

Commentationes

Bipolare Entwicklungen, Fouriertransformation und Molekulare Mehrzentren-Integrale

KLAUS RUEDENBERG*

Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

Eingegangen am 22. Februar 1967

Die bipolare Entwicklung einer Wechselwirkung, welche vom Abstand zweier Punkte abhängt, wird vermittelt der Fouriertransformation hergeleitet. Dies führt zu einer neuen Darstellung der radialen Entwicklungskoeffizienten, nämlich als Integrale über sphärische Besselfunktionen. Es wird gezeigt, daß diese Form der bipolaren Entwicklung zur Berechnung von Elektronenwechselwirkungsintegralen zwischen drei und vier Zentren geeignet erscheint, da im Gegensatz zu früheren Darstellungen die Zerlegung des Raumes in verschiedene Integralbereiche mit komplizierten Begrenzungen fortfällt. Die entwickelte Methode erlaubt auch, für nichtzentrosymmetrische Wechselwirkungen eine bipolare Entwicklung herzuleiten.

The bipolar expansion of an interaction potential between two points is derived through use of the Fourier transform. A new representation is found for the radial expansion coefficients, viz. in terms of integrals over spherical Bessel functions. This form of the bipolar expansion is shown to be particularly suited for the evaluation of electroninteraction integrals, since the space is not divided in various regions of integration with complicated boundaries. By this method it is also possible to derive a bipolar expansion for non-centrosymmetric interactions.

A l'aide de la transformation de Fourier nous obtenons le développement bipolaire d'un potentiel d'interaction dépendant de la distance de deux points. Les coefficients radiaux sont alors donnés par des intégrales sur des fonctions sphériques de Bessel, ce qui en constitue une représentation nouvelle. Cette forme du développement bipolaire est particulièrement bien adaptée au calcul des intégrales d'interaction électronique à 3 ou 4 centres, parce qu'il n'est plus nécessaire de décomposer l'espace d'intégration en plusieurs domaines aux limites complexes. Cette méthode permet également un développement bipolaire pour des interactions de symétrie inférieure.

Einleitung

Die Wechselwirkungen zwischen Elektronen, welche in der molekularen Quantenmechanik eine wesentliche Rolle spielen, sind bekanntlich Ursache mathematischer Komplikationen. Insbesondere bereiten die Energie-Integrale, welche sich über drei oder vier Atomorbitale vom Slaterschen Typ (STAO's) erstrecken, trotz mancher Fortschritte noch erhebliche Schwierigkeiten. Nun beruhen alle Methoden zur Berechnung solcher Integrale auf geeigneten Entwicklungen von r_{12}^{-1} i.e. des inversen Abstandes zweier Volumelemente, und für die Integrale, welche sich über drei und vier Zentren erstrecken, bietet die sogenannte *bipolare Entwicklung* einen möglichen Ausgangspunkt. Diese Entwicklung wird

* Ständige Adresse: Iowa State University, Ames, Iowa, 50010, USA.

in der vorliegenden Untersuchung in neuartiger Weise diskutiert und eine Formulierung gefunden, welche zur Integralberechnung aussichtsreicher erscheint.

Ein spezieller Fall der bipolaren Entwicklung wurde zuerst von CARLSON und RUSHEROKE betrachtet [1]. Der allgemeine Fall wurde später von BUEHLER und HIRSCHFELDER behandelt, welche allerdings die Entwicklungskoeffizienten nur von Term zu Term in numerischer Form angeben konnten [2]. Die allgemeine mathematische Natur der Funktionen, welche die Entwicklungskoeffizienten darstellen, wurde erst kürzlich in zwei schönen Arbeiten von SACK klargestellt [3, 4].

Im folgenden leiten wir die bipolare Entwicklung mit Hilfe der Fourier-Transformation her. Dieser Weg ist wesentlich einfacher und durchsichtiger als die früheren Ableitungen und erlaubt auch, den Fall des nichtzentrosymmetrischen Wechselwirkungspotentials ohne Umstände zu erledigen. Ferner gelangt man so zu einer anderen Darstellung der Entwicklungskoeffizienten, welche in gewissem Sinne flexibler ist und für die vieldimensionale Integration deshalb geeigneter erscheint, weil die Aufteilung des Raumes in mehrere Integrationsbereiche mit komplizierten Grenzen und verschiedenen Integranden fortfällt. Naturgemäß bezieht sich diese Art der Ableitung auf solche Wechselwirkungspotentiale, für welche Fouriersche Integraldarstellungen existieren.

