

Die Größe  $t$  ist dimensionslos, bei jeder Anwendung auf irgend einen konkreten Fall muß man aus den Anfangsbedingungen einen Zeitmaßstab ermitteln. In diesem Maßstab ist dann  $t < 1$  zu fordern, um zu einer Aussage kommen zu können. Geht man genügend nahe an den Kugelmittelpunkt heran, so ist die Forderung  $t < 1$  immer zu befriedigen. Allgemein kann man also nur sagen, daß die Schlußweise in genügender Nähe zum Mittelpunkt erlaubt ist. Ist  $t > 1$ , so kann man aus (32) nicht etwa auf Instabilität schließen, denn dann kann man nicht so ohne weiteres in (23) nach dem ersten Gliede abbrechen. Man kann dann auf so einfache Art und Weise zu gar keinem Schluß kommen. In ähnlicher Weise beschränkte GUDERLEY seine Lösung auf die Nähe zum Kugelmittelpunkt. Diesen Zug finden wir bei der Untersuchung der Stabilität der ebenen Lösung nicht (Arbeit B), was nur natürlich ist, denn dort gibt es keinen ausgezeichneten Weltpunkt  $(x, t)$

(in der Hodographengleichung kommt durch das Glied mit  $\alpha$  eben die Zeit hinein und Gl. (1) ist ja die Hodographengleichung am Punkt  $P_3$ ).

2. Wir mußten genügende Glattheit der Funktion  $n(t)$  fordern, um in (23) nach dem ersten Gliede abbrechen zu können.

Außer diesen beiden Voraussetzungen gelten natürlich die Voraussetzungen A, B und C, ohne die die Methode der verbotenen Umkehrkanten nicht anwendbar ist. —

Es versteht sich von selbst, daß die gleichen Überlegungen auf den Fall  $\alpha = 1$  anwendbar sind.

Herrn Prof. v. WEIZSÄCKER, Göttingen, und Herrn Prof. FRIEDRICH, New York, danke ich sehr für die Anregung zu dieser Arbeit und viele hilfreiche Diskussionen, die häufig auf den Arbeitskreis um Prof. v. WEIZSÄCKER erweitert wurden. Herrn Prof. BIERMANN danke ich für die Möglichkeit, die Göttinger elektronische Rechenmaschine G 1 benutzen zu dürfen.

## Bemerkungen zur Berechnung von Molekülintegralen bei kleinem Kernabstand II

Von W. BINGEL

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen  
(Z. Naturforsch. **11a**, 186—192 [1956]; eingegangen am 22. Dezember 1955)

Die in einer früheren Arbeit<sup>1</sup> gegebene Darstellung der Übergangsintegrale  $K_{\alpha\beta}$  durch die Hilfsfunktionen  $C_n(\varrho)$  wird auf den Fall erweitert, daß das Atom b nicht auf der Polarachse der Ein-elektronenfunktionen  $\psi_a$  des Atoms a liegt. Die hier gegebene Darstellung gestattet es, Summen von Integralen dieser Art über die Außenatome B eines mehratomigen Moleküls oder Komplexions vom Typ  $AB_p$  einfach zu berechnen.

Alle quantenmechanischen Berechnungen der Elektronenstruktur von Atomen, Molekülen und Kristallen erfordern zu ihrer numerischen Durchführung die Kenntnis einer Anzahl von Integralen (COULOMB-, Austausch-, Übergangsintegrale usw.). Diese über den gesamten Raum erstreckten Integrale sind Funktionen der effektiven Kernladungen der verwendeten Einelektronenfunktionen  $\psi_a$  (AO's = atomic orbitals) und außerdem — bei den Molekülen und Kristallgittern — der Kernkoordinaten. Eines dieser Integrale ist das *Übergangsintegral* (nuclear attraction integral)

$$K_{\alpha\beta}(R) = \int \frac{a_{\alpha}(1) \cdot a_{\beta}(1)}{r_{b1}} d\tau_1 \quad (1)$$

(in atomaren Einheiten),

<sup>1</sup> W. BINGEL, Z. Naturforsch. **11a**, 85 [1956]; im folgenden mit I bezeichnet.

