

Zur Behandlung des quantenmechanischen Vielteilchenproblems mit Hilfe von Zweiteilchenfunktionen

Von E. KRÖNER

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforsch. **15 a**, 260–265 [1960]; eingegangen am 29. Dezember 1959)

Nach BOPP ist jedem quantenmechanischen Problem von N gleichartigen symmetrischen Teilchen, die aufeinander nur mit Zweiteilchenkräften wirken, in Strenge ein Zweiteilchenproblem zugeordnet. Je $N/2$ Lösungen φ_n dieses Problems werden zu Produkten zusammengefaßt, aus denen durch Antisymmetrisierung Konfigurationen gewonnen werden. Die zugehörige Reihenentwicklung sollte beträchtlich besser konvergieren als alle auf Einteilchenfunktionen basierenden Entwicklungen. Auftretende Schwierigkeiten bei der Berechnung der zu den Konfigurationen gehörigen Energie-Matrixelemente und Überlappintegrale können weitgehend überwunden werden.

In letzter Zeit wurde insbesondere von LÖWDIN¹ der Nutzen der Dichtematrizen bei der Behandlung des quantenmechanischen Vielteilchenproblems hervorgehoben. In seiner kürzlich erschienenen Arbeit zu diesem Gegenstand gelang es BOPP² nachzuweisen, daß jedem Problem von N gleichartigen antisymmetrischen Teilchen (Fermionen), die aufeinander nur mit Zweiteilchenkräften wirken, in Strenge das Zweiteilchenproblem³

$$h \varphi_n(12) = \varepsilon_n \varphi_n(12) \quad (1)$$

$$\text{mit } h \equiv H_1 + H_2 + (N-1) H_{12} \quad (2)$$

zugeordnet ist, wenn

$$H = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i < j=1}^N H_{ij} \quad (3)$$

der aus Ein- und Zweiteilchenoperatoren zusammengesetzte HAMILTON-Operator in der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$H \Psi = E \Psi \quad (4)$$

des Gesamtproblems ist⁴. In dem aus (4) folgenden Ausdruck für E läßt sich wegen der Antisymmetrie von $\Psi(123\dots N)$ der Gesamtoperator H durch h ersetzen:

$$E = \frac{N}{2} \int \Psi^* h \Psi d123\dots N \quad (5)$$

$$\equiv \frac{N}{2} \int h \Gamma(12 | 1'2') d12.$$

¹ P.-O. LÖWDIN, Phys. Rev. **97**, 1474 [1955].

² F. BOPP, Z. Phys. **156**, 348 [1959].

³ Entsprechend kann man jedem Problem gleichartiger Teilchen, dessen HAMILTON-Operator 1-, 2- usw. bis M -Teilchenoperatoren enthält, in Strenge eine M -Teilchengleichung zordnen. Übrigens gilt dies auch für Systeme gleichartiger *symmetrischer* Teilchen.

Nimmt man die Dichtematrix 2. Ordnung Γ als (unendliche) quadratische Form in den φ_n an, so erhält man wegen der Orthonormalität der letzteren

$$E = \frac{N}{2} \sum_{n=1}^{\infty} p_n \varepsilon_n. \quad (6)$$

Wie BOPP zeigen konnte, ergibt sich in vielen Fällen eine vorzügliche Näherung für die Energie eines Zustandes (und zwar eine untere Grenze), wenn man die zu $\binom{N}{2}$ ausgewählten Energien ε_n gehörigen Gewichte p_n gleich $1/\binom{N}{2}$, die übrigen gleich 0 setzt.

Die Schwierigkeit bei einer weitergehenden Verwendung der Dichtematrix bzw. der BOPPSchen Zweiteilchenfunktionen besteht in der zufordernden Erfüllung der Antisymmetribedingung, die nicht nur für die Teilchen 1 und 2, sondern für alle Teilchen gilt. Ein Weg, diese Schwierigkeit zu überwinden, könnte es sein, zur Methode der Konfigurationsüberlagerung zurückzukehren, die Konfigurationen jetzt jedoch nicht als SLATER-Determinanten von Einteilchenfunktionen zu nehmen, sondern aus Zweiteilchenfunktionen, insbesondere den Funktionen φ_n aufzubauen. Diese Möglichkeit wird im folgenden untersucht. Dabei gibt es eine grundsätzliche Schwierigkeit, die bei den SLATER-Determinanten nicht auftritt: Bei der Berechnung der Energie-Matrixelemente und Überlappintegrale wird man u. a. auf Integrale

