

Zur Relevanz des Energievergleiches als Probe für die Güte einer Näherungs-Wellenfunktion bei angeregten Zuständen

Von E. TREFFTZ

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München
(Z. Naturforsch. 14 a, 708—712 [1959]; eingegangen am 30. April 1959)

Um die Güte einer genäherten Wellenfunktion zu beurteilen, wird im allgemeinen der mit ihr gebildete Mittelwert der Energie mit dem experimentellen Termwert verglichen. Für angeregte Zustände ist dies nur sinnvoll, wenn die Orthogonalität der Wellenfunktion zu denen tieferer Zustände berücksichtigt wird. Für Wellenfunktionen, die aus 1-Elektronen-Funktionen aufgebaut sind, wird angegeben, wie dies praktisch durchgeführt werden kann. Als Beispiel dienen HARTREE-FOCK- und MORSE-YOUNG-HAURWITZ-Funktionen für He.

Im allgemeinen wird die Güte einer quantenmechanischen Näherungs-Wellenfunktion danach beurteilt, wie gut der mit ihr gebildete quantenmechanische Mittelwert der Energie $E_{\text{näh}}$ mit dem experimentell gemessenen E_{exp} übereinstimmt. Daß dieser Vergleich kein sehr empfindliches Kriterium abgibt, ist bekannt. Darüber hinaus darf er nicht ohne weiteres für angeregte Zustände benutzt werden. Wie kann man nun auch in diesen Fällen relevante Aussagen bekommen?

Man möchte sicher sein, daß, wenn $E_{\text{näh}}$ nahe bei dem wahren Energiewert E_{wahr} liegt, auch die genäherte Wellenfunktion $\Psi_{\text{näh}}$ nahe bei der wahren Wellenfunktion Ψ_{wahr} liegt. Oder anders ausgedrückt: es sollen sich im Prinzip Schranken δ , ε angeben lassen, so daß, wenn

$$|E_{\text{näh}} - E_{\text{wahr}}| < \delta,$$

dann

$$\int |\Psi_{\text{näh}} - \Psi_{\text{wahr}}|^2 d\tau < \varepsilon \quad (1)$$

ist. Die genaue Abhängigkeit des ε von δ interessiert dabei nicht, sofern nur für genügend kleine δ auch $\varepsilon \ll 1$ wird. Wir schreiben hier E_{wahr} statt E_{exp} , da wir uns im folgenden für die Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung interessieren, deren Eigenwert E_{wahr} sich vom experimentellen Termwert um Größen relativistischer Herkunft (Spin-Bahn-Kopplung), Kernmitbewegung und kleinere Effekte unterscheidet. Für den tiefsten Zustand gilt nun, daß

$$E_{\text{näh}} \geq E_{\text{wahr}} \quad (2)$$

ist, wobei das Gleichheitszeichen nur steht für $\Psi_{\text{näh}} = \Psi_{\text{wahr}}$. Nimmt man an, daß sich eine vorgegebene Näherung stetig in die wahre Wellenfunktion überführen läßt, und daß dabei $E_{\text{näh}}$ stetig in E_{wahr} übergeht, so folgt die gewünschte Beziehung (1). Das heißt, man kann aus der „Güte“ der Energie-

Näherung auf die Güte der Wellenfunktion schließen. Für höher angeregte Zustände gilt die Beziehung (2) nur, sofern man die Wellenfunktionen orthogonal zu den wahren Wellenfunktionen der tieferen Zustände wählt. Orthogonalität zu irgendwelchen ähnlich gebildeten Näherungsfunktionen der tieferen Zustände genügt nicht. Ein Beispiel hierfür hat KOCKEL¹ gegeben. Er stellt fest, daß bei He mit dem einfachen Ansatz

$$\Psi(r_1, r_2) = \psi(1s_2|r_1) \psi(n, s_1|r_2)$$

$[\psi(1s_2|r_1) = \text{Wasserstoff-Funktion der Kernladung } 2, \psi(n, s_1|r_2) = \text{Wasserstoff-Funktion im abgeschirmten Feld } Z=1]$ die Energie der ¹S-Serie erstaunlich gut wiedergegeben wird. Daß diese bekanntlich sehr unvollkommenen Funktionen untereinander orthogonal sind, ist unmittelbar ersichtlich. Es heben sich hier 2 Fehler sehr genau auf: der einfache Produktansatz sollte einen Mittelwert zwischen Triplett- und Singulett-Energie liefern, die geringe Qualität dieser Wellenfunktion erhöht diesen Mittelwert, so daß er auf das Singulett-Niveau fällt.

