

Modellrechnungen zu einer metallischen Modifikation des Wasserstoffs*

Hans Müller

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR

Eingegangen 17. April/10. August 1973

Model Calculations on a Metallic Modification of Hydrogen

In this paper, those pressure induced phase transitions are studied which lead to a collapse of the chemical bond in the H_2 molecule ($p = 12.75$ Mbar) and to a breakdown of the electronic structure in the H atom ($p = 6.21$ Mbar). In this region of pressure the transition to a metallic modification of hydrogen is expected. The calculations are based on a simple cell model.

Key words: Phase transition, pressure induced – Hydrogen, metallic modification – H_2 molecule, cell model of – Electronic structure, breakdown of

1. Einleitung

In den beiden letzten Jahrzehnten hat sich die Forschung intensiver mit dem Verhalten der Materie unter extremen Bedingungen befaßt [3, 8].

Während Drücke von 1 ... 10 kbar aufgrund einer Verdichtung gegen zwischenmolekulare Kräfte vor allem Viskosität, Diffusion und Kristallisation beeinflussen, erzeugen Drücke von 10 ... 100 kbar Verformungen der Molekülstruktur gegen innermolekulare Kräfte, d. h. Verdrehung von Bindungen, Beeinflussung von Isomerengleichgewichten, Verschiebung der Elektronenstruktur und Erzeugung neuer Modifikationen im Festkörper [6].

Erst oberhalb von 100 kbar treten durch Übereinanderverschieben von Energiebändern neue Leitungseffekte auf und auch neue Phasenübergänge, die im Kollabieren von Elektronenhüllen und chemischen Bindungen bestehen. Mit diesem zuletzt genannten Druckbereich und den hier auftretenden – für normale chemische Verhältnisse etwas ungewöhnlichen – Phasenübergängen [1] beschäftigt sich die vorliegende Arbeit.

2. Wasserstoff unter hohem Druck

Das interessanteste Material für derartige Druckuntersuchungen ist aus verschiedenen Gründen der Wasserstoff. Einerseits ist er theoretisch leicht zugänglich und andererseits erwartet man für die druckinduzierte metallische Modifikation bei einer außerordentlich hohen Sprungtemperatur (100–200 °K) den Übergang

* Die grundlegenden Probleme dieser Arbeit wurden auf der „6. Arbeitstagung über Probleme der Quantenchemie“ (12.–17.2.1973) in Heiligendamm vorgetragen.

zur Supraleitung. Ein solches Material – bei normalem Druck stabilisiert – wäre ein Supermaterial für den Energietransport. Hypothesen zufolge soll Wasserstoff in dieser Form auf Jupiter und Saturn vorkommen. Andererseits hat man mit dieser metallischen Modifikation des Wasserstoffs die bekannte Diskontinuität in der Ausbreitung von seismischen Wellen, die in einer Tiefe von 2900 km innerhalb unserer Erde auftritt, dadurch erklärt, daß man den Erdkern aus solarer Materie aufgebaut denkt, die etwa 30% Wasserstoff enthält, wobei in der fraglichen Tiefe durch die dort herrschenden Druckverhältnisse gerade der Übergang in die metallische Modifikation stattfindet [12].

Im einzelnen werden folgende beiden Fragen näher untersucht:

a) Welcher Druck ist notwendig, um im Wasserstoffmolekül die chemische Bindung zu zerstören?

b) Welcher Druck ist notwendig, um im Wasserstoffatom die Elektronenhülle zu "zerdrücken"?

Beide genannten druckinduzierten Phasenübergänge werden in folgendem einheitlichen Modell beschrieben.