⁴ Wir kürzen die gesamten Koordinaten eines Teilchens (Ort, Spin, Isotopenspin ...) durch eine der Zahlen 1, 2, 3, ..., N ab. Einfachheitshalber wollen wir z. B. von einer Funktion von zwei Teilchenkoordinaten sprechen, wenn wir die Gesamtheit der zu den zwei Teilchen gehörigen Koordinaten meinen.



der Form

$$\int \varphi_{k_1}^* \varphi_{k_2}^* \varphi_{k_3}^* \cdots \varphi_{k_{N/2}}^* \varphi_{k_1} \varphi_{k_2} \varphi_{k_3} \cdots \varphi_{k_{N/2}} d 123 \dots N \quad (7)$$

geführ, wobei die N Teilchenkoordinaten als Argumente der φ_n so verteilt sind, daß kein Koordinatenpaar zweimal vorkommt. Man erhält dann keine Reduktion der Produktenzahl in (7) allein durch Anwendung der Orthonormalitätsbeziehungen der φ_n . Bei größerer Teilchenzahl N erscheint somit zunächst die Berechnung solcher Integrale als ein aussichtsloses Unterfangen. Es ist der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit zu zeigen, wie diese Schwierigkeit überwunden werden kann. Tatsächlich gestattet bereits die Kenntnis der Integrale⁵

$$d_{kl}^{ij} \equiv \int \varphi_i^*(12) \varphi_j^*(34) \varphi_k(13) \varphi_l(42) d 1234, \quad (8)$$

die Matrixelemente und Überlappintegrale ohne weitere Integrationen zu berechnen.

§ 1. Die Methode der Konfigurationsüberlagerung

Zu jeder Konfiguration werden $N/2$ Zweiteilchenfunktionen benötigt, denen wir die Indizes k_i , $i = 1, 2, 3 \dots, N/2$ anhängen. Eine bestimmte Konfiguration wäre dann durch das Symbol $k_1 k_2 k_3 \dots k_{N/2}$ zu kennzeichnen, wofür wir zur Abkürzung auch K schreiben. Wegen der geforderten Antisymmetrie der Konfiguration in allen Teilchenkoordinaten können wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit $k_1 \leq k_2 \leq k_3 \dots$ voraussetzen⁶. Abgesehen davon seien die k_i jedoch beliebige positive und reelle ganze Zahlen.

Die gesuchte Wellenfunktion Ψ schreiben wir nun

$$\Psi = \sum_K c_K \Psi_K. \quad (9)$$

Bezeichnen wir die zu den Konfigurationen Ψ_K , Ψ_L gehörigen Matrixelemente und Überlappintegrale durch

$$\begin{aligned} \Psi_{k_1 k_2} = & \frac{1}{6} \{ \varphi_{k_1}(12) \varphi_{k_2}(34) + \varphi_{k_1}(34) \varphi_{k_2}(12) + \varphi_{k_1}(13) \varphi_{k_2}(42) \\ & + \varphi_{k_1}(42) \varphi_{k_2}(13) + \varphi_{k_1}(23) \varphi_{k_2}(14) + \varphi_{k_1}(14) \varphi_{k_2}(23) \}. \end{aligned} \quad (16)$$

Die in der eben beschriebenen Weise erhaltenen antisymmetrischen Konfigurationen Ψ_K sind im allgemeinen im Gegensatz zu den Φ_K nicht mehr orthonormal, eine direkte Berechnung der Integrale (10)

$$H_{KL} \equiv \frac{N}{2} \int \Psi_K^* h \Psi_L d 123 \dots N, \quad (10)$$

$$\Delta_{KL} \equiv \int \Psi_K^* \Psi_L d 123 \dots N,$$

so ergibt sich die zu Ψ gehörige Energie E zu

$$E = \sum_{KL} c_K^* c_L H_{KL}, \quad (11)$$

und die Normierungsbedingung für Ψ zu

$$1 = \sum_{KL} c_K^* c_L \Delta_{KL}. \quad (12)$$

Das zu den Gln. (11) und (12) gehörige Variationsproblem führt in bekannter Weise durch Lösung des linearen Gleichungssystems

$$\sum_L (H_{KL} - E \Delta_{KL}) c_L = 0 \quad (13)$$

zu den c_K . Dabei ist zuerst die Säkulargleichung

$$\det \{H_{KL} - E \Delta_{KL}\} = 0 \quad (14)$$

zu lösen, welche die verschiedenen Energiewerte des Problems liefert.

