi_{a,P}} \sum_{\nu=1}^n \left(\frac{d\psi_a}{ds_\nu} \right)_P = \frac{1}{\psi_{b,P}} \sum_{\nu=1}^n \left(\frac{d\psi_b}{ds_\nu} \right)_P \quad (10)$$

⁴ Sind r Verzweigungspunkte $P_1, P_2 \dots P_\varrho \dots P_r$ vorhanden und werden überdies verallgemeinernd komplexe Wellenfunktionen betrachtet, so ergibt sich analog zu (9a) die Beziehung

$$\sum_{\varrho=1}^r \left(\psi_b^* \sum \frac{d\psi_a}{ds_\nu} - \psi_a \sum \frac{d\psi_b^*}{ds_\nu} \right)_{P_\varrho} = 0 \quad (11)$$

als Bedingung dafür, daß die Funktionen ψ_a und ψ_b orthogonal zueinander sind. Darin ist ψ_b^* konjugiert komplex zu ψ_b ; die Summen zwischen den Klammern sind über die Anteile aller Äste, die sich in P_ϱ treffen, zu erstrecken.

gleich einer Konstanten K . Die linke Seite von (10) ist nur von ψ_a , die rechte Seite nur von ψ_b abhängig. Eine Beziehung dieser Art gilt für je zwei beliebig herausgegriffene Funktionen des betrachteten Systems, und daher ist K eine für das gesamte System orthogonaler Funktionen charakteristische Konstante. Gl. (4) folgt daher sofort aus Gl. (10).

In Gl. (4) treten nur Größen auf, die den Verlauf der Wellenfunktion ψ in der unmittelbaren Nachbarschaft vom Verzweigungspunkt P und nicht den weiteren Verlauf von ψ kennzeichnen; beim Übergang zu einem beliebig kompliziert verzweigten System bleibt die Gleichung daher im Falle jedes Verzweigungspunktes unverändert bestehen, wobei die Summe in (4) über die Beiträge aller Äste, die sich in einem herausgegriffenen Verzweigungspunkt P treffen, zu erstrecken ist⁴.

Die Beziehung wird durch Gl. (4), wonach

$$\sum \left(\frac{d\psi_a}{ds_\nu} \right)_{P_\varrho} = K_\varrho \psi_{a,P_\varrho}; \quad \sum \left(\frac{d\psi_b^*}{ds_\nu} \right)_{P_\varrho} = K_\varrho \psi_{b,P_\varrho}^* \quad (12)$$

ist, befriedigt, indem durch Einsetzen der Ausdrücke (12) in Gl. (11) die linke Seite dieser Beziehung gleich

$$\sum_{\varrho=1}^r (\psi_b^* K_\varrho \psi_a - \psi_a K_\varrho \psi_b^*)_{P_\varrho}$$

also identisch null wird. Gl. (4) stellt also auch in diesem allgemeinen Fall eine hinreichende Bedingung für die Orthogonalität der Funktionen ψ_a und ψ_b dar.

Bildung stabiler negativer Ionen in einigen Gasen und Dämpfen bei Elektronenstoß

Von O. Rosenbaum und H. Neuert

Physikalisches Staatsinstitut, Hamburg

(Z. Naturforsch. 9a, 990—991 [1954]; eingeg. am 18. Oktober 1954)

Die früheren Untersuchungen mit dem Massenspektrometer über die Bildung stabiler negativer Ionen bei Elektronenstoß werden auf weitere Gase und Dämpfe ausgedehnt. Es werden dabei negative Ionen sowohl infolge von Dissoziation mit Elektroneneinfang (Resonanzeinfang) als auch bei Dissoziation mit Bildung eines Ionenpaares beobachtet. Zur Kontrolle der Apparatur, insbesondere zur Festlegung der Elektronenenergieskala wurden zunächst einige bekannte Substanzen wie O_2 , $(CN)_2$, NH_3 , H_2O , BF_3 , HCl und HBr ausgemessen. Die Übereinstimmung der hier gefundenen Resultate mit den früher angegebenen^{1,2,2a} ist durchaus befriedigend. Der Vergleich der hier beobachteten Appearance-Potential-Werte für den Resonanzeinfang untereinander ergibt einen möglichen Fehler in der Energieskala von $\pm 0,3$ eV. Nach den hiesigen Beobachtungen könnte der Wert für die Bil-

dung von F^- aus BF_3 um etwa 0,4 eV kleiner sein als der Wert von 11,2 eV von Marriot und Craggs. Im Falle des NH_3 wurde überprüft, in welchem Ausmaß und mit welcher zeitlichen Abhängigkeit die Kontaktpotentialänderungen zwischen Glühdraht und Ionisierungskästchen die Genauigkeit der Messung der Elektronenenergie beeinträchtigen können. Die beobachteten Änderungen waren aber geringer, als ursprünglich vermutet worden war.

Es wurden die folgenden Gase neu untersucht: CS_2 , SO_2 , SiF_4 , PH_3 , S_2Cl_2 , $SOCl_2$, SO_2Cl_2 .

Vor allem wurden die Appearance-Potentiale der Resonanzlinien und die Lage der Resonanzmaxima bestimmt.

Die Appearance-Potentiale für die Ionenpaarbildung waren aus Intensitätsgründen meist nur ungenau feststellbar, sie sind deswegen in Tab. 1 nicht aufgeführt.

Die gefundenen Werte sind in Tab. 1 enthalten. In Spalte 5 ist eine Angabe über die Größenordnung der entstehenden Intensitäten solcher Resonanzmaxima gemacht, in Spalte 6 eine Aussage darüber, welcher Prozeß an Häufigkeit überwiegt. In manchen Fällen wurden mehrere Einfangsresonanzstellen festgestellt (z. B. bei S^- aus CS_2 , bei PH_2^- und PH^- aus PH_3), die

¹ J. Marriot u. J. D. Craggs, The Inst. of Petroleum, Paper No. 13, Conf. of Applied Mass Spectrometry, Oct. 1953.

² H. Gutbier u. H. Neuert, Z. Naturforsch. 9a, 335 [1954].

^{2a} H. Neuert u. O. Rosenbaum, Naturwiss. 41, 85 [1954].