Bei einem hochkomprimierten Gas aus Atomen oder Molekülen wird offenbar das Teilchenvolumen jeder Partikel durch die Nachbarpartikel eingeengt. Wir wollen diese Einengung des Teilchenvolumens durch eine entsprechende Bedingung auf der Oberfläche jenes Volumens beschreiben. Hier bietet sich an, das Teilchen in einen kugelförmigen Potentialtopf vom Radius r_0 zu setzen (wobei r_0 durch den herrschenden Druck bestimmt wird), so daß an der Stelle $r=r_0$ ein unendlich hoher und steiler Potentialwall vorliegt, der an dieser Stelle eine Knotenkugel der Wellenfunktion erzwingt. Diese neue künstliche Randbedingung (KRB), unter deren Berücksichtigung die Schrödingergleichung zu lösen ist

$$H\Psi = E\Psi; \quad \Psi(r, \vartheta, \varphi)|_{r=r_0} = R(r)|_{r=r_0} \cdot Y(\vartheta, \varphi) = 0 \quad (1)$$

beeinflusst nur den r -abhängigen Teil R der Wellenfunktion Ψ . Im Fall von molekularem Wasserstoff handelt es sich hier um das Problem eines „eingesperrten anharmonischen Oszillators“ [14, 15], zu dessen Beschreibung wir das Kratzerpotential [11] verwenden

$$V(\varrho) = -2D_e \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{2\varrho^2} \right); \quad \varrho = \frac{r}{r_e} \quad (2)$$

wobei für die Dissoziationsenergie D_e und den Gleichgewichtsabstand r_e die entsprechenden experimentellen Daten benutzt werden ($D_e = 4,74$ eV; $r_e = 0,74$ Å). Im Falle von atomarem Wasserstoff liegt das bekannte Problem des „eingesperrten H-Atoms“ vor [17, 4], das erst kürzlich wieder eine interessante Anwendung auf die Spin-Bahn-Wechselwirkung räumlich beschränkter Elektronensysteme erfahren hat [7].

2.1. Hochkomprimierter molekularer Wasserstoff

Die Behandlung des Randwertproblems (1)/(2) („eingesperrter Kratzer-Oszillator“) ist mathematisch reizvoll, im wesentlichen analytisch möglich und deswegen z. T. auch recht diffizil [14, 15].

Die Schrödingergleichung liefert zunächst für den allein interessierenden Radialteil R im Fall $r_0 = \infty$ (wo die künstliche mit der natürlichen Randbedingung identisch wird)

$$R(\varrho) = \varrho^{\kappa-1} e^{-\beta\varrho} \cdot F\left(\kappa - \frac{\gamma^2}{\beta}, 2\kappa; 2\beta\varrho\right) \quad (3)$$

$$\beta^2 = \mp \frac{2\mu r_e^2}{\hbar^2} E; \quad \mu \sim \text{reduzierte Oszillator-Masse}$$

$$\gamma^2 = \frac{2\mu r_e^2}{\hbar^2} D_e$$

$$\kappa = \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + (j + \frac{1}{2})^2}; \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

in dem die konfluente hypergeometrische Funktion $F(a, c; \xi)$ unter Befriedigung der natürlichen Randbedingung

$$-\left(\kappa - \frac{\gamma^2}{\beta}\right) = v = 0, 1, 2, \dots$$

in die verallgemeinerten zugeordneten Laguerreschen Polynome $Q_v^j(\varrho)$ übergeht

$$F(-v, 2\kappa; 2\beta\varrho) = Q_v^j(\varrho); \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (4a)$$

und damit zu der einfachen Quantisierung

$$E_{v,j} = - \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} \cdot \frac{\gamma^4}{(v + \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + (j + \frac{1}{2})^2})^2} \quad (4b)$$

führt. Dagegen läßt sich die KRB für endliche r_0 -Werte

$$F(-n, 2\kappa; 2\beta\varrho_0) = 0; \quad \varrho_0 = \frac{r_0}{r_e} \quad (5)$$

offenbar nur bei kontinuierlich variablen und gegebenenfalls komplexen n erfüllen. Die zugehörigen Eigenwerte folgen für diese speziellen n aus Gl. (4). Der r -abhängige Anteil der Eigenfunktionen des „eingesperrten Kratzer-Oszillators“ ist also – bis auf die Vorfaktoren in (3) – im allgemeinen aufgebaut aus konfluenten, nicht abbrechenden hypergeometrischen Reihen, die parameternmäßig von r_0 abhängen.