Die Konfigurationen Ψ_K bilden wir nun in folgender Weise: Wir antisymmetrisieren die Produkte $\Phi_K(123 \dots N) \equiv \varphi_{k_1}(12) \varphi_{k_2}(34) \varphi_{k_3}(56) \dots$

$$\varphi_{k_{N/2}}(N-1, N) \quad (15)$$

$(k_1 \leq k_2 \leq k_3 \dots)$, indem wir die Teilchenkoordinaten permutieren, über die betreffenden Produkte summieren und das Ergebnis durch die Produktenzahl dividieren. Wegen der bereits vorhandenen Antisymmetrie der φ_n in den zugehörigen zwei Koordinaten kann offenbar eine Anzahl von Permutationen weggelassen werden (s. u.). Die Produktenzahl wird dann $N!/2^{N/2}$. Dabei können und wollen wir es durchweg so einrichten, daß sämtliche Produkte in der Konfiguration Ψ_K das positive Vorzeichen bekommen. Das ist dann der Fall, wenn die Koordinaten als Argument in den Produkten Φ stets durch geradzahlige Permutationen aus der Zahlenfolge 123 ... N entstehen. Als Beispiel sei die Konfiguration Ψ_K des 4-Teilchenproblems angegeben:

⁵ Es ist offenbar $d_{kl}^{ij} = d_{kl}^{ji} = d_{lk}^{ij} = d_{lk}^{ji*}$.

⁶ Daß die schärfere Einschränkung $k_1 < k_2 < k_3 \dots$ die Vollständigkeit der Konfigurationen Ψ_K für die Entwicklung (9) nicht verletzt, ist zwar wahrscheinlich, aber zur Zeit noch nicht bewiesen.

ist bei größerer Teilchenzahl daher praktisch unmöglich. Wir entwickeln deshalb die Ψ_K :

$$\Psi_K(123 \dots N) = \sum_{K'} b_K^{K'} \Phi_{K'}(123 \dots N). \quad (17)$$

Die Summation geht über sämtliche unendlich vielen K' (bzw. k_i'). Da die $\Phi_{K'}$ nicht antisymmetrisch sind, dürfen wir aus Vollständigkeitsgründen die k_i' , anders als die k_i , keiner Beschränkung unterwerfen, d. h. in $K' = k_1' k_2' k_3' \dots k_{N/2}'$ kann z. B. $k_1' > k_2'$ usw. sein. Allerdings folgt aus der Gleichung

$$b_K^{K'} = \int \Phi_{K'}^* \Psi_K \, d123 \dots N \quad (18)$$

wegen der Antisymmetrie von Ψ_K die totale Symmetrie von $b_K^{K'}$ in den k_i' (für die k_i ist eine entsprechende Feststellung nicht sinnvoll, da wir diese auf $k_1 \leq k_2 \leq k_3 \dots$ beschränkt hatten).

Hier nach wird wegen der Orthonormalität der φ_n

$$H_{KL} = \frac{N}{2} \sum_K b_K^{K*} b_L^K \varepsilon_{k_1'} \quad (19)$$

$$\text{und } A_{KL} = \sum_K b_K^{K*} b_L^K. \quad (20)$$

Denken wir das zugeordnete Zweiteilchenproblem genügend umfassend gelöst, d. h. eine ausreichende Zahl von φ_n und ε_n ermittelt, so bleibt als Hauptproblem zur Bestimmung der für die Variationsaufgabe benötigten H_{KL} und A_{KL} die Berechnung der Entwicklungskoeffizienten $b_K^{K'}$.

§ 2. Antisymmetrisierung durch Rekursion

Zur Berechnung der $b_K^{K'}$, die gemäß Gl. (17) zur Antisymmetrisierung der Produkte Φ_K führt, brauchen wir zunächst einige Abkürzungen. Ist $K = k_1 k_2 k_3 \dots k_{N/2}$, so soll $K_{(i)}$ aus K durch Herausstreichen von k_i entstehen, also z. B.

$$K_{(2)} = k_1 k_3 k_4 \dots k_{N/2}.$$

Entsprechend sei $K_{(ij)}$ definiert: Man streiche aus K die Zahlen k_i , k_j heraus, z. B.

$$K_{(24)} = k_1 k_3 k_5 k_6 \dots k_{N/2}.$$

Weiter definieren wir $\Phi_{K(1)}[\alpha \beta]$ mit $\alpha, \beta = 1, 2, 3, \dots, N$ als dasjenige Produkt, dessen Argument man aus der Koordinatenfolge $123 \dots N$ durch Herausstreichen der Zahlen α, β erhält, also z. B. $\Phi_{K(1)}[24] = \Phi_{K(1)}(1356 \dots N)$. $\Psi_{K(1)}[\alpha \beta]$ möge dann aus $\Phi_{K(1)}[\alpha \beta]$ durch Antisymmetrisierung wie in § 1 ermittelt werden.

