

Durch elementares, explizites Nachrechnen bestätigt man nunmehr die Gl. (3) und die im Anschluß daran genannten Feststellungen. In ebenfalls sehr elementarer Rechnung lassen sich auch die Diagonalterme der Matrix (18) aufsuchen; wir erhielten das in Gl. (4) angegebene Resultat.

Wir freuen uns, bei diesem Anlaß den Mitgliedern des Department of Physics und ihrem Chairman Professor Raymond T. Birge, für die Einladung an die University of California und die vielfältige Gastfreundschaft unseren herzlichen Dank sagen zu können.

Abschätzung für Zweizentrenintegrale

H. PREUSS

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Hamburg*

(Z. Naturforschg. 8a, 270—272 [1953]; eingegangen am 28. Februar 1953)

Die bei quantentheoretischen Rechnungen mit 1s-Funktionen¹ entstehenden Austauschintegrale werden unter Verwendung gewisser einfacherer Ionen- oder Coulomb-Integrale angenähert und nach unten und oben abgeschätzt. Das Verfahren ergibt befriedigende Ergebnisse.

Unter den bei der Untersuchung der chemischen Bindung auftretenden Zweizentrenintegralen erfordern die Austauschintegrale einen sehr beträchtlichen Rechenaufwand²; sie sind häufig überhaupt nicht mehr ausreichend numerisch angebar. Aus diesem Grunde wurde oft versucht, die Integrale abzuschätzen oder sie zumindestens anzunähern³.

Vor einiger Zeit gab Mulliken⁴ einige allgemeine Approximationen mit Hilfe von Coulomb- und Überlappungsintegralen an.

Die hier zu behandelnden Austauschintegrale haben die Form:

$$A(\alpha | p_1 p_2 p_3 p_4) = \iint r_{ik}^{-1} \exp -\alpha \{ p_1 r_{ai} + p_2 r_{bi} + p_3 r_{ak} + p_4 r_{bk} \} d\tau_i d\tau_k, \quad (1)$$

$$A(\alpha | p_1 p_2 p_3 p_4) \equiv A(\alpha | p_2 p_1 p_4 p_3) \\ \equiv A(\alpha | p_3 p_4 p_1 p_2). \quad (1a)$$

Darin bedeuten r_{ai} , r_{bi} , r_{ik} die Abstände des i -ten Elektrons von den Zentren a , b und vom k -ten Elektron. α , p_1 , p_2 , p_3 , p_4 sind Parameter; die letzten vier werden durch die Angabe der ψ -Funktion festgelegt und entsprechen den bei der Bildung von $\psi H \psi$ entstehenden Potenzen der Exponentialfunktionen; sie sind somit immer ganzzahlig.

Es liegt nahe, die bei den Rechnungen auftretenden leicht zu behandelnden Ionenintegrale $A(\alpha | p_1 p_2 p_3 0)$ und Coulomb-Integrale $A(\alpha | p_1 0 p_3 0)$, $A(\alpha | p_1 0 0 p_4)$ zu einer Abschätzung für (1) heranzuziehen. Mit dieser Absicht bilden wir

$$r_{ik}^{-1} \exp -\alpha \{ p_1 r_{ai} + p_2 r_{bi} + p_3 r_{ak} + p_4 r_{bk} \} \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{J} \alpha q (r_{ai} - r_{bi}) \\ = \frac{1}{2} r_{ik}^{-1} [\exp -\alpha \{ (p_1 - q) r_{ai} + (p_2 + q) r_{bi} + p_3 r_{ak} + p_4 r_{bk} \} \\ + \exp -\alpha \{ (p_1 + q) r_{ai} + (p_2 - q) r_{bi} + p_3 r_{ak} + p_4 r_{bk} \}] \quad (2)$$

und erhalten wegen $-R \leq r_{ai} - r_{bi} \leq R$ (R = Abstand ab) und unter Verwendung des Mittelwertsatzes die einfache Abschätzung für (1)

$$A(\alpha | p_1, p_2, p_3, p_4) \begin{cases} \leq \frac{1}{2} [A(\alpha | p_1 + q, p_2 - q, p_3, p_4) + A(\alpha | p_1 - q, p_2 + q, p_3, p_4)], \\ \geq \frac{1}{2 \mathfrak{C} \mathfrak{O} \mathfrak{J} (\alpha R)} [A(\alpha | p_1 + q, p_2 - q, p_3, p_4) + A(\alpha | p_1 - q, p_2 + q, p_3, p_4)]. \end{cases} \quad (3)$$

* Jetzt Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen.

¹ Es wird in die Eigenfunktionen noch die „effektive Kernladungszahl“ α als Parameter eingeführt.

² N. Rosen, Physic. Rev. 38, 255, 2099 [1931]; H. M. James, J. chem. Physics. 2, 794 [1934].

³ W. Heitler u. F. London, Z. Physik 44, 455 [1927]; H. Hellmann, Acta physiochimica URSS 1, 938 [1935]; J. Sklar, J. chem. Physics 5, 669 [1937].