Bei Verkleinerung von r_0 treten an unendlich vielen diskreten Stellen $r_{0,n}$ abermals bestimmte Polynomlösungen vom Typ (4a) auf, zu denen spezielle Eigenwerte der Form (4b) gehören. Häufungspunkt ($n \rightarrow \infty$) dieser diskreten Stellen ist derjenige r_0 -Wert ($r_{0,\infty} = r_0^{\text{krit}}$), für den $E_{v,j}(r_0)$ verschwindet. Für diesen r_0 -Wert und dessen Umgebung lassen sich die Eigenfunktionen durch Besselfunktionen $J_p(x)$ darstellen, da der $\lim_{n \rightarrow \infty}$, der sich im wesentlichen auf die konfluente hypergeometrische Funktion $F(-n, 2\kappa; 2\beta r_0)$ bezieht, eine abermalige Konfluenz bedeutet, wobei bekanntlich eine Besselfunktion entsteht [2].

Insgesamt erhält man folgende Entwicklung

$$F(-n, 2\kappa; 2\beta r_0) = \sum_{l=0}^{\infty} \Phi_l(\sigma) \varepsilon^l; \quad \begin{cases} \sigma = 2\beta r_0(\kappa + n) \\ \varepsilon = (\kappa + n)^{-1} \end{cases} \quad (6)$$

$$\Phi_0(z) = (2\kappa - 1)! \left(\frac{2}{z}\right)^{2\kappa-1} \cdot J_{2\kappa-1}(z)$$

$$\Phi_1(z) = (2\kappa - 1)! \frac{\sigma}{2} \left(\frac{2}{z}\right)^{2\kappa-1} \cdot J_{2\kappa-1}(z)$$

$$\Phi_2(z) = \frac{(2\kappa - 1)!}{4!} \left[(3\sigma^2 + 2\kappa\sigma) \left(\frac{2}{z}\right)^{2\kappa-1} \cdot J_{2\kappa-1}(z) - 2\sigma \left(\frac{2}{z}\right)^{2\kappa-2} J_{2\kappa-2}(z) + 4\kappa(\kappa - 1) \sigma \left(\frac{2}{z}\right)^{2\kappa} \cdot J_{2\kappa}(z) \right]$$

$$\sigma = \left(\frac{z}{2}\right)^2.$$

Die Befriedigung der künstlichen Randbedingungen in (6) liefert σ als Funktion von ε bzw. stellt den Zusammenhang zwischen r_0 und $E_{v,j}$ her

$$(r_0)_{v,j} = \frac{\alpha_{2\kappa-1,v+1}^2}{8\gamma^2} - \frac{\alpha_{2\kappa-1,v+1}^2}{384\gamma^6} [\alpha_{2\kappa-1,v+1}^2 + 8\kappa(\kappa - 1)] \cdot E_{v,j} \quad (7)$$

$\alpha_{p,q} \sim q$ -te Nullstelle der Besselfunktion $J_p(x)$, $E_{v,j}$ in Einheiten von $\frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2}$, r_0 in Einheiten von r_e .

Mit (7) sind nicht nur die Schnittpunkte der Energiekurven mit der Abszisse bestimmt (vgl. Fig. 1), d. h. die zum Grenzfall $E_{v,j} = 0$, $n = \infty$ gehörenden $(r_0)_{v,j}$ -Werte

$$(r_0)_{v,j;n=\infty} = \frac{1}{8\gamma^2} \cdot \alpha_{2\kappa-1,v+1}^2, \quad (8)$$

sondern auch in diesen Punkten die Tangenten

$$\left(\frac{dE_{v,j}}{dr_0}\right)_{n=\infty} = - \frac{384\gamma^6}{\alpha_{2\kappa-1,v+1}^2 [\alpha_{2\kappa-1,v+1}^2 + 8\kappa(\kappa - 1)]}. \quad (9)$$

Berücksichtigt man in der Entwicklung (6) höhere als quadratische Glieder, so erhält man auch Schmiegungsparabeln höherer Ordnung.