Schließlich benötigen wir noch das Produkt $\Phi_{K''(1)}\{\alpha \beta\}$, das sich wie folgt ergibt: γ, δ seien solche Teilchenkoordinaten, daß $\alpha \gamma$ und $\beta \delta$ (oder auch $\gamma \alpha$ und $\delta \beta$) eines der ausgezeichneten Paare 12, 34, 56 ... werden (vorausgesetzt, daß nicht bereits $\alpha \beta$ ein solches Paar ist). $\Phi_{K''(1)}\{\alpha \beta\}$ sei dann identisch mit $\Phi_{K''(1)}(\gamma \delta \dots)$ oder $\Phi_{K''(1)}(\delta \gamma \dots)$, wo hinter δ bzw. γ noch die $N-4$ sich von $\alpha \beta \gamma \delta$ unterscheidenden Teilchenkoordinaten einzutragen sind. Dabei soll die Wahl zwischen $\Phi_{K''(1)}(\gamma \delta \dots)$ oder $\Phi_{K''(1)}(\delta \gamma \dots)$ so erfolgen, daß $\alpha \beta$ zusammengenommen mit dem Argument von $\Phi_{K''(1)}$ eine geradzahlige Permutation der Teilchenkoordinaten $123 \dots N$ darstellt; z. B. $\Phi_{K''(1)}\{16\} = \Phi_{K''(1)}(2534789 \dots N)$ oder $\Phi_{K''(1)}\{26\} = \Phi_{K''(1)}(5134789 \dots N)$. Ist indessen bereits $\alpha \beta$ eines der ausgezeichneten Paare, so sei einfach $\Phi_{K''(1)}\{\alpha \beta\} = \Phi_{K''(1)}[\alpha \beta]$.

Ist nun $\Psi_{K(1)}[\alpha \beta]$ eine antisymmetrische ($N-2$)-Teilchenkonfiguration, so ist offenbar

$$\Psi_K(123 \dots N) = \frac{1}{\binom{N}{2}} \sum_{\alpha < \beta=1}^N \varphi_{k_1}(\alpha \beta) \Psi_{K(1)}[\alpha \beta] \quad (21)$$

eine antisymmetrische N -Teilchenkonfiguration, deren Produkte ebenfalls alle das +-Zeichen tragen. In der Summation konnten wir uns wegen der a priori Antisymmetrie der φ_n auf die Gesamtheit der Paare mit $\alpha < \beta$ beschränken.

Wir setzen nun

$$\Psi_{K(1)}[\alpha \beta] = \sum_{K''(1)} b_{K(1)}^{K''(1)} \Phi_{K''(1)}\{\alpha \beta\}, \quad (22)$$

was wegen der Antisymmetrie von $\Psi_{K(1)}$ immer möglich ist. Summiert wird über sämtliche unendlich vielen durch $K''(1)$ symbolisierten ($N-2$)-Teilchenprodukte. Indem wir die Gln. (21) und (22) in (18) einsetzen, erhalten wir

$$b_K^{K'} = \frac{1}{\binom{N}{2}} \sum_{\alpha < \beta} \sum_{K''(1)} b_{K(1)}^{K''(1)} \int \Phi_{K'}^*(123 \dots N) \varphi_{k_1}(\alpha \beta) \Phi_{K''(1)}\{\alpha \beta\} d123 \dots N. \quad (23)$$

Jetzt gehen wir an die Integrationen; dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem, ob $\alpha \beta$ eines der ausgezeichneten Paare 12, 34, 56 ... ist oder nicht. Im ersten Fall führen bereits die Orthonormalitätsbezie-

hungen der φ_n zur vollständigen Integration, im zweiten bleiben Integrale d_{kl}^{ij} [s. Gl. (8)] übrig. Somit wird endgültig

$$b_K^{K'} = \frac{1}{\binom{N}{2}} \left[\sum_{i=1}^{N/2} \delta_{k_1}^{k'_i} b_{K(1)}^{K'(i)} + 4 \sum_{i < j=1}^{N/2} \sum_{k_2''=1}^{\infty} d_{k_1 k_2''}^{k'_i k'_j} b_{K(1)}^{K(ij)} \right]. \quad (24)$$

Dabei röhrt der Faktor 4 davon her, daß in der Summation $\alpha < \beta$ im zweiten Fall jeweils die vier Paare, die den gleichen vier, zu je zweien der Paare 12, 34, 56... gehörigen, Teilchenkoordinaten entnommen sind, den gleichen Beitrag liefern (z. B. gehören die Paare 15, 16, 25, 26 zu den Paaren 12 und 56).