das die potentielle Energie der Ladungsverteilung  $a_{\alpha}(1) \cdot a_{\beta}(1)$  um das Atom a im COULOMB-Feld einer Punktladung beim Atom b darstellt. Dabei ist  $R$  der Abstand der Atome a und b,  $r_{b1}$  der Abstand des Integrationspunktes 1 vom Atom b.  $a_{\alpha}$  und  $a_{\beta}$  sind AO's des Atoms a, wo der Index die verschiedenen möglichen Werte der Quantenzahlen  $n, l, m$  kennzeichnet.

Für die Einelektronenfunktionen  $\psi_a$  wird fast ausschließlich eine spezielle, von SLATER eingeführte Funktionenfamilie benutzt (SLATER-AO's)<sup>2</sup>. Die Übergangsintegrale (1) werden im allgemeinen durch Einführen elliptischer Koordinaten  $\xi, \eta$  mit den Zentren in a und b ausgewertet. Sie lassen sich dann durch gewisse Hilfsfunktionen  $A_n(\varrho)$  darstellen.

<sup>2</sup> Für eine Zusammenstellung der SLATER-AO's und ihrer Eigenschaften siehe z. B. W. BINGEL, Z. Naturforsch. **9a**, 675 [1954].



len. Diese Darstellung hat aber den Nachteil, daß für *kleine* Werte des Kernabstandes  $R$  die numerische Berechnung recht umständlich wird, da diese Funktionen für  $R \rightarrow 0$  gegen Unendlich gehen, während die durch sie dargestellten Integrale (1) dort endliche Werte haben. Wir haben daher in einer früheren Arbeit<sup>1</sup> eine andere Berechnungsweise vorgeschlagen, bei der statt dessen Polarkoordinaten mit  $a$  als Zentrum benutzt wurden. (1) läßt sich dann durch neue Hilfsfunktionen  $C_n(\varrho)$  ausdrücken, die bei  $R=0$  endlich bleiben. Diese Darstellung ist dann für die Berechnung der Übergangsintegrale (1) für kleine Kernabstände  $R$  besser geeignet.

Bei diesen beiden Darstellungen wurde bisher vorausgesetzt, daß die Polarachse der AO's  $a_\alpha$  und  $a_\beta$  und in I außerdem die Achse des zur Auswertung verwendeten Polarkoordinatensystems (siehe oben) mit der Kernverbindungslinie  $a$   $b$  zusammenfällt. Diese Voraussetzung ist aber ohne Einschränkung der Allgemeinheit nur bei *linearen* Molekülen erlaubt. Bei *mehratomigen nichtlinearen* Molekülen ist sie nicht mehr möglich<sup>3</sup>. Man benötigt daher Darstellungen des Integrals (1) auch für den Fall, daß die Kernverbindungslinie  $a$   $b$  unter beliebigen Winkeln  $\vartheta_b$ ,  $\varphi_b$  gegen die Polarachse  $z$  der AO's des Atoms  $a$  orientiert ist (s. Abb. 1). Die Gewinnung solcher Formeln, die – soweit uns bekannt ist – für den *allgemeinen* Fall *beliebiger* SLATER-AO's in der Literatur noch nicht gegeben wurden, ist das Ziel dieser Arbeit.

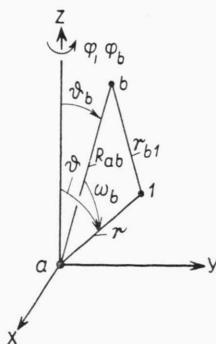


Abb. 1. Koordinatensystem und Bezeichnungen im allgemeinen Fall.