Schließlich konvergieren die Lösungen des eingespernten Kratzer-Oszillators für $r_0 \rightarrow 0$ (d. h. $E > 0$, also $(n + \kappa) \rightarrow$ imaginär) gegen jene des Kugelpotentialtopfes, d. h. lassen sich abermals durch Besselfunktionen darstellen:

$$R(r) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{r}} J_{\kappa-\frac{1}{2}} \left(\frac{\alpha_{\kappa-\frac{1}{2},v}}{r_0} \cdot r \right) \quad v = 1, 2, \dots$$

$$E_{v,j} \rightarrow \frac{\alpha_{\kappa-\frac{1}{2},v}^2}{r_0^2} \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

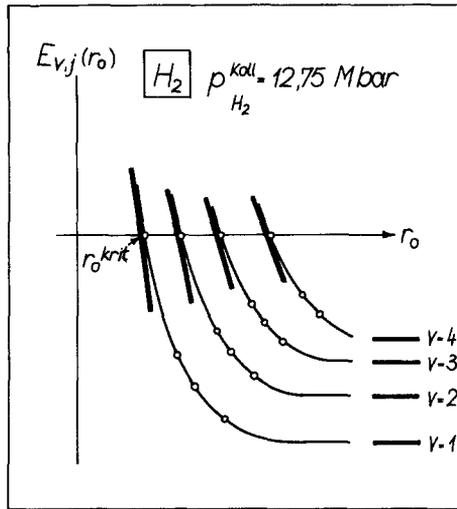


Fig. 1. Die Abhängigkeit der tiefsten Eigenwerte $E_{v,j}$ vom Zellenradius r_0 für das H_2 -Molekül

Ziel der Lösung des Randwertproblems für unsere Belange ist die Angabe der Eigenwerte $E_{v,j}$ in Abhängigkeit von r_0 . Die Fig. 1 zeigt als Beispiel den im Ergebnis obiger Rechnungen erhaltenen Verlauf der vier tiefsten schwingungsangeregten Zustände $E_{v,j}$ ($j=0, v=0, 1, 2, 3$) des eingesperrten Kratzer-Oszillators als Funktion von r_0 . Dabei wurden die obigen Berechnungen für große r_0 durch ein Näherungsverfahren in der Kummerschen Funktion $F(a, c; \xi)$ [13] und für kleine r_0 durch eine Störungsrechnung ergänzt. Eine ausführliche Behandlung der Lösung des hier skizzierten Randwertproblems wurde an anderer Stelle gegeben [15].

Mit der Abhängigkeit $E_{v,j} = E_{v,j}(r_0)$ ist gleichzeitig die Abhängigkeit der Energie vom Volumen v bekannt, so daß man den die jeweilige Kompression erzeugenden Druck p bei $T=0^\circ K$ nach der thermodynamischen Relation

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_T \text{ bestimmen kann}$$

$$p_{v,j} = - \frac{1}{4\pi r_0^2} \left(\frac{dE_{v,j}}{dr_0} \right). \quad (10)$$