Mit Gl. (24) ist offensichtlich die Berechnung der N -Teilchenkoeffizienten auf die Berechnung von $(N-2)$ -Teilchenkoeffizienten zurückgeführt, dies ist die erwähnte Rekursion. Für $N=2$ ist $b_{k_1}^{k'_1} = \delta_{k_1}^{k'_1}$. Damit lassen sich aus Gl. (24) leicht die 4-Teilchenkoeffizienten berechnen:

$$b_{k_1' k_2'}^{k'_1 k'_2} = \frac{1}{6} (\delta_{k_1'}^{k'_1} \delta_{k_2'}^{k'_2} + \delta_{k_1'}^{k'_2} \delta_{k_2'}^{k'_1} + 4 d_{k_1' k_2'}^{k'_1 k'_2}). \quad (25)$$

Die Richtigkeit dieser Formel prüft man sofort, wenn man die antisymmetrische Konfiguration (16) und das Produkt $\Phi_{k_1' k_2'}^* = \varphi_{k_1'}^*(12) \varphi_{k_2'}^*(34)$ in Gl. (18) einsetzt.

Die Koeffizienten des 6-Teilchenproblems $b_{k_1' k_2' k_3'}^{k'_1 k'_2 k'_3}$ folgen wiederum aus Gl. (24), ohne daß neue Integrationen benötigt werden. Sind also die Integrale d_{kl}^{ij} einmal berechnet, so ergeben sich die $b_K^{K'}$ des N -Teilchenproblems aus der Rekursionsformel, d. h. durch gewöhnliche Zahlenmultiplikation und -Summation. Diese Rechnung eignet sich durchaus zur Programmierung von Rechenmaschinen. Die Rekursionsrechnung ist danach sicher kein kritischer Punkt der Methode. Die Hauptarbeit bei der Berechnung der $b_K^{K'}$ dürfte vielmehr in der Berechnung einer genügend großen Zahl der Integrale (8) liegen.

§ 3. Superkonfigurationen

Es soll nun noch eine Variante erwähnt werden, die wir für besonders aussichtsreich halten. Die Ergebnisse von BOPP legen es nahe, jeweils aus $\binom{N}{2}$ Funktionen φ_n eine *Superkonfiguration* $\Psi_{\mathfrak{R}}$ zu bilden, so daß

$$\Psi = \sum_{\mathfrak{R}} C_{\mathfrak{R}} \Psi_{\mathfrak{R}} \quad (26)$$

wird (der Buchstabe \mathfrak{R} kennzeichne die in der Konfiguration $\Psi_{\mathfrak{R}}$ benützten Funktionen φ_n). Die Zahl

$\binom{N}{2}$ ist bei einer Zweiteilchenbehandlung des Vielteilchenproblems dadurch ausgezeichnet, daß man aus N Teilchen $\binom{N}{2}$ verschiedene Paare herausgreifen kann. Jedem solchen Paar denken wir eine Zweiteilchenfunktion zugeordnet.

Die Superkonfiguration soll nun in folgender Weise aufgebaut werden: Wir bilden aus je $N/2$ der $\binom{N}{2}$ Funktionen φ_n ein Produkt Φ_K wie früher. In der Linearkombination

$$\Phi_{\mathfrak{R}}(123 \dots N) = \sum_{K \in \mathfrak{R}} A_K \Phi_K(123 \dots N), \quad (27)$$

die sämtliche Produkte Φ_K mit $K \in \mathfrak{R}$ enthält, sollen die A_K so bestimmt werden, daß

$$\int \Phi_{\mathfrak{R}}^* h \Phi_{\mathfrak{R}} d 123 \dots N = \sum_{K \in \mathfrak{R}} \varepsilon_n \quad (28)$$