Wir verwenden die gleiche Berechnungsmethode wie in Teil I<sup>4</sup>. Nach ROOHAAN<sup>5</sup> entwickelt man zu-

<sup>3</sup> So kann man zwar bei den weiter unten besprochenen Molekülen vom Typ  $AB_p$  – bei denen  $p$  Atome B um ein Zentralatom A herum angeordnet sind – die Polarachse von A nach irgendeinem der Außenatome B weisen lassen. Die

nächst zweckmäßigerweise die durch das Produkt von zwei SLATER-AO's gegebene Ladungsverteilung  $a_\alpha(1) \cdot a_\beta(1)$  in einer Summe von *Standardladungsverteilungen*  $[NLM]$ , wo

$$[NLM] = \left( \frac{2L+1}{4\pi} \right)^{1/2} \left( \frac{2^L (2\bar{\zeta})^{N+2}}{(N+L+1)!} \right) \cdot r^{N-1} e^{-2\bar{\zeta}r} S_{LM}(\vartheta, \varphi). \quad (2)$$

Wegen der Bedeutung der verschiedenen Bezeichnungen siehe (I, 4) und den darauf folgenden Text. ROOHAAN hat diese Entwicklungen für alle Produkte mit den Hauptquantenzahlen 1 und 2 angegeben<sup>5</sup>, jedoch fehlt bei ihm die *allgemeine* Formel für *beliebige* SLATER AO's  $\psi_\alpha$  und  $\psi_\beta$ . Da wir diese im folgenden benötigen werden und sie auch von allgemeinem Interesse ist, sei sie zunächst abgeleitet.

Das Produkt von zwei SLATER AO's mit den Quantenzahlen  $n, l, m$  und  $n', l', m'$ , ist<sup>2</sup>

$$(3a) \quad (n l m) \cdot (n' l' m') = \frac{(2\bar{\zeta})^{n+1/2} (2\bar{\zeta}')^{n'+1/2}}{[(2n)! (2n')!]^{1/2}} \cdot r^{n+n'-2} e^{-2\bar{\zeta}r} S_{lm}(\vartheta, \varphi) S_{l'm'}(\vartheta, \varphi)$$

$$(3b) \quad = \left( \frac{\bar{\zeta}}{\bar{\zeta}'} \right)^{n+1/2} \left( \frac{\bar{\zeta}'}{\bar{\zeta}} \right)^{n'+1/2} \frac{(2\bar{\zeta})^{n+n'+1}}{[(2n)! (2n')!]^{1/2}} r^{n+n'-2} e^{-2\bar{\zeta}r} \sum_{L,M} a_{LM} S_{LM}(\vartheta, \varphi),$$

wenn wir uns das Produkt der beiden reellen Kugelflächenfunktionen  $S_{lm} \cdot S_{l'm'}$  (siehe I, 4 a) nach ebensolchen Funktionen  $S_{LM}$  entwickelt denken

$$S_{lm} \cdot S_{l'm'} = \sum_{L,M} a_{LM} S_{LM}. \quad (3c)$$

Mit der Definition (2) wird so

$$(4) \quad (n l m) \cdot (n' l' m') = \left( \frac{\bar{\zeta}}{\bar{\zeta}'} \right)^{n+1/2} \left( \frac{\bar{\zeta}'}{\bar{\zeta}} \right)^{n'+1/2} \cdot \sum_{L,M} \left( \frac{(n+n'+L)!}{2n! 2n'!} \right)^{1/2} 2^{-L} \left( \frac{4\pi}{2L+1} \right)^{1/2} a_{LM} [n+n'-1LM].$$

Wir müssen nun noch die Entwicklungskoeffizienten  $a_{LM}$  bestimmen. Wegen der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen folgt aus (3c)

$$a_{LM} = \int_{\text{Winkel}} S_{LM} S_{lm} S_{l'm'} d\Omega. \quad (5)$$

Nach (I, 4 a) ist

$$S_{LM}(\vartheta, \varphi) = H_L^{[M]}(\vartheta) \cdot \Phi_M(\varphi), \quad (6)$$

anderen Außenatome liegen dann nicht mehr auf der Achse, und man benötigt für diese die verallgemeinerten Integrale.

<sup>4</sup> Herangezogene Formeln von Teil I<sup>1</sup> sollen durch eine vor gestellte I gekennzeichnet werden.