1. Allgemeine zentrosymmetrische Wechselwirkung

Es sei $f(r_{12})$ eine Funktion des Abstandes $r_{12} = |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|$, welche eine Wechselwirkung zwischen den Punkten \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 bedeutet. Sie werde durch das Fourierintegral

$$f(r_{12}) = (2\pi)^{-3/2} \int d\mathbf{k} \phi(k) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)} \quad (1)$$

dargestellt, in welchem

$$\mathbf{k} = \{k_1, k_2, k_3\}, \quad d\mathbf{k} = dk_1 dk_2 dk_3, \quad k = (k_1^2 + k_2^2 + k_3^2)^{1/2}$$

bedeuten und $\phi(k)$ nur von k abhängt. Wir führen nun zwei willkürliche Zentren \mathbf{x}_A und \mathbf{x}_B ein und definieren die Abstände

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_A, \quad \mathbf{r}_2 = -(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_B), \quad \mathbf{r}_3 = \mathbf{x}_A - \mathbf{x}_B. \quad (2)$$

Dann läßt sich die Integraldarstellung (1) in der Form

$$f(r_{12}) = (2\pi)^{-3/2} \int d\mathbf{k} \phi(k) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_3} \quad (3)$$

schreiben. In dieser Gleichung substituieren wir nun die Entwicklung für ebene Wellen in Kugelwellen, nämlich

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) Y_{lm}(\theta\varphi) Y_{lm}^*(\theta'\varphi'), \quad (4)$$

wo die Y_{lm} Kugelfunktionen sind und $j_l(x)$ die *sphärischen Besselfunktionen*, welche mit den regulären Besselfunktionen erster Art, $J_\nu(x)$, durch die Identitäten

$$j_l(x) = (\pi/2x)^{1/2} J_{l+1/2}(x) \quad (5)$$

zusammenhängen. In Gl. (4) sind für \mathbf{k} und \mathbf{r} Kugelkoordinaten eingeführt gemäß:

$$\mathbf{r} = r\{\cos\varphi \sin\theta, \sin\varphi \sin\theta, \cos\theta\} \quad (6)$$

$$\mathbf{k} = k\{\cos\varphi' \sin\theta', \sin\varphi' \sin\theta', \cos\theta'\}. \quad (6.1)$$

Dreimalige Substitution von Gl. (4) in Gl. (3) ergibt die bipolare Entwicklung

$$f(r_{12}) = \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{m}} C(\mathbf{l}, \mathbf{m}) R(\mathbf{l}) Y(\mathbf{l}, \mathbf{m}), \tag{7}$$

wo

$$\mathbf{l} = \{l_1 \ l_2 \ l_3\}, \quad \mathbf{m} = \{m_1 \ m_2 \ m_3\}, \tag{8}$$

und

$$\sum_{\mathbf{l}, \mathbf{m}} = \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \sum_{l_2=0}^{\infty} \sum_{m_2=-l_2}^{l_2} \sum_{l_3=0}^{\infty} \sum_{m_3=-l_3}^{l_3} \tag{8.1}$$

bedeuten. Die Faktoren C , R und Y sind folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} C(\mathbf{l}, \mathbf{m}) &= 2\pi^2 \int \int d\theta' \sin \theta' d\varphi' Y_{l_1 m_1}^*(\theta', \varphi') Y_{l_2 m_2}^*(\theta', \varphi') Y_{l_3 m_3}^*(\theta', \varphi') \\ &= \pi^{3/2} [(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2l_3 + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{9}$$

$$Y(\mathbf{l}, \mathbf{m}) = Y_{l_1 m_1}(\theta_1 \varphi_1) Y_{l_2 m_2}(\theta_2 \varphi_2) Y_{l_3 m_3}(\theta_3 \varphi_3), \tag{10}$$

$$R(\mathbf{l}) = 16(2\pi)^{-1/2} i^{l_1 + l_2 + l_3} \int_0^{\infty} dk k^2 \phi(k) j_{l_1}(kr_1) j_{l_2}(kr_2) j_{l_3}(kr_3). \tag{11}$$