Aus Fig. 1 erkennt man, daß steigende Kompression zu einer generellen Energiezunahme führt und daß die den eingezeichneten Tangenten entsprechenden Drücke $p_{v,j}(r_0^{\text{krit}})$ eine besondere Bedeutung besitzen, da sie gerade zur Dissoziation des H_2 -Moleküls aus dem betreffenden Zustand (v, j) führen. Die druckinduzierte Dissoziation aus dem Grundzustand, also der erste der beiden oben erwähnten Phasenübergänge, der dem Kollaps der chemischen Bindung entspricht, wird durch den Kompressionsdruck

$$p_{H_2}^{\text{Koll}} \equiv p_{0,0} = \frac{768\gamma^8}{\pi\alpha_{2\kappa-1,1}^4 [\alpha_{2\kappa-1,1}^2 + 8\kappa(\kappa-1)]}; \quad \begin{cases} \gamma^2 = 625 \\ \kappa = 25,5 \\ \alpha_{50,1} \approx 57,12 \text{ [10]} \end{cases} \quad (11)$$

erzeugt; unter Beachtung der Druckeinheit von 0,03 Mbar, die die in (7) benutzten Energie- und Längeneinheiten implizieren, folgt für $p_{0,0}$

$$p_{\text{H}_2}^{\text{Koll}} = 12,75 \text{ Mbar}$$

2.2. Hochkomprimierter atomarer Wasserstoff

Die analogen Rechnungen für hochkomprimierten atomaren Wasserstoff sind über die Untersuchungen am „eingesperrten H-Atom“ aus der Literatur [17, 4] hinreichend bekannt, so daß sie keiner weiteren Erörterung bedürfen. Unsere Rechnungen am molekularen Wasserstoff gestatten jedoch einen äußerst einfachen Zugang zu den entsprechenden Ergebnissen am H-Atom. Wir können mittels einer einfachen Limesbildung die am H_2 -Molekül gewonnenen Ergebnisse unmittelbar in jene des H-Atoms überführen.

Der einfache Grenzprozeß

$$\lim_{\substack{r_e \rightarrow 0 \\ D_e \rightarrow \infty \\ r_e D_e \rightarrow e^2/2}} \quad (12)$$

führt nämlich das Kratzerpotential (2) eines zweiatomigen Moleküls fixer Elektronenkonfiguration in das Coulombpotential des H-Atoms über (unter Beachtung einer trivialen Überführung der reduzierten Massen) [5]. Es läßt sich zeigen, daß dieser Limes auch den eingesperrten Kratzer-Oszillator in das eingesperrte H-Atom überführt, so daß man auf diese Weise die Ergebnisse von Sommerfeld/Welker [17] bzw. DeGroot/Seldam [4] ohne zusätzlichen Rechenaufwand reproduzieren kann.

Die Fig. 2 zeigt die durch Limesbildung erhaltenen Ergebnisse für das H-Atom. Durch den Einfluß der Kompression wird hier u.a. die l -Entartung aufgehoben, wobei die Zustände mit dem größten l jeweils am tiefsten liegen. Durch gewisse hierdurch bedingte Überschneidungen im Termschema deutet sich damit bereits an, daß hoher Druck in der Lage ist, das PSE „durcheinander“ zu bringen. In zunehmendem Maße erscheinen bei schweren Elementen g -Elektronen [9]; im konkreten Falle des Cs konnte ein anomaler Phasenübergang bei etwa 50 kbar dadurch erklärt werden, daß man in Wigner-Seitz-Berechnung ein Überkreuzen des $6s$ -Bandes mit dem $5d$ -Band gefunden hat [18].

Zur Beantwortung der zweiten weiter oben gestellten Frage benötigen wir lediglich einen kleinen Ausschnitt aus Fig. 2, nämlich denjenigen kritischen r_0 -Wert r_0^{krit} , bei dem die Vergrößerung der Energie des Elektrons im Grundzustand soweit vorangeschritten ist, daß seine kinetische Energie die Anziehung durch das Proton kompensiert, d. h. Druckionisation eintritt. Der hierzu notwendige Druck erzeugt den anderen in Rede stehenden Phasenübergang, der dem Kollaps der Elektronenhülle entspricht und dem System spätestens an dieser Stelle metallischen Charakter verleiht. Mit Hilfe des Grenzprozesses (12) erhält man – unter Beachtung von

$$\lim \gamma^2 = 0, \quad \lim \kappa = j + 1, \quad \lim \frac{r_e}{\gamma^2} = a_0 \sim \text{Bohrscher Radius}$$