In dieser Arbeit soll untersucht werden, wie weit bei üblichen Näherungsfunktionen die berechnete Energie $E_{\text{näh}}$ von Beiträgen tieferer Zustände in der Wellenfunktion bestimmt wird. Zu dem Zweck wird das gegebene $\Psi_{\text{näh}}$ im Rahmen einer Störungsrechnung orthogonalisiert zu der wahren Wellenfunktion des tieferen Zustands und damit der quantenmechanische Mittelwert der Energie, $E_{\text{näh}}^{\text{orth}}$, berechnet. Dieser gibt ein zuverlässiges Maß für die Güte der orthogonalisierten Näherungsfunktion $\Psi_{\text{näh}}^{\text{orth}}$ und, falls die Orthogonalisierungsglieder klein sind, auch für $\Psi_{\text{näh}}$ selbst.

¹ B. KOCKEL, Ann. Phys., Lpz. 20, 60 [1957].



Wir wollen hier nur Näherungsfunktionen betrachten, die die richtige Symmetrie bezüglich Gesamt-Spin S und -Bahndrehimpuls L haben. Dann brauchen nur Funktionen gleichen S , L und natürlich auch M_S und M_L (magnetische Spin- und Bahnquantenzahlen) verglichen zu werden. Außerdem beschränken wir uns auf Funktionen, die ohne Konfigurationsmischung aus 1-Elektronen-Funktionen aufgebaut sind. Mit Φ werden die wahren Wellenfunktionen bezeichnet; sie werden entwickelt nach den Drehimpulsen der einzelnen Elektronen

$$\Phi(r_1 \dots r_N) = \sum_l a_l X_l(r_1 \dots r_N). \quad (3)$$

l steht für ein Aggregat von N Indizes l_1, \dots, l_N , die zusammen eine Wellenfunktion vom Gesamtdrehimpuls L bilden. Die X_l sind orthogonal zueinander bei Integration über die Winkelvariablen. Der Index $l=0$ soll dabei der üblichen spektroskopischen Bezeichnung entsprechen. Für die 1S -Serie eines 2-Elektronenspektrums entspricht

$X_0(r_1, r_2)$ einem (s,s, 1S)-Zustand,

$X_1(r_1, r_2)$ einem (p,p, 1S)-Zustand

usw. Hier ist $X_l(r_1, r_2)$ = symmetr. Funktion von $(r_1, r_2) \times P_l(\cos \vartheta_{12})$ (ϑ_{12} Winkel zwischen den Vektoren r_1 und r_2 , $P_l(x)$ Kugelfunktion l -ter Ordnung). Ψ schließlich seien die Näherungsfunktionen der betreffenden Zustände, z. B. HARTREE-FOCK-Funktionen. Alle Funktionen Φ , X und Ψ seien normiert. Wir nehmen an, daß in (3)

$$a_l \ll a_0 \text{ für } l \neq 0 \quad (4)$$

ist. Es bezeichne B den betrachteten angeregten Zustand, A einen tieferen aus der gleichen Serie.

Die Winkelabhängigkeit von Ψ_B ist durch die in der spektroskopischen Bezeichnung angegebenen Drehimpulse der einzelnen Elektronen bestimmt. Da A und B der gleichen Serie angehören, ist sie identisch mit der Winkelabhängigkeit von X_{A0} und orthogonal zu allen übrigen X_{Al} . Wegen $\sum_l a_l^2 = 1$ und wegen (4) ist $a_0 = 1$ bis auf Größen der Ordnung a_l^2 . Damit wird das Orthogonalitätsintegral:

$$(\Psi_B, \Phi_A) = \int \Psi_B^*(r_1 \dots r_N) \cdot \Phi_A(r_1 \dots r_N) dr_1 \dots dr_N \\ = a_0 (\Psi_B, X_{A0}) \approx (\Psi_B, X_{A0}). \quad (5)$$