In Gl. (9) stellen $\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ die Wignerschen $3j$ -Koeffizienten dar. Die $C(\mathbf{l}, \mathbf{m})$ sind nur dann von Null verschieden, wenn die folgenden drei Bedingungen alle erfüllt sind:

$$l_1 + l_2 + l_3 = \text{gerade}, \quad m_1 + m_2 + m_3 = 0, \quad l_i \leq l_j + l_k. \tag{12}$$

Die durch die Gl. (7) bis (11) gegebene Form der bipolaren Entwicklung unterscheidet sich von der durch SACK auf anderem Wege abgeleiteten durch den Ausdruck (11) für die Radialfunktion $R(\mathbf{l})$. Um die Beziehung zu Sack's Formulierung herzustellen, bemerken wir, daß die sphärischen Besselfunktionen von Gl. (5) den folgenden Identitäten genügen

$$e^{ixt} = \sum_{i=0}^{\infty} (2l + 1) i^l j_l(x) P_l(t), \tag{13}$$

$$i^l j_l(x) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dt P_l(t) e^{ixt}. \tag{13.1}$$

Durch dreifaches Einsetzen der Integraldarstellung (13.1) in der Definition (11) erhält man für $R(\mathbf{l})$ den Ausdruck

$$R(\mathbf{l}) = \int_{-1}^1 dt_1 \int_{-1}^1 dt_2 \int_{-1}^1 dt_3 P_{l_1}(t_1) P_{l_2}(t_2) P_{l_3}(t_3) g(r_1 t_1 + r_2 t_2 + r_3 t_3) \tag{14}$$

mit

$$g(u) = 2(2\pi)^{-1/2} \int_0^{\infty} dk k^2 \phi(k) e^{iku}. \tag{15}$$

Wenn man in Gl. (13) die Substitutionen $t_1 \rightarrow (-t_1)$, $t_2 \rightarrow (-t_2)$, $t_3 \rightarrow (-t_3)$ vornimmt, findet man, daß $g(u)$ auch durch $g(-u)$ ersetzt werden kann, da wegen des

Verschwindens der Koeffizienten $C(\mathbf{l}m)$ die Summe $l_1 + l_2 + l_3$ stets gerade ist. Folglich kann man in Gl. (14) anstelle von $g(u)$ auch

$$G(u) = \frac{1}{2}\{g(u) + g(-u)\} = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dk k^2 \phi(k) e^{iku} \quad (16)$$

$$G(u) = (d/du) \{(2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dk (-ik) \phi(k) e^{iku}\} \quad (16.1)$$

benutzen, da $\phi(-k) = \phi(k)$ ist, wie aus den Gl. (29), (30) erhellt.

Andererseits kann die Fourierdarstellung (1) folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned} f(r) &= (2\pi)^{-3/2} \int d\mathbf{k} \phi(k) e^{i\mathbf{k}r} \\ &= (2\pi)^{-3/2} \int_0^{\infty} dk k^2 \phi(k) \int \int d\theta' \sin \theta d\varphi' e^{i\mathbf{k}r \cos \theta'} \\ &= (2\pi)^{-1/2} \int_0^{\infty} dk k^2 \phi(k) \int_{-1}^1 dt e^{ikr t} \\ &= (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dk (-ik/r) \phi(k) e^{ikr} \\ rf(r) &= (-i) (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dk k \phi(k) e^{ikr}. \end{aligned} \quad (17)$$

Diese Gleichung gilt für $r > 0$. Im Falle $r < 0$ folgt aus Gl. (17)

$$rf(-r) = (-i) (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dk k \phi(k) e^{ikr}. \quad (17.1)$$

Man findet daher

$$G(u) = (d/du) \{uf(|u|)\} \quad (18)$$

für $u \geq 0$, und damit ist die Beziehung zu Sacks Ergebnissen [4] hergestellt.