⁴ R. S. Mulliken, J. chim. Physique 46, 500 [1949]; K. Rüdenberg, J. chem. Physics 19, 1433 [1951].



Setzt man dann q einem der p gleich, so erhält man die gewünschten Integrale, die sich berechnen zu^{5,6}:

$$A(\alpha | p_1, p_2, p_3, 0) = R^5 \pi^2 a(x | p_1, p_2, p_3, 0),$$

$$a(x | p_1, p_2, p_3, 0) = \frac{8}{(xp_3)^3} \{g(x | p_1, p_2) - g(x | p_1 + p_3, p_2)\} - \frac{4}{(xp_3)^2} f(x | p_1 + p_3, p_2) \quad (4)$$

$$\text{mit}^7 \quad g(m, n) = \frac{4}{(m^2 - n^2)^2 x^3} [e^{-nx} \{(m^2 - n^2)x - 2n\} + 2n e^{-mx}],$$

$$f(m, n) = \frac{8}{(m^2 - n^2)^3 x^4} [m e^{-nx} \{(m^2 - n^2)x - 4n\} + n e^{-mx} \{(m^2 - n^2)x + 4m\}]. \quad (5)$$

Tab. 1 gibt zur Eingrenzung (3) einige Zahlenbeispiele. Die folgenden Fälle sind so gewählt, daß das eingegrenzte Integral bekannt ist. Wir wählen daher $p_1 = p_2 = p_3 = p_4 = q = 1$,

$$a(x | 1120) \geq a(x | 1111) \geq \frac{1}{2 \mathfrak{C} \mathfrak{o} \mathfrak{f} x} a(x | 1120) \quad (6)$$

und $p_1 = 2, p_2 = p_3 = p_4 = q = 1$,

$$\frac{1}{2} \{a(x | 2120) + a(x | 2102)\} \geq a(x | 2111) \geq \frac{1}{2 \mathfrak{C} \mathfrak{o} \mathfrak{f} x} \{a(x | 2120) + a(x | 2102)\}. \quad (6a)$$

Zum Vergleich ist noch

$$\frac{1}{2} \{a(x | 4020) + a(x | 4002)\} \geq a(x | 4011) \geq \frac{1}{2 \mathfrak{C} \mathfrak{o} \mathfrak{f} x} \{a(x | 4020) + a(x | 4002)\} \quad (6b)$$

aufgenommen.

Es wurde der mittlere Bereich $1 \leq x \leq 2$ ausgewählt, der bei der Variation zu erwarten ist, wenn die ψ -Funktion die hier vorausgesetzte Form hat⁸. Die linken und rechten Seiten von (6), (6a) und (6b) lassen sich mittels (4), (5) berechnen und sind

in Tab. 1 in Spalte 2 für (6), in 4 für (6a) und in 6 für (6b) eingetragen; in Spalte 3, 5, 7 sind die genauen Werte der eingegrenzten Integrale verzeichnet, so daß eine Prüfung der Güte der Abschätzung (3) möglich ist.

1	2	3	4	5	6	7
x		$a(x 1111)$		$a(x 2111)$		$a(x 4011)$
1,0	0,32859 0,50705	0,43392	0,09983 0,15405	0,13252	0,06004 0,09265	0,07958
1,5	0,02269 0,05338	0,03908	0,00601 0,01414	0,01028	0,00480 0,01129	0,00815
2,0	0,00251 0,00945	0,00575	0,00058 0,00218	0,00132	0,00066 0,00249	0,00144

Tab. 1.

Wie man sieht, liegen die genauen Werte gut in der Mitte der angegebenen Grenzen. Bildet man daher den Mittelwert der oberen und unteren Grenze von (3), so wird dieser Ausdruck eine Approximation für $A(\alpha | p_1 p_2 p_3 p_4)$ sein. Man erhält, wenn gemäß Anm. (4) die a statt der A eingeführt werden:

$$a(x | p_1 p_2 p_3 p_4) \approx \frac{1 + \mathfrak{C} \mathfrak{o} \mathfrak{f} q x}{4 \mathfrak{C} \mathfrak{o} \mathfrak{f} q x} \{a(x | p_1 + q, p_2 - q, p_3, p_4) + a(x | p_1 - q, p_2 + q, p_3, p_4)\}. \quad (7)$$

Einige Zahlenwerte für (7), entsprechend den Beispielen (6), (6a) und (6b), sind in Tab. 2 aufgeführt, sowie die Abweichungen in % vom wahren Wert.

⁵ Allgemeiner gilt auch

$$A(\alpha | p_1 p_2 p_3 p_4) = R^5 \pi^2 a(x | p_1 p_2 p_3 p_4).$$

Es ist vorteilhaft, die nur von x und nicht mehr von R abhängigen a-Integrale einzuführen, da es bei den Rechnungen häufig wünschenswert ist, die Variation der Energie nach R durchzuführen, ohne vorerst die Zahlenwerte der Integrale zu kennen.