wird. Dies bedeutet offenbar [vgl. (5) und (6)], daß in der Näherung, in der $\Phi_{\mathfrak{R}}$ die Funktion Ψ beschreibt, jedes der $\binom{N}{2}$ Teilchenpaare gerade einen der $\binom{N}{2}$ Zweiteilchenzustände φ_n besetzt. Damit scheint ein wesentlicher Zug der Antisymmetribedingung, den man eigentlich in Worten nur näherungsweise ausdrücken kann, durch die Konfiguration $\Phi_{\mathfrak{R}}$ sehr gut getroffen zu sein: Daß sich nämlich nicht mehr als zwei Teilchen in einem Zweiteilchenzustand aufhalten können. Wir erwarten daher, daß sich bei der z. B. wie in § 2 durchzuführenden Antisymmetrisierung der $\Phi_{\mathfrak{R}}$ durch die Reihenentwicklung

$$\Psi_{\mathfrak{R}}(123 \dots N) = \sum_{\mathfrak{R}'} B_{\mathfrak{R}'}^{\mathfrak{R}} \Phi_{\mathfrak{R}'}(123 \dots N) \quad (29)$$

eine rasche Konvergenz ergibt. Insbesondere erhält man bei Berücksichtigung nur einer Konfiguration $\Psi_{\mathfrak{R}}$ und (konsequenterweise) nur eines Gliedes in der Entwicklung (29) oft bereits eine sehr gute Näherung für die Energie des Zustands, es ist dies ja genau die eingangs erwähnte BOPPSche Näherung. Man kann also ein konvergierendes Verfahren konstruieren, in dem als erste Näherung die BOPPSche Näherung auftritt. Zur Zeit ist das Verfahren allerdings noch nicht im Detail ausgearbeitet, Schwierigkeit macht vor allem die Frage der Koeffizienten A_K in Gl. (27), deren Bestimmung zunächst nicht ein-

deutig zu sein scheint. Weitere Arbeit wird hierüber Klarheit schaffen.

§ 4. Diskussion

Zur Diskussion des Verfahrens ist zunächst folgendes zu bemerken: Die φ_n diagonalisieren den mit Hilfe der Dichtematrix 2. Ordnung gebildeten Energieausdruck (5), sie folgen ferner aus einer exakt gültigen Differentialgleichung. Hieraus darf man gewisse optimale Eigenschaften erwarten. Daß die φ_n auch die Dichtematrix selbst diagonalisieren, ist bisher nicht bewiesen worden. Sollte es zutreffen — wofür vor allem spräche, daß sonst *zwei* ausgezeichnete Systeme von Zweiteilchenfunktionen existieren müßten —, so könnte man die φ_n im Anschluß an LöWDIN¹ als *natürliche Zweiteilchenfunktionen* bezeichnen. Die von LöWDIN¹ und McWEENY⁷ eingeführten *natürlichen Einteilchenfunktionen* ("natural spin orbitals") führen bekanntlich zu optimaler Konvergenz der aus ihnen gebildeten (Einteilchen)-Konfigurationenreihe. Entsprechend erhoffen wir von den φ_n , daß sie optimal sind in dem Sinn, daß die aus ihnen gebildete (Zweiteilchen-)Konfigurationenreihe (9) bzw. (26) besser konvergiert als alle anderen (Zweiteilchen-)Konfigurationenreihen*. Nun darf man aber von vornherein für vernünftig ausgewählte Konfigurationen, die aus echten Zweiteilchenfunktionen (d. h. nicht aus Zweiterdeterminanten von Einteilchenfunktionen) gebildet sind, eine wesentlich bessere Konvergenz als bei den bisher üblichen SLATER-Konfigurationen erwarten; und zwar vor allem deshalb, weil in den Zweiteilchenfunktionen nicht mehr die Teilchenabstände r_{ij} aus Einteilchengrößen r_i und r_j aufgebaut werden müssen, wie das bei allen Einteilchennäherungen nötig ist. Danach erfordert die Konfigurationenreihe (9) bzw. (26) zu einer bestimmten Genauigkeit voraussichtlich beträchtlich weniger Glieder als irgendeine aus Einteilchenfunktionen zusammengesetzte Reihe. Da die Zahl der Konfigurationen praktisch durch die Kapazität unserer Rechenmaschinen begrenzt wird, sollte man mit dem vorliegenden Verfahren Vierteilchenprobleme bis zu höherer Genauigkeit als früher lösen können.

Die in der Behandlung des Zweiteilchenproblems (1) für eine größere Anzahl von Zweiteilchenzuständen

* A n m. b. d. Korr.: Inzwischen wurde bewiesen, daß die φ_n die Dichtematrix nicht diagonalisieren. Nach bisherigen Überlegungen scheinen sie trotzdem für unser Problem optimal zu sein.