Wir entwickeln X_{A0} in ein Orthogonalsystem bezüglich der Radialabhängigkeit, das die Funktionen Ψ_A und

$$\Psi_B' = \Psi_B - c \Psi_A; \quad c = (\Psi_A, \Psi_B) \quad (6)$$

enthält:

$$X_{A0} = \Psi_A + \dots + c' \Psi_B'. \quad (7)$$

Der Koeffizient von Ψ_A ist 1 gesetzt nach einer entsprechenden Näherung wie bei a_0 . Folgende Bezeichnungen werden eingeführt:

$$\text{HAMILTON-Operator } H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < k} \frac{1}{r_{ik}},$$

Näherungs-Operator K aus

$$(H + K) \Psi = E \Psi \quad (8)$$

für die Näherungs-Funktionen, wobei $E = E_{\text{näh}}$ der mit den Näherungs-Funktionen berechnete Mittelwert der Energie ist. Daraus folgt $\Psi K \Psi = 0$. Bei HARTREE-FOCK-Funktionen ist

$K = - \sum_{i < k} \frac{1}{r_{ik}} +$ ein nicht-linearer, nicht-HERMITESCHER Integraloperator.

$$(\Psi_A \Omega \Psi_B) = \int \Psi_A^*(r_1 \dots r_N) \Omega \Psi_B(r_1 \dots r_N) d^{3N} r \\ (\Omega \text{ beliebiger Operator}),$$

$E_A = (\Psi_A H \Psi_A)$, entsprechend E_B .

Von erster Ordnung klein seien c , c' , $(\Psi_A H \Psi_B)$, $(\Psi_A K \Psi_B)$, $(\Psi_B K \Psi_A)$.

Dann ergibt sich c' aus der Variation von $(X_{A0} H X_{A0})$ nach c' in erster Näherung zu

$$W = (\Psi_A H \Psi_B') = (\Psi_A H \Psi_B) - c E_A, \quad (10)$$

$$c' = -W / (E_B - E_A). \quad (11)$$

Aus (8) folgt

$$(\Psi_A H \Psi_B) = -(\Psi_A K \Psi_B) + E_B (\Psi_A, \Psi_B) \\ = -(\Psi_B K \Psi_A) + E_A (\Psi_A, \Psi_B)$$

$$\text{und } c = (\Psi_A, \Psi_B) = \frac{(\Psi_A K \Psi_B) - (\Psi_B K \Psi_A)}{E_B - E_A}. \quad (13)$$

$$\text{Damit wird } W = -(\Psi_B K \Psi_A), \quad (14)$$

$$c' = \frac{(\Psi_B K \Psi_A)}{E_B - E_A}. \quad (15)$$

Damit ist (Ψ_B, Φ_A) berechnet:

$$(\Psi_B, \Phi_A) = (\Psi_B, X_{A0}) = (\Psi_B, \Psi_A) + c' (\Psi_B, \Psi_B') \\ = c + c' + \text{kleinere Größen},$$

$$c + c' = \frac{(\Psi_A K \Psi_B)}{E_B - E_A}. \quad (16)$$

Eine zur wahren Wellenfunktion des unteren Zustands orthogonalisierte Wellenfunktion Ψ_B^{orth} läßt sich nun auf mehrere Arten bilden.

Einmal ist

$$\begin{aligned}\Psi_B^{\text{orth}} &= \Psi_B - (c + c') X_{A0} \\ &= \Psi_B (1 - c' (c + c')) - (c + c') \Psi_A + \dots\end{aligned}\quad (17)$$

orthogonal zu Φ_A (in der hier benutzten Näherung). Der damit gebildete Mittelwert der Energie ist

$$\begin{aligned}E_B^{\text{orth}} &= (\Psi_B^{\text{orth}} H \Psi_B^{\text{orth}}) = E_B - (c + c') \\ &\cdot [2 c' E_B + 2 (\Psi_A H \Psi_B) - (c + c') E_A] + \dots\end{aligned}\quad (18)$$

und nach Umformung mit Gl. (12) und (15):

$$E_B^{\text{orth}} = E_B - (c + c')^2 E_A + \text{kleinere Glieder.} \quad (18 a)$$