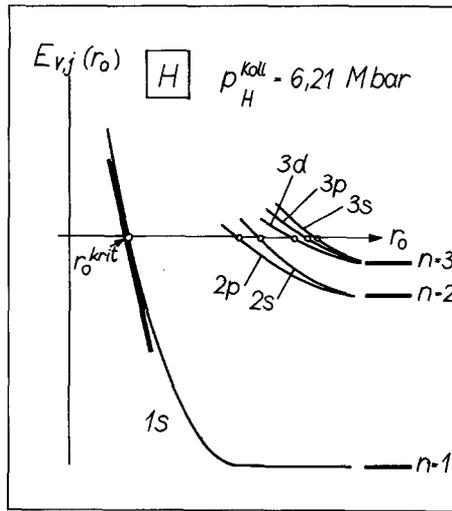


Fig. 2. Die Abhängigkeit der tiefsten Eigenwerte $E_{v,j}$ vom Zellenradius r_0 für das H-Atom

für die entscheidende Gleichung (7)

$$(r_0)_{v,j} = \frac{a_0}{8} \alpha_{2j+1,v+1}^2 - \frac{1}{384} \cdot \frac{2m_e}{\hbar^2} a_0^3 \alpha_{2j+1,v+1}^2 [\alpha_{2j+1,v+1}^2 + 8j(j+1)] E_{v,j} \quad (13)$$

$$1s \cong j=0, v=0$$

$$2s \cong j=0, v=1$$

$$2p \cong j=1, v=0 \text{ usw. [5].}$$

Damit sind auch die Gleichungen (8), (9) und (11) in das H-Atomproblem „übersetzt“ und wir erhalten

$$p_H^{Koll} \equiv p_{0,0} = \frac{3072}{\pi \alpha_{1,1}^8} \cdot \frac{\hbar^2}{m_e a_0} \text{ woraus sich mit } \alpha_{1,1} = 3,832 \quad (14)$$

$$p_H^{Koll} = 6,21 \text{ Mbar}$$

ergibt.

3. Bemerkungen zum benutzten Modell

Bei der Reduktion des Vielteilchenproblems auf ein Einteilchenproblem verfährt man z. B. bei Metallen so, daß man das repräsentative Teilchen in geeigneter Weise auf eine Zelle beschränkt. Im allgemeinen stellt man als RB das Verschwinden der Ableitung der Wellenfunktion an der Oberfläche einer kugelförmigen Zelle (Wigner-Seitz-Methode [20, 12]).

Das hier vorgestellte Modell dürfte das einfachste „Zellenmodell“ sein, das analytisch ausgearbeitet werden kann. Dieses einfache Modell hat die qualitativen Züge des Wigner-Seitz-Modells, ist jedoch nicht so realistisch. Indem man nämlich die Wellenfunktion zwingt, selbst an der Wand zu verschwinden, ist das

Elektron (H-Atom) bei einer gegebenen Dichte beträchtlich stärker beschränkt als in einem realen System. Das bedeutet, daß das Elektron durch Kompression mehr Nullpunktenergie erhält und folglich bereits bei einer niedrigeren Dichte nicht mehr in einem gebundenen Zustand bleiben wird. In einem gewissen Sinne repräsentiert dieses Modell also einen Grenzfall, indem es bei einer gegebenen Dichte den höchsten Druck liefert, den metallischer Wasserstoff haben kann. Alder [1] gibt eine kritische Einschätzung der nach den verschiedensten Modellen berechneten Drücke, die zwischen 0,5 [19] und 44 Mbar schwanken. Durch Kombination empirischer und theoretischer Befunde gelangt er zu folgender grober Abschätzung: Die chemische Bindung in H_2 kollabiert bei 18 Mbar, die Elektronenhülle im H-Atom bei 44 Mbar.