<sup>5</sup> C. C. J. ROOHAAN, J. Chem. Phys. **19**, 1445 [1951].

dabei ist

$$\Pi_L^{|M|}(\vartheta) = \left[ \frac{2L+1}{2} \frac{(L-|M|)!}{(L+|M|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_L^{|M|}(\cos \vartheta), \quad (6a)$$

$$\Phi_M(\varphi) = \begin{cases} (\pi)^{-\frac{1}{2}} \cos |M| \varphi & \text{für } M > 0, \\ (2\pi)^{-\frac{1}{2}} & \text{für } M = 0, \\ (\pi)^{-\frac{1}{2}} \sin |M| \varphi & \text{für } M < 0. \end{cases} \quad (6b)$$

$\Pi_L^{|M|}$  ist die auf Eins normierte zugeordnete Kugelfunktion. Hiermit wird aus (5)

$$a_{LM} = \int \prod_{l=1}^{+1} \Pi_L^{|M|} \prod_{l'}^{|M|} \prod_{l''}^{|M'|} d(\cos \vartheta) \cdot \int_0^{2\pi} \Phi_M \Phi_m \Phi_{m'} d\varphi. \quad (7)$$

Der zweite Faktor in (7) lässt sich mit (6b) durch Verwendung der folgenden trigonometrischen Formeln

$$\begin{aligned} \cos \alpha \varphi \cdot \cos \beta \varphi \\ \sin \alpha \varphi \cdot \sin \beta \varphi \end{aligned} \left\{ \begin{aligned} &= \frac{1}{2} [\pm \cos(\alpha + \beta) \varphi + \cos(\alpha - \beta) \varphi], \\ \sin \alpha \varphi \cdot \cos \beta \varphi &= \frac{1}{2} [\sin(\alpha + \beta) \varphi + \sin(\alpha - \beta) \varphi] \end{aligned} \right.$$

leicht ausrechnen und ergibt die in Tab. 1 zusammengestellten Werte.

tionen  $\Phi$ . Man braucht daher den 1. Faktor von (7) nur für die beiden speziellen Fälle

$$I_1 = \int_{-1}^{+1} \prod_{l=1}^{+1} \Pi_L^{|M|+|M'|} \prod_l^{|M|} \prod_{l'}^{|M'|} d(\cos \vartheta), \quad (8a, b)$$

$$I_2 = \int_{-1}^{+1} \prod_{l=1}^{+1} \Pi_L^{|M| > |M| <} \prod_l^{|M|} \prod_{l'}^{|M'|} d(\cos \vartheta).$$

Integrale dieser Art, also mit dem Produkt von drei verschiedenen zugeordneten Kugelfunktionen als Integranden sind von GAUNT<sup>6</sup> ausgewertet worden. Sie sind bei CONDON und SHORTLEY<sup>7</sup> tabellarisch angegeben. Diese Autoren verwenden eine etwas andere Definition der zugeordneten Kugelfunktionen, nämlich

$$\Theta(l m) = \begin{cases} (-1)^m \cdot \prod_l^{|M|} m \geq 0 \\ +1 \quad m \leq 0 \end{cases} \quad (9a)$$

$$\Theta(l - m) = (-1)^m \Theta(l m). \quad (9b)$$

Die oben erwähnte Tabelle von CONDON und SHORTLEY gibt die Größe

$$c^L(l m, l' m') = \left( \frac{2}{2L+1} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-1}^{+1} \Theta(L m - m') \Theta(l m) \Theta(l' m') d(\cos \vartheta) \quad (10)$$

für  $l, l' = 0, 1, 2, 3$  und alle  $m, m'$  und  $L$ , für die (10) von Null verschieden ist. Diese Definition ist etwas unglücklich, da die  $c^L$  wegen (9a) nicht in  $l m, l' m'$  sym-