Er liegt stets höher als E_B (wegen $E_A < 0$) und gibt ein gültiges Maß für die Güte der Wellenfunktionen Ψ_B^{orth} , und falls $(c + c')$ klein ist, auch für Ψ_B . Zu beachten ist, daß trotz des höheren Mittelwerts der Energie Ψ_B^{orth} eine bessere Wellenfunktion des Zustands B sein sollte als Ψ_B . Eine andere Möglichkeit wäre, die orthogonalisierte Wellenfunktion wie folgt anzusetzen:

$$\tilde{\Psi}_B^{\text{orth}} = \Psi_B - (c + c') \Phi_A$$

$$\text{oder genauer} \quad = \Psi_B - a_0 (c + c') \Phi_A. \quad (19)$$

$$\begin{aligned}(\Psi_A K \Psi_B) &= - \left[\left(1s_A, n l_A \left| \frac{1}{r_{>}} \right| 1s_B, n' l_B \right) \pm \frac{1}{2l+1} \left(1s_A, n l_A \left| \frac{r'_{\leq}}{r'^{l+1}_{>}} \right| n' l_B, 1s_B \right) \right] \\ &- [(1s_A, 1s_B) (n l_A, n' l_B) \pm \delta_{l,0} (1s_A, n' l_B) (n l_A, 1s_B)] \\ &\cdot \left[\left(1s_B, n' l_B \left| \frac{1}{r_{>}} \right| 1s_B, n' l_B \right) \pm \frac{1}{2l+1} \left(1s_B, n' l_B \left| \frac{r'_{\leq}}{r'^{l+1}_{>}} \right| n' l_B, 1s_B \right) \right] \\ &+ [(n l_A, n' l_B) \left(1s_A, n' l_B \left| \frac{1}{r_{>}} \right| 1s_B, n' l_B \right) + (1s_A, 1s_B) \left(1s_B, n l_A \left| \frac{1}{r_{>}} \right| 1s_B, n' l_B \right)] \\ &\pm \delta_{l,0} (1s_A, n' l_B) \left(n l_A, n' l_B \left| \frac{1}{r_{>}} \right| 1s_B, n' l_B \right) \pm \delta_{l,0} (n l_A, 1s_B) \left(1s_B, 1s_A \left| \frac{1}{r_{>}} \right| 1s_B, n' l_B \right)] \\ &\pm \frac{1}{2l+1} [(n l_A, n' l_B) \left(1s_A, n' l_B \left| \frac{r'_{\leq}}{r'^{l+1}_{>}} \right| n' l_B, 1s_B \right) + (1s_A, 1s_B) \left(1s_B, n l_A \left| \frac{r'_{\leq}}{r'^{l+1}_{>}} \right| n' l_B, 1s_B \right)] \\ &\pm \delta_{l,0} (1s_A, n' l_B) \left(n l_A, n' l_B \left| \frac{r'_{\leq}}{r'^{l+1}_{>}} \right| n' l_B, 1s_B \right) \pm \delta_{l,0} (1s_B, n l_A) \left(1s_B, 1s_A \left| \frac{r'_{\leq}}{r'^{l+1}_{>}} \right| n' l_B, 1s_B \right)].\end{aligned}\quad (20)$$

Oberes Vorzeichen: Singulett; unteres Vorzeichen: Triplett;

$$\left(\alpha, \beta \left| \frac{r'_{\leq}}{r'^{k+1}_{>}} \right| \gamma, \delta \right) = \int_0^\infty P_\alpha(r_1) P_\beta(r_2) \frac{r'^k_{\leq}}{r'^{k+1}_{>}} P_\gamma(r_1) P_\delta(r_2) dr_1 dr_2,$$

wobei $P(r)$ den mit r multiplizierten Radialteil der Wellenfunktion bedeutet, $r_{<}$ der kleinere, $r_{>}$ der größere der beiden Radien r_1 und r_2 ist,

$$(\alpha, \beta) = \int_0^\infty P_\alpha(r) P_\beta(r) dr.$$

Nach (20) ergab sich

$$(\Psi_A K \Psi_B) = 2,0 \cdot 10^{-6}; \quad c + c' = 1,9 \cdot 10^{-5}.$$

Diese Funktion enthält Glieder mit anderer Winkelabhängigkeit der einzelnen Elektronen, die zwar unter Umständen die Energie herabsetzen können. Dennoch ist es nicht sinnvoll, $\tilde{\Psi}_B^{\text{orth}}$ auf diese Weise zu bilden. Glieder mit anderer Winkelabhängigkeit bedingen zusätzlichen Rechenaufwand. Er lohnt sich nur, wenn die Koeffizienten dieser Glieder dem Problem entsprechend so gut als möglich gewählt sind, also z. B. nach dem Prinzip: Energie = Min., oder aus einer Störungsrechnung. Die Orthogonalität zu Φ_A ist im allgemeinen nur wenig abhängig von diesen Koeffizienten.