Daneben hat man zu beachten, daß der metallische Zustand bereits vor Erreichen der Druckionisation eintreten wird. Ebenso benötigt man hierzu nicht die Druckdissoziation der H_2 -Molekel, sondern nur eine bestimmte Auflockerung der Bindung.

Ein anderer qualitativ richtiger Zug des Modells besteht darin, daß Kompression die Elektronenzustände mit hohem Drehimpuls stabilisiert. Die analoge Diskussion des molekularen Modells – die hier keine Rolle gespielt hat – zeigt, daß die Druckabhängigkeit der Rotations-Schwingungsspektren qualitativ richtig beschrieben wird [16].

Schließlich muß bezüglich des Vergleichs der numerischen Werte von $p_{H_2}^{Koll}$ und p_H^{Koll} daran erinnert werden, daß nur die Elektronenbewegung im „richtigen“ Potential untersucht wurde, während die Diskussion der Kernschwingungen mit Hilfe des empirischen Kratzerpotentials stattfand; letzteres bot aber wegen der Verwandtschaft zum Kepler-Problem eine Reihe anderer Vorteile.

Alle die hier genannten Argumente sollte man beachten, wenn man die erzielten numerischen Ergebnisse kritisch einschätzen will.

Der interessanteste Aspekt an unserem Modell ist der Umstand, daß man die beiden hier diskutierten recht unterschiedlichen druckinduzierten Phasenübergänge durch eine Rechnung in einem einheitlichen Modell erfassen kann.

Literatur

1. Alder, B. J.: Progress in very high pressure research, (vgl. Ref. [3], S. 152, 1960
2. Bateman, H.: Higher transcendental functions, Vol. 1. New York-Toronto-London: McGraw-Hill Company Inc. 1953
3. Bundy, F. P., Hibbard, W. R., Jr., Strong, H. M.: Progress in very high pressure research: Proceedings of an International Conference held at Bolton Landing, New York, June 13.–14., 1960. John Wiley & Sons, Inc.
4. De Groot, S. R., ten Seldam, C. A.: Physica **12**, 669 (1946)
5. Dunken, H., Kadura, P.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **5**, 173 (1966)
6. Frank, E. U.: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **70**, 944 (1966)
7. Gliemann, G., Plath, P.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **27**, 153 (1972)
8. Bericht über die 65. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie e. V. vom 19.–24. Mai 1966 in Freudenstadt: Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **70**, Nr. 9/10 (1966)
9. Ismailow, S. W., Shulman, G. A.: Eksperim. Theoret. Fiz. (Pisma) **2**, 164 (1965); Sh. Tech. Fiz. **35**, 1889 (1965)
10. Jahnke-Emde: Tafeln höherer Funktionen. Leipzig: B. G. Teubner 1952

11. Kratzer, A.: Z. Physik **3**, 289 (1920); Erste wellenmechanische Behandlung bei Fues, E.: Ann. Phys. **80**, 367 (1926); **81**, 281 (1926)
12. Kronig, R., deBoer, J., Korringa, J.: Physica **12**, 245 (1946)
13. Michels, A., deBoer, J., Bijl, A.: Physica **4**, 981 (1937)
14. Müller, H.: Habilitationsschrift, Jena 1968
15. Müller, H.: Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Uni. Jena, Math. Naturwiss. Reihe (im Druck)
16. Müller, H.: In Vorbereitung
17. Sommerfeld, A., Welker, H.: Ann. Phys. **32**, 56 (1938)
18. Sternheimer, R.: Phys. Rev. **78**, 235 (1950)
19. Wigner, E., Huntington, H. B.: J. Chem. Phys. **3**, 764 (1935)
20. Wigner, E., Seitz, F.: Phys. Rev. **43**, 804 (1933)

Prof. Dr. H. Müller
Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena
DDR 69 Jena, Am Steiger 3, Haus 3
Deutsche Demokratische Republik