⁶ $a(x | 2002)$ s. z. B. A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien“. Kap. 9 § 4, 17.

⁷ H. Hellmann, „Quantenchemie“ § 63, Verlag Deuticke Wien 1937.

⁸ Es ist üblich, die Rechnungen in atomaren Einheiten durchzuführen; in diesem Fall ist $x = ZR$, wenn 1s-Funktionen verwendet werden und Z die Kernladungszahl bedeutet.

x	$\approx a(x 1111)$		$\approx a(x 2111)$		$\approx a(x 4011)$	
1,0	0,41782	3,7	0,12694	3,8	0,07635	4,0
1,5	0,03804	2,6	0,01007	2,0	0,00805	1,2
2,0	0,00588	2,2	0,00138	4,5	0,00157	9,0

Tab. 2.

Man erkennt aus Vergleich mit den in Tab. 1 angegebenen genauen Werten, daß die Abweichungen an den Enden des Bereichs verschiedene Vorzeichen haben.

Verwendet man in (2) statt des Cosinus das Produkt $\mathfrak{C}\mathfrak{o}\mathfrak{f}\alpha q_1 (r_{ai} - r_{bi}) \mathfrak{C}\mathfrak{o}\mathfrak{f}\alpha q_2 (r_{ak} - r_{bk})$, so ergibt sich:

$$a(x | p_1 p_2 p_3 p_4) \begin{cases} \leq \frac{1}{4} [a(x | p_1 + q_1, p_2 - q_1, p_3 + q_2, p_4 - q_2) + a(x | p_1 + q_1, p_2 - q_1, p_3 - q_2, p_4 + q_2) \\ + a(x | p_1 - q_1, p_2 + q_1, p_3 + q_2, p_4 - q_2) + a(x | p_1 - q_1, p_2 + q_1, p_3 - q_2, p_4 + q_2)], \\ \geq \frac{1}{4 \mathfrak{C}\mathfrak{o}\mathfrak{f} q_1 x \mathfrak{C}\mathfrak{o}\mathfrak{f} q_2 x} [a(x | p_1 + q_1, p_2 - q_1, p_3 + q_2, p_4 - q_2) + a(x | p_1 + q_1, p_2 - q_1, \\ p_3 - q_2, p_4 + q_2) \\ + a(x | p_1 - q_1, p_2 + q_1, p_3 + q_2, p_4 - q_2) + a(x | p_1 - q_1, p_2 + q_1, p_3 - q_2, p_4 + q_2)]. \end{cases} \quad (8)$$

Für den Fall $p_1 = p_2 = p_3 = p_4 = q_1 = q_2 = p$ erhält man die Abschätzung:

$$\frac{1}{2 [\mathfrak{C}\mathfrak{o}\mathfrak{f} p x]^2} [a(x | 2p, 0, 0, 2p) + a(x | 2p, 0, 2p, 0)] \leq a(x | p, p, p, p) \leq \frac{1}{2} [a(x | 2p, 0, 0, 2p) + a(x | 2p, 0, 2p, 0)], \quad (9)$$

deren obere Grenze einer von Roothaan⁹ angegebenen Ungleichung entspricht, wenn die dort verwendeten Funktionen die hier vorausgesetzte Form haben.

Der eingeschlossene Bereich von (8) bzw. (9) ist größer als in (3), da (8) ein zweimaliges Anwenden der Relationen (3) darstellt.

⁹ C. C. J. Roothaan, Rev. mod. Physics, **23**, 72 [1951].

NOTIZEN

Determination of Ultrasonic Absorption Coefficient in Liquids by a new Technique

By S. Parthasarathy, S. S. Chari
and P. P. Mahendroo

The National Physical Laboratory of India,
New Delhi

(Z. Naturforschg. **8a**, 272—273 [1953]; eingeg. am 21. Okt. 1952)

The ultrasonic absorption in liquids can be determined by measuring the pressure of radiation that it exerts at various distances, by employing light diffraction method, by using the acoustic interferometer

or again by finding the decay of sound pulses¹. These methods are well known and are widely employed. In a note which has been published in „Die Naturwissenschaften“² we have measured ultrasonic absorption in liquids at 15 Mc/s by the radiation pressure method. In a second note³ now published in the same journal, we have developed another method wherein we have suggested a comparative method applicable at 5 Mc/s or lower, from thermal considerations alone, showing that the ratio of heat produced H to α/v^2 remains constant for the majority of liquids. The present note describes a new technique for measuring α from altogether different considerations.

¹ L. Bergmann, Der Ultraschall, S. Hirzel Verlag Stuttgart 1949.

² „Ultrasonic absorption in various organic liquids at 5 Mc/s“ S. Parthasarathy, S. S. Chari u. D. Srinivasan, Naturwiss. **39**, 483 [1952].

³ „Determination of ultrasonic absorption in liquids at 5 Mc/s from thermal considerations“ S. Parthasarathy, D. Srinivasan u. S. S. Chari, Naturwiss. **39**, 44—45 [1952].