2. Coulombsche Wechselwirkung und Mehrzentren-Integrale

Die Funktion

$$f(r) = r^{n-1} e^{-\mu r} \quad (n \geq 0) \quad (19)$$

hat die Fouriertransformierte

$$\phi(k) = (2\pi)^{1/2} (-\partial/\partial\mu)^n (k^2 + \mu^2)^{-1}. \quad (20)$$

Für imaginäres μ beschreibt $f(r)$ eine verallgemeinerte Kugelwelle, für positives μ beschreibt $f(r)$ ein anziehendes Potential. Für $n = 0$, $\mu = 0$ ergibt sich das Coulombpotential, und für dieses existiert demnach eine bipolare Entwicklung mit der sich aus Gl. (11) ergebenden Radialfunktion

$$R(\mathbf{l}) = (16/\pi) i^{l_1+l_2+l_3} \int_0^{\infty} dk j_{l_1}(kr_1) j_{l_2}(kr_2) j_{l_3}(kr_3). \quad (21)$$

Der Zusammenhang mit Sacks Ergebnissen kann auf zweierlei Weise hergestellt werden. Substitution von $\phi(k)$ in Gl. (16) ergibt für $G(u)$ die Dirac delta-funktion

$$G(u) = \pi^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{iku} = 2\delta(u), \tag{22}$$

in Übereinstimmung mit Sacks zweiter Arbeit [4]. Andererseits ist bekannt, daß das Integral (21) proportional der Appelfunktion F_4 ist [5], durch welche $R(\mathbf{l})$ in der ersten Sackschen Arbeit dargestellt wurde [3]. Mit Hilfe von (22) ergibt sich aus Gleichung (14) auch die Darstellung

$$R(\mathbf{l}) = (2/r_1 r_2 r_3) \int_{-\infty}^{+\infty} ds_1 \int_{-\infty}^{+\infty} ds_2 p_{l_1}(s_1/r_1) p_{l_2}(s_2/r_2) p_{l_3}(-s_1 - s_2/r_3)$$

wobei

$$p_l(x) = p_l(x), \text{ für } |x| < 1, \\ = 0, \text{ für } |x| > 1.$$

Die Integraldarstellung (21) erscheint zur Berechnung von Multizentrenintegralen geeignet, und zwar vor allem deshalb, weil alle bisherigen Methoden in den vier Gebieten

$$S_0: |r_1 - r_2| \leq r_3 \leq r_1 + r_2 \\ S_1: r_1 \geq r_2 + r_3 \\ S_2: r_2 \geq r_3 + r_1 \\ S_3: r_3 \geq r_1 + r_2$$

zu *wesentlich verschiedenen funktionellen Formen von $R(\mathbf{l})$* geführt haben, wodurch die sechsdimensionale Integration sehr verwickelt wird.

Benutzt man hingegen die Darstellung (21) zur Berechnung des Integrals

$$J = \int dV_1 \int dV_2 \omega'(1) \omega''(2)/r_{12} \tag{23}$$

so erhält man

$$J = \sum_{\mathbf{l}\mathbf{m}} C(\mathbf{l}\mathbf{m}) Y_{l_3 m_3}(\theta_3 \varphi_3) F\mathbf{l}\mathbf{m}(r_3) \tag{24}$$

wobei

$$F\mathbf{l}\mathbf{m}(r_3) = (16/\pi) i^{l_1+l_2+l_3} \int_0^\infty dk F'_{l_1 m_1}(k) F''_{l_2 m_2}(k) j_{l_3}(kr_3) \tag{25}$$

und

$$F'_{l_1 m_1}(k) = \int \int dV_1 Y_{l_1 m_1}(\theta_1 \varphi_1) j_{l_1}(kr_1) \omega'(r_1), \tag{26}$$

$$F''_{l_2 m_2}(k) = \int \int dV_2 Y_{l_2 m_2}(\theta_2 \varphi_2) j_{l_2}(kr_2) \omega''(r_2). \tag{26.1}$$

sind. Komplizierte Begrenzungen von Integrationsbereichen treten nicht auf. Im Fall eines Vierzentrenintegrals wäre

$$\omega' = \chi_A \chi_C, \tag{27}$$

$$\omega'' = \chi_B \chi_D, \tag{27.1}$$

wobei $\chi_A, \chi_B, \chi_C, \chi_D$ Atomorbitale sind. Zweckmäßig wird man dann die in Gl. (2) eingeführten Zentren etwa mit den Atomzentren von χ_A und χ_B identifizieren.