Als Beispiele wurden folgende Fälle gerechnet:

1. HARTREE-FOCK-Funktionen² für He mit

$$A = (1s, 2s)^3S. \quad B = (1s, 3s)^3S.$$

Hier läßt sich leicht ein Ausdruck für $(\Psi_A K \Psi_B)$ angeben, der keine zweiten Ableitungen enthält. Für die Serien $(1s, n l)^1L$ mit $l = L \geq 1$ und $(1s, n l)^3L$ mit $l = L \geq 0$ (also für alle einfach angeregten Zustände außer 1S) können nämlich die Einelektronen-Wellenfunktionen eines Zustandes orthogonal zu einander angenommen werden. Dann ist

Benutzt man hingegen die Formel

$$(\Psi_A K \Psi_B) = -(\Psi_A H \Psi_B) + E_B(\Psi_A, \Psi_B), \quad (21)$$

wobei in den kinetischen Gliedern die zweiten Ableitungen aus den HARTREE-FOCK-Gleichungen berechnet wurden, so erhält man

² E. TREFFTZ, A. SCHLÜTER, K. H. DETTMAR u. K. JÖRGENS, Z. Astrophys. 44, 1 [1958].

$$(\Psi_A K \Psi_B) = 3,7 \cdot 10^{-5}; \quad c + c' = 3,5 \cdot 10^{-4}.$$

Man sieht, daß die Orthogonalitätskorrektur weit unterhalb der inneren Konsistenz unserer HARTREE-Fock-Rechnungen liegt.

2. HARTREE-Fock-Funktionen² für He mit

$$A = (1s^2)^1S \quad B = (1s, 2s)^1S$$

unter Berücksichtigung der Nichtorthogonalität der Wellenfunktionen eines Zustands. Nach (21) ergab sich

$$(\Psi_A K \Psi_B) = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ at. Einh.}; \quad c + c' = 2,2 \cdot 10^{-4}$$

für den Fall, daß man in A gleiche Wellenfunktionen für die beiden $1s$ -Elektronen benutzt. Und

$$(\Psi_A K \Psi_B) = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ at. Einh.}; \quad c + c' = 2,5 \cdot 10^{-3},$$

wenn für A zwei verschiedene $1s$ -Funktionen verwandt sind. Die Korrektur

$$E_B^{\text{orth}} - E_B = -(c + c')^2 E_A = 2 \cdot 10^{-5} \text{ at. Einh.}$$

ist auch in diesem ungünstigsten Fall aller unserer HARTREE-Fock-Rechnungen vernachlässigbar. Bemerkenswert ist jedoch, daß die bessere Wellenfunktion für A (mit 2 verschiedenen $1s$ -Funktionen) die höhere Korrektur für Ψ_B erzwingt als die einfache Wellenfunktion für A mit zwei gleichen $1s$.

Allgemein kann man wohl annehmen, daß für HARTREE-Fock-Funktionen die normal berechneten Energiewerte ohne Bedenken als Maß für die Güte der Wellenfunktionen genommen werden können.

Wesentlich ungünstiger wird das Bild, wenn wir statt HARTREE-Fock-Funktionen zum Beispiel MORSE-YOUNG-HAURWITZ-Funktionen³ benutzen.

Für He, $A = (1s^2)^1S$ setzen sie zwei gleiche $1s$ -Funktionen an:

$$P_{1s}(r) = N_{1s} r e^{-\alpha r}, \quad \alpha = \alpha_A. \quad (22)$$

Für He, $B = (1s, 2s)^1S$ hat P_{1s} dieselbe Form wie oben, aber mit einem anderen $\alpha = \alpha_B$. Die $2s$ -Funktion wird senkrecht zur $1s$ -Funktion gewählt in der Form

$$P_{2s}(r) = N_{2s} r [e^{-\beta_1 r} - a r e^{-\beta_2 r}]. \quad (23)$$

Aus der Orthogonalität folgt:

$$a = \frac{1}{3} \frac{(\alpha_B + \beta_2)^4}{(\alpha_B + \beta_1)^3}.$$

Die Zahlenwerte sind in Tab. 1 aufgeführt. $(\Psi_A K \Psi_B)$ wurde nach (21) berechnet.