$m$	$m'$	$M$	$\varphi$ -Anteil von (7)
$\pm  m $	$\pm  m' $	$ m  +  m' $	$\pm 1/2\sqrt{\pi}$
$\pm  m $	$\pm  m' $	$ m  > - m  <$	$+1/2\sqrt{\pi}$ bzw. $1/\sqrt{2\pi}$ für $ m  =  m' $
$\pm  m $	$\mp  m' $	$-( m  +  m' )$	$+1/2\sqrt{\pi}$
$\pm  m $	$\mp  m' $	$-( m  > - m  <)$	$\mp \text{sign}( m  -  m' ) \cdot 1/2\sqrt{\pi}$ bzw. Null für $ m  =  m' $
$\pm  m $	0	$\pm  m $	$+1/\sqrt{2\pi}$
0	$\pm  m' $	$\pm  m' $	$+1/\sqrt{2\pi}$

Tab. 1. Werte des  $\varphi$ -Anteils des Integrals (7).

Dabei ist

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} |m| &> \\ |m| &< \end{aligned} \right\} &= \begin{cases} \text{Max.} & (|m|, |m'|) \\ \text{Min.} & (|m|, |m'|) \end{cases} \quad \text{und} \\ \text{sign} (|m| - |m'|) &= \pm 1 \quad \text{für } |m| \geq |m'|. \end{aligned}$$

Für alle anderen  $M$ -Werte verschwindet der zweite Faktor von (7) wegen der Orthogonalität der Funk-

metrisch sind. Es ist vielmehr

$$c^L(l' m', l m) = (-1)^{m' - m} c^L(l m, l' m'). \quad (11a)$$

Man verwendet daher besser die symmetrischen Koeffizienten

$$d^L(l m, l' m') = (-1)^m \cdot c^L(l m, l' m'), \quad (11b)$$

die man direkt aus den Tabellen von CONDON und SHORTLEY<sup>7</sup>, eventuell mit Vorzeichenumkehr bei un-

<sup>6</sup> GAUNT, Trans. Roy. Soc. A 228, 151 [1929].

<sup>7</sup> E. U. CONDON u. G. H. SHORTLEY, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge 1953, p. 175 ff.

geradem  $m$  entnehmen kann. Für die  $d^L$  erhält man aus (10) und (9a) den folgenden Ausdruck in den von uns verwendeten zugeordneten Kugelfunktionen  $\Pi_{l^{|m|}}$

$$d^L(l m, l' m') = \left(\frac{2}{2L+1}\right)^{1/2} (-1)^{\frac{1}{2}\{|m|+|m'|+|m-m'|\}} \cdot \int_{-1}^{+1} \Pi_L^{|m-m'|} \Pi_{l^{|m|}} \Pi_{l'^{|m'|}} d(\cos \vartheta), \quad (12a)$$

$$d^L(l' m', l m) = d^L(l m, l' - m') = d^L(l m, l' m'). \quad (12b)$$

Speziell sind die beiden von uns benötigten Integrale (8)

$$I_1 = \int_{-1}^{+1} \Pi_L^{|m|+|m'|} \Pi_{l^{|m|}} \Pi_{l'^{|m'|}} d(\cos \vartheta) \quad (13a)$$

$$= \left(\frac{2L+1}{2}\right)^{1/2} (-1)^{|m|+|m'|} d^L(l|m|, l' - |m'|),$$

$$I_2 = \int_{-1}^{+1} \Pi_L^{|m|>-|m|<} \Pi_{l^{|m|}} \Pi_{l'^{|m'|}} d(\cos \vartheta) \quad (13b)$$

$$= \left(\frac{2L+1}{2}\right)^{1/2} (-1)^{|m|>} d^L(l|m|, l' |m'|).$$

Mit den Werten von Tab. 1 und (13) erhält man schließlich die in Tab. 2 zusammengestellten Ausdrücke für die Entwicklungskoeffizienten  $a_{LM}$  von (5) und (7). Sie sind nur für die angegebenen Werte von  $M$  von Null verschieden. Für diese entnimmt man die  $d^L$  den Tabellen von CONDON und SHORTLEY [mit Vorzeichendefinition (11a)], wobei auch nur wenige – meist zwei bis drei –  $L$ -Werte auftreten.