⁷ R. McWEENY, Proc. Roy. Soc., Lond. A **232**, 114 [1955].

⁸ E. A. HYLLERAAS u. B. UNDHEIM, Z. Phys. **65**, 759 [1930].

den zu leistende Vorarbeit scheint im Vergleich zu dem sonst für eine Konfigurationsrechnung nötigen Arbeitsaufwand nicht schwerwiegend zu sein, da das Zweiteilchenproblem relativ einfacher Natur ist. Zum Beispiel ist es für den Fall der Elektronen im Atom oder Ion ein Heliumtyp-Problem mit einer evtl. ungeraden „Quasikernladungszahl“ (je nach Kernladungs- und Elektronenzahl des realen Problems)². Der hinreichend umfassenden Lösung dieser Aufgabe wären unsere heutigen Rechenmaschinen durchaus gewachsen. Mehr Schwierigkeiten machen wahrscheinlich die Integrale (8), doch sollten auch sie in vielen Fällen zu bewältigen sein.

An dieser Stelle ist der folgende Kompromiß denkbar: Hat man die φ_n einmal berechnet, so kann man sie nach Zweierdeterminanten von Einteilchenfunktionen ψ_i entwickeln, wozu Integrale der Form

$$\int \varphi_n(12) \psi_i^*(1) \psi_j(2) d12 \quad (30)$$

zu berechnen sind, die wesentlich einfacher als die Integrale (8) werden. Kennt man hinreichend viele der Integrale (30), so kann man die Koeffizienten $l_K^{K'}$ bzw. $B_R^{R'}$ leicht ohne zusätzliche Integrationen in der entsprechenden Näherung ermitteln. Nun ist es z. B. nach HYLLERAAS⁸ so, daß beim Heliumtyp-Problem der Vorteil einer Verwendung von Zweiteilchenfunktionen für die energetisch niedrigsten Zustände beträchtlich ist, für höher angeregte Zustände jedoch sehr schnell unerheblich wird, da bei diesen Zuständen die Elektronenkorrelation unwichtig ist. Beim Problem der Elektronen im Atom oder Ion scheint es daher vernünftig, nur für wenige Zustände tiefster Energie echte Zweiteilchenfunktionen zu verwenden, für die höher liegenden Zustände dagegen kurze Entwicklungen nach Zweierdeterminanten von Einteilchenfunktionen. Zweifellos werden genauere Untersuchungen der Zweiteilchenmethode noch weitere Gesichtspunkte zu einer Abkürzung der Rechnungen bringen.

Es sei nun noch auf folgendes hingewiesen: Da wir uns auf endlich viele Glieder unserer Entwicklungen beschränken müssen, kann auch die durch Gl. (17) bzw. (29) bei endlicher Summation gegebene Konfiguration nur näherungsweise antisymmetrisch sein. Daher ist es durchaus möglich, daß sich die in sukzessiven Näherungen zu berechnenden Energiewerte der gesuchten wahren Energie von niedrigeren Werten her nähern. Die oben erwähnten Boppschen Ergebnisse scheinen diese Ansicht zu stützen. Beweisen kann man auch, daß man bei Berücksichtigung

nur des ersten Gliedes in den Entwicklungen (9) und (17) die Energie zu niedrig bekommt.

Bei ungerader Teilchenzahl empfiehlt es sich, die Methode derart abzuändern, daß man die letzte der Zweiteilchenfunktionen in Gl. (15) durch eine Ein teilchenfunktion ersetzt. Die sich dadurch ergeben-

den Komplikationen scheinen nicht ernster Natur zu sein.

Herrn Professor E. FUES danke ich herzlich für sein Interesse, den Herren cand. phys. G. HANISCH und F. HOFELICH für Diskussionen und Kommentare zum Manuskript.

NOTIZEN

Bildfehlerfreie Massenspektrometer mit radialem Zwischenbild

Von H. WOLNIK und H. EWALD

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforschg. 15 a, 265—267 [1960]; eingegangen am 3. Dezember 1959)

In Anschluß an eine frühere Veröffentlichung¹ über zwei gut realisierbare doppelfokussierende Massenspektrometer mit radialen Zwischenbildern sind 69 weitere Apparate derselben Art berechnet worden. Mit Anordnungen von Toroidkondensatoren und homogenen Magnetfeldern wird hierbei Doppelfokussierung in erster und zweiter Näherung in einem Punkte erreicht. Als zusätzliche Bedingung wird zur Intensitätssteigerung am Doppelfokussierungsort axiale Fokussierung erster Näherung gefordert sowie gleiche Neigung und Krümmung der Richtungs- und Energie-Fokussierungskurven in diesem Punkt. Weiterhin muß der radiale Bildfehler axialer Herkunft beseitigt werden.