Die Auswertung der Integrale (25) und (26) bereitet selbstverständlich immer noch gewisse Schwierigkeiten, aber Fortschritte auf dem Gebiet solcher Fourierquadraturen sind in letzter Zeit von verschiedenen Autoren erzielt worden [6, 7, 8, 9, 10].

3. Nichtzentrosymmetrische Wechselwirkungen

In seiner zweiten Arbeit [4] wirft SACK das weitere Problem auf, eine bipolare Entwicklung für Wechselwirkungspotentiale von der Form $f(r_{12}) Y_{lm}(\theta_{12}, \varphi_{12})$ zu finden, ohne indessen zur allgemeinsten Lösung zu gelangen. Vermittelt der Fouriertransformation kommt man auch hier recht einfach zum Ziele, und die Lösung ist nicht wesentlich komplizierter als im zentrosymmetrischen Fall.

Die Fourierdarstellung des Wechselwirkungspotentials wird jetzt

$$f(r_{12}) Y_{LM}(\theta_{12}, \varphi_{12}) = (2\pi)^{-3/2} \int d\mathbf{k} \phi(k) Y_{LM}(\theta' \varphi') e^{i\mathbf{k}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)}, \quad (28)$$

wobei $f(r)$ und $\phi(k)$ durch die Hankeltransformation in Beziehung stehen. Setzt man nämlich

$$rf(r) = g(r), \quad i^L k \phi(k) = \psi(k), \quad (29)$$

dann gilt

$$\psi(k) = (2/\pi)^{1/2} \int_0^\infty dr (kr) j_L(kr) g(r) \quad (30)$$

$$g(r) = (2/\pi)^{1/2} \int_0^\infty dk (kr) j_L(kr) \psi(k). \quad (30.1)$$

Die in Abschnitt 1 durchgeführte Ableitung läßt sich hier in gleicher Weise wiederholen, und man erhält auch das gleiche Resultat, mit der einzigen Ausnahme, daß jetzt die Konstante $C(\mathbf{l}\mathbf{m})$ nicht mehr durch Gl. (9) bestimmt, sondern durch die allgemeinere Definition

$$\begin{aligned} C_{LM}(\mathbf{l}\mathbf{m}) &= 2\pi^2 \int \int d\theta' \sin \theta' d\varphi' Y_{LM}(\theta' \varphi') Y_{l_1 m_1}^*(\theta' \varphi') Y_{l_2 m_2}^*(\theta' \varphi') Y_{l_3 m_3}^*(\theta' \varphi') \\ &= \frac{1}{2} \pi (-1)^{m_1} \sum_{\lambda} (2\lambda + 1) [(2L + 1) (2l_1 + 1) (2l_2 + 1) (2l_3 + 1)]^{1/2} \times \\ &\quad \times \begin{pmatrix} L & l_1 & \lambda \\ M & m_1 & \mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & l_2 & l_3 \\ \mu & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & l_1 & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (31)$$

wobei

$$M = m_1 + m_2 + m_3, \quad \mu = m_2 + m_3 \quad (31.1)$$

ist.

Aus Gl. (11) können auch hier die Gl. (14), (15) abgeleitet werden. Allerdings ist zu beachten, daß jetzt die Koeffizienten von Gl. (31) *dann* verschwinden, wenn die Parität von $(l_1 + l_2 + l_3)$ ungleich der Parität von L ist, so daß anstelle von Gl. (16) nun die folgende gilt:

$$\begin{aligned} G(u) &= \frac{1}{2} [g(u) + (-1)^L g(-u)] \\ &= (2\pi)^{-1/2} \int_0^\infty dk k^2 \phi(k) \{ e^{iku} + (-1)^L e^{-iku} \}. \end{aligned} \quad (32)$$

Durch Einsetzen der Gl. (29, 30) und Berücksichtigung von

$$j_L(-x) = (-1)^L j_L(x)$$

erhält man daraus

$$G(u) = [(-i)^L/\pi] \int_0^\infty dr r^2 f(r) \int_{-\infty}^{+\infty} dk k^2 j_L(kr) e^{ik u} . \tag{33}$$

An dieser Stelle kann die Äquivalenz mit Sacks Resultaten wieder geprüft werden. Aus Gl. (33) folgt nämlich vermöge Gl. (13.1)