Die Energie E_B liegt 0,0015 at. Einh. unter dem experimentellen Wert $E_{\text{exp}} = -2,146$. Sie besagt

He(1s ²) ¹ S = A	He(1s, 2s) ¹ S = B
$\alpha_A = 1,69$	$\alpha_B = 2,00$
$E_A = -2,848$	$\beta_1 = 1,57$
	$\beta_2 = 0,61$
	$a = 0,340$
	$E_B = -2,148$
mit Mischung	Wechselwirkung mit A
$\tilde{\Phi}_A = \Psi_A + a_1 \Psi_{2p^2}$	$(\Psi_A, \Psi_B) = 0,098$
$\gamma = 2,41$	$(\Psi_A H \Psi_B) = 0,342$
$a_1 = -0,067$	$(\Psi_A K \Psi_B) = -0,132$
$\tilde{E}_A - E_A = -0,022$	$E_B^{\text{orth}} - E_B = -0,102$
$\tilde{E}_A = -2,870$	$E_B^{\text{orth}} = -2,046$
mit Mischung	mit Mischung
$\tilde{\Phi}_A = \Psi_A + a_0' \Psi_B + a_1' \Psi_{2p^2}$	$\tilde{\Psi}_B = b_0' \Psi_A + \Psi_B + b_1' \Psi_{2p^2}$
$a_0' = -0,076$	$b_0' = 0,170$
$a_1' = -0,065$	$b_1' = -0,032$
$\tilde{E}_A = -2,875$	$\tilde{E}_B = -2,128$
HARTREE-Fock	HARTREE-Fock
$E_A = -2,878$	$E_B = -2,143$
$\tilde{E}_{\text{exp}} = -2,904$	$\tilde{E}_{\text{exp}} = -2,146$

Tab. 1. Energien und Parameter in MORSE-YOUNG-HAURWITZ-Wellenfunktionen [vgl. (22) bis (25)].

nichts über die Güte der Wellenfunktionen, da E_B^{orth} 0,1 at. Einh. über dem experimentellen Wert liegt. Dieses schlechte Ergebnis ist vermutlich zum Teil darin begründet, daß im Ansatz für $(1s, 2s)^1S$ Orthogonalität zwischen den beiden Wellenfunktionen dieses Zustands verlangt wurde. Diese Bedingung bedeutet eine wesentliche Einschränkung der zugelassenen Vergleichsfunktionen, die physikalisch nicht begründet ist^{4,5} (im Rahmen des HARTREE-Fock-Verfahrens zum Beispiel läßt sie sich gar nicht befriedigen²).

An diesem Beispiel wurde auch der Einfluß der Glieder mit anderer Winkelsymmetrie untersucht. Der Zustand $A = 1s^2$ wurde mit einer Konfiguration $(2p^2)^1S$, der Form

$$\Psi_{2p^2} = \frac{1}{r_1} P_{2p}(r_1) \frac{1}{r_2} P_{2p}(r_2) \cdot \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \cos \vartheta_{12}, \quad (24)$$

$$P_{2p}(r) = N_{2p} r^2 e^{-\gamma r} \quad (25)$$

gemischt. Der γ -Wert wurde einer Arbeit von GREEN und Mitarbb.⁶ entnommen. Er wurde so bestimmt, daß er in einem ähnlichen, etwas komplizierteren Ansatz die größte Energieverbesserung liefert. Die Tabelle zeigt, daß die Verbesserung für den Grundzustand etwa 40% der ursprünglichen Abweichung

³ M. MORSE, L. YOUNG u. E. HAURWITZ, Phys. Rev. **48**, 948 [1935].

⁴ V. FOCK, Z. Phys. **61**, 126 [1930].

⁵ P. O. LÖWDIN, Phys. Rev. **101**, 1730 [1956].

⁶ L. C. GREEN, C. D. CHANDLER u. D. P. RUSH, Phys. Rev. **104**, 1593 [1956].

vom experimentellen Wert beträgt.

Bildet man $\tilde{\Psi}_B^{\text{orth}} = \Psi_B - (c + c') \Phi_A$,

so ergibt sich (näherungsweise nach einer Störungsrechnung)

$$\tilde{E}_B^{\text{orth}} = E_B - (c + c')^2 E_A - 2(c + c') a_1 (\Psi_B H \Psi_{2p^2}).$$

Das letzte Glied erniedrigt die Energie, ist aber so klein:

$$(\Psi_B H \Psi_{2p^2}) = 0,0781,$$

$$-2(c + c') a_1 (\Psi_B H \Psi_{2p^2}) = -0,0020,$$

daß es praktisch nichts ausmacht.