Zur Erfüllung der daraus folgenden neun Bedingungsgleichungen stehen — entsprechend den Bezeichnungen in^{2,3} — die dreizehn Variablen Φ_m , ε' , ε'' , k'/a_m , k''/a_m , l_e'/a_m , d/a_m , l_m''/a_m , a_e/a_m , Φ_e , c , R_e und q''/a_m zur Verfügung. Der Krümmungsradius der Austrittsstirnfläche des Toroidkondensators q''/a_m beeinflußt A_{33} , den Koeffizienten des radialen Bildfehlers axialer Herkunft, geht aber in die anderen Gleichungen nicht ein. Bei dem benutzten Verfahren wurde A_{33} für $q''/a_m = \infty$ berechnet. Durch geeignete Wahl von q''/a_m kann man aber nachträglich A_{33} in jedem Falle zu Null machen. Zur Vereinfachung sind $\Phi_m = 90^\circ$, $\varepsilon' = \varepsilon'' = 0^\circ$ gesetzt. Hierdurch wird erreicht, daß beide Fokussierungskurven am Ort der Doppelfokussierung unter dem gleichen Winkel von 45° gegen den Ionenstrahl geneigt sind. Außerdem wird nur gleichsinnige Ablenkung in den beiden Ablenkgfeldern betrachtet. Dann ist nur noch ein nichtlineares Gleichungssystem mit sieben Gleichungen und neun Unbekannten aufzulösen. Dies wurde teils durch Elimination, teils durch ein vierdimensionales Verfahren der „regula falsi“ erreicht. Die dazu nötigen umfangreichen numerischen Rechnungen wurden auf der PERM, der an der Technischen Hochschule München vorhandenen elektronischen Rechenmaschine, durchgeführt.

Im folgenden sind die Ergebnisse dieser Rechnungen aufgeführt. Für $l_m'' = -k''$ sind die Krümmungsradien der beiden Fokussierungskurven im Doppelfokussierungspunkt gleich. Dieser gemeinsame Krümmungsradius ist $r_E = r_R = (a_m + l_m'')/V^2$.

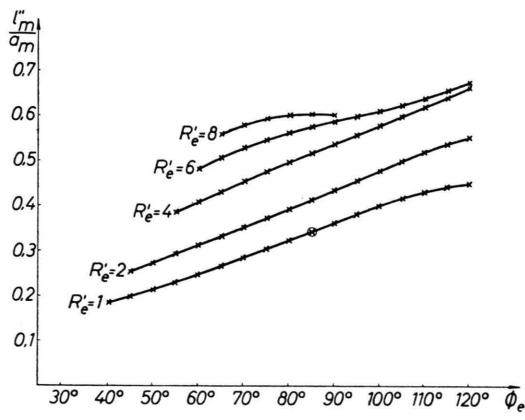


Abb. 1.

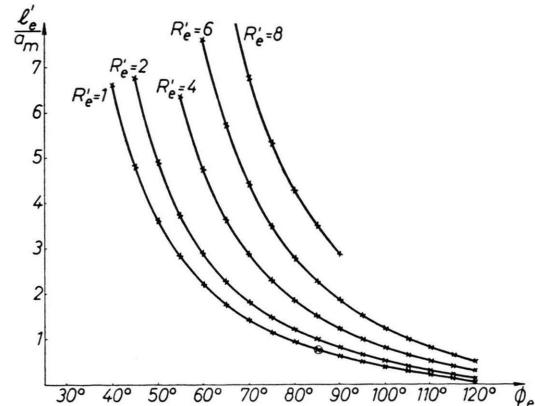


Abb. 2.

l_m''/a_m , l_e'/a_m , d/a_m , k'/a_m , a_e/a_m , c und die maximal erreichbare Auflösung $A = M/\Delta M$ sind als Funktionen von Φ_e in den Abb. 1—7 mit R'_e als Parameter graphisch dargestellt. Die auf vier bis sechs Stellen

¹ H. LIEBL u. H. EWALD, Z. Naturforschg. 14 a, 842 [1959].

² H. LIEBL, Optik 16, 19 [1959].

³ H. EWALD, H. LIEBL u. G. SAUERMANN, Z. Naturforschg. 14 a, 129 [1959].