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 du G(tu) P_L(u) &= \int_0^\infty dr(r/t) f(r) (2/\pi) \int_{-\infty}^\infty dk(k^2 r t) j_L(kr) j_L(kt) \\ &= \int_0^\infty dr(r/t) f(r) \delta(t-r) \\ \int_{-1}^1 du G(tu) P_L(u) &= f(t) \end{aligned} \tag{34}$$

in Übereinstimmung mit Sacks zweiter Arbeit [4]. Da andererseits

$$\int_{-\infty}^\infty dk j_L(k) e^{ikx} = \pi i^L P_L(x) h(x) \tag{35}$$

mit

$$\begin{aligned} h(x) &= 1 \text{ wenn } |x| < 1 \\ &= 0 \text{ wenn } |x| > 1 \end{aligned} \tag{35.1}$$

gilt, findet man für $G(u)$ auch die Darstellung

$$G(u) = -(d/du)^2 \int_0^\infty dr r f(r) P_L(u/r) h(u/r) . \tag{36}$$

Zur Auswertung ist zu bemerken, daß sich

$$\begin{aligned} -(d/du)^2 \{P_L(u/r) h(u/r)\} &= (d/du) \{(-1)^{L+1} \delta(u+r) + \delta(u-r)\} + \\ &+ [L(L+1)/2r] \{(-1)^L \delta(u+r) + \delta(u-r)\} - \\ &- r^{-2} P_L''(u/r) h(u/r) \end{aligned} \tag{37}$$

ergibt, wodurch man für $G(u)$ die weitere Darstellung

$$\begin{aligned} G(u) &= \sigma^L \{(d/du) [u f(v)] + \frac{1}{2} L(L+1) f(v) + \int_0^1 dx x^{-1} f(v/x) P_L''(x)\} \\ \sigma &= \text{Vorzeichen von } u, \quad v = |u| \end{aligned} \tag{38}$$

erhält. Für $L = 0$ ergibt sich wieder die frühere Gl. (18). Für $L = 1$ läßt sich das Resultat auch in der Form schreiben

$$G(u) = u^{-1} (d/dv) \{v^2 f(v)\} , \tag{39}$$

ähnlich der von SACK [4] für diesen speziellen Fall angegebenen.

Den Herren Professoren ROBERT SACK, BILLE C. CARLSON und RUSSEL BONHAM möchte ich für anregende Gespräche freundlichst danken.

Der Eidgenössischen Technischen Hochschule, insbesondere den Herrn Professoren H. H. GÜNTHARD und E. HEILBRONNER danke ich wärmstens für die Einladung nach Zürich und für die Gastfreundschaft während meines Aufenthaltes am physikalisch-chemischen Institut der ETH. Ferner danke ich der John Simon Guggenheim Foundation für ein Stipendium.

Literatur

1. CARLSON, B. C., and G. S. RUSHBROOKE: Proc. Cambridge Phil. Soc. **46**, 215 (1950).
2. BUEHLER, R. J., and J. O. HIRSCHFELDER: Physic. Rev. **83**, 628 (1951); **85**, 149 (1952).
3. SACK, R. A.: J. math. Physics **5**, 260 (1964).
4. — Technical Report of 16 September 1966, Theoretical Chemistry Institute, The University of Wisconsin.
5. Bateman Manuscript Project, Tables of integral transforms, ed. by ERDELYI, A., Vol. II, p. 351. McGraw Hill 1953.
6. BONHAM, R. A.: J. chem. Physics **40**, 3083 (1964); J. physic. Soc. Japan **20**, 2260 (1965); J. mol. Spectroscopy **15**, 112 (1965), **20** 197 (1966).
7. HARRIS, F. S.: J. chem. Physics (Im Druck).
8. GELLER, M.: J. chem. Physics **39**, 84 (1963); **39**, 853 (1963); **40**, 2309 (1964); **41**, 4006 (1964).
9. PROSSER, F. P., and C. H. BLANCHARD: J. chem. Physics **36**, 1112 (1962).
10. NOZAWA, R.: J. math. Physics **7**, 1841 (1966).

Prof. KLAUS RUEDENBERG
Department of Chemistry,
Department of Physics and
Institute for Atomic Research
Iowa State University
Ames, Iowa 50010 USA