Bildet man hingegen die Linearkombinationen $\tilde{\Phi}_A, \tilde{\Phi}_B$ aus Ψ_A, Ψ_B und Ψ_{2p^2} , die die Energie zum Extremum machen, so ist $\tilde{\Phi}_B$ automatisch orthogonal zu $\tilde{\Phi}_A$. Die damit berechnete Energie \tilde{E}_B liegt wesentlich näher an E_{exp} als E_B^{orth} (Abweichung etwa 16% deren von E_B^{orth}) und ist im Sinne dieser Arbeit ein gültiges Maß für die Güte der Wellenfunktion $\tilde{\Phi}_B$.

Daß die Abweichung noch immer wesentlich größer ist als z. B. bei HARTREE-FOCK-Funktionen, liegt an der Primitivität der Ansätze.

Massenspektrometrische Untersuchungen mit Hilfe einer Feldemissions-Ionenquelle

Von H. D. BECKEY

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforschg. 14 a, 712—721 [1959]; eingegangen am 13. April 1959)

Es wurde eine Feldemissions-Ionenquelle entwickelt, bei der das an einer Wolframspitze bei Feldstärken von $1-5 \cdot 10^8$ V/cm entstehende, divergierende Ionenbündel auf den Eintrittspalt eines Massenspektrometers fokussiert wird. Die beobachteten Massenspektren sind sehr einfach im Vergleich zu denen, die bei Verwendung einer Elektronenstoß-Ionenquelle entstehen. Es wurden Ionenreaktionen von Molekülen mit gepaarten und ungepaarten Elektronen in der F.E. (Feldemissions)-Ionenquelle, die Assoziation von Molekülen und die Bildung kondensierter Schichten auf der Emissionsspitze untersucht; ferner wurden einige bei Chemisorptionsreaktionen und photochemischen Reaktionen gebildete freie Radikale nachgewiesen.

In den vergangenen zehn Jahren sind der Erforschung chemischer Reaktionen durch die Entwicklung neuartiger massenspektrometrischer Analysenverfahren neue experimentelle Möglichkeiten eröffnet worden. Insbesondere hat die Untersuchung von Gasreaktionen, bei denen freie Radikale oder Atome als Zwischenprodukte von z. Tl. äußerst kurzer Lebensdauer auftreten, durch die massenspektrometrischen Methoden einen erheblichen Auftrieb erhalten. Mit Hilfe dieser neuen Methoden wurden u. a. thermische Zersetzungsreaktionen, heterogene Reaktionen an Katalysatoren, Flammenreaktionen, Reaktionen zwischen freien Radikalen, Atomen und Molekülen aus elektrischen Entladungen und photochemische Reaktionen untersucht.

Das Ziel solcher Untersuchungen ist es, einerseits möglichst lückenlos alle kurzlebigen Zwischenprodukte chemischer Reaktionen qualitativ nachzuweisen, um nach Kenntnis aller Zwischen- und Endprodukte ein vollständiges Reaktionsschema ableiten zu können, und andererseits durch quantitative Messung der zeitlichen Änderung der Radikal- oder

Atomkonzentrationen eine Aussage über die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien von Radikalreaktionen machen zu können.

Bei diesen massenspektrometrischen Untersuchungen wurden zur Ionisierung der Moleküle oder Radikale Elektronenstoß-Ionenquellen benutzt. Es wurde zur Lösung der jeweils vorliegenden Probleme eine Vielzahl spezieller Elektronenstoß-Ionenquellen entwickelt; auch die verwendeten Massenanalysatoren waren von Fall zu Fall sehr verschieden. Gemeinsam war den zahlreichen massenspektrometrischen Untersuchungen über Radikalreaktionen das Prinzip, in einem „Reaktor“ freie Radikale oder Atome zu erzeugen, von denen ein Teil zusammen mit unzersetzten Molekülen der reagierenden Gase in einen Ionisierungsraum gelangt, in dem die Ionisierung durch Elektronenstoß hervorgerufen wird.

Obwohl diese Methode mit Erfolg angewandt wurde und viele neue Ergebnisse zur Folge hatte, ist sie nicht frei von Nachteilen. Die Energie der ionisierenden Elektronen beträgt üblicherweise 50–70 eV, da in diesem Bereich bei den meisten Molekülen das