Mit den so bestimmten Koeffizienten ist dann die gewünschte allgemeine Entwicklung (4) nach den

net. Sie sind besonders für die Theorie der elektrostatischen Komplexe der Übergangselemente von Bedeutung und sind im Anhang zu dieser Arbeit zusammengestellt.

Wir wenden uns jetzt wieder der Auswertung der Integrale (1) zu.

Wie in I zerfällt jedes Integral (1) durch Einsetzen von (4) in eine Reihe von *Standardintegralen*

$$[b \vartheta_b \varphi_b | NLM_a] = \int \frac{[NL M_a]}{r_{b1}} d\tau_1. \quad (14)$$

In (14) ist die in Abb. 1 gezeigte allgemeine Lage von  $b$  in die Bezeichnung aufgenommen, die in I besprochenen Integrale  $[b | NLM_a]$  würden in dieser Bezeichnungsweise durch  $[b00 | NLM_a]$  beschrieben werden. Der Index  $a$  soll daran erinnern, daß die Standardladungsverteilung bei dem Atom  $a$  zentriert ist. Zur Auswertung von (14) verwenden wir die Entwicklung

$$\frac{1}{r_{b1}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \omega_b) \quad \begin{cases} r_{<} \\ r_{>} \end{cases} = \begin{cases} \text{Minimum} & (r, R_b) \\ \text{Maximum} & \end{cases} \quad (15a)$$

nach Kugelfunktionen des Winkels  $\omega_b$  in Abb. 1. Um auf die in  $[NLM_a]$  auftretenden Winkel  $\vartheta, \varphi$  zu kommen, benutzen wir das Additionstheorem der Kugelfunktionen:

$$\frac{1}{r_{b1}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right) \cdot \sum_{m=-k}^{+k} Y_{k,m}(\vartheta, \varphi) \cdot Y_{k,m}(\vartheta_b, \varphi_b). \quad (15b)$$

$$Y_{k,m} = \Pi_k^{|m|} \cdot e^{im\varphi} / \sqrt{2\pi}. \quad (16)$$

Fall	$m$	$m'$	$M$	$[4\pi/(2L+1)]^{1/2} \cdot a_{LM}$
1 a	$\pm  m $	$\pm  m' $	$ m  +  m' $	$\pm 2^{-1/2} \cdot (-1)^{ m + m' } \cdot d^L(l m , l' -  m' )$
1 b	$\pm  m $	$\pm  m' $	$ m  > - m  <$	$+ 2^{-1/2} \cdot (-1)^{ m >} \cdot d^L(l m , l'  m' )$ bzw. $(-1)^{ m >} \cdot d^L(l m , l'  m )$ für $ m  =  m' $
2 a	$\pm  m $	$\mp  m' $	$-( m  +  m' )$	wie 1 a, aber ohne $\pm$
2 b	$\pm  m $	$\mp  m' $	$-( m  > - m  <)$	wie 1 b, aber mit $\mp$ sign( $ m  -  m' $ ) bzw. Null für $ m  =  m' $
3 a	$\pm  m $	0	$\pm  m $	$(-1)^{ m } \cdot d^L(l m , l' 0)$
3 b	0	$\pm  m' $	$\pm  m' $	$(-1)^{ m' } \cdot d^L(l 0, l'  m' )$

Tab. 2. Werte der nicht verschwindenden Entwicklungskoeffizienten  $[4\pi/(2L+1)]^{1/2} \cdot a_{LM}$  von (5).

Standardladungsverteilungen (2) erreicht. In Ergänzung der bei ROOHAAN<sup>5</sup> angegebenen speziellen Entwicklungen für alle  $n$ s und  $n$ p-AO's haben wir aus (4) und Tab. 2 diese für  $n$ d-Elektronen berech-

Gl. (16) ist die komplexe Kugelflächenfunktion, die mit den reellen Funktionen  $S_{LM}$  von (6) gemäß

$$S_{k,|m|} = 2^{-1/2} (Y_{k,|m|} + Y_{k,-|m|}),$$

$$\begin{aligned} S_{k,-|m|} &= i 2^{-1/2} (-Y_{k,|m|} + Y_{k,-|m|}), \\ S_{k,0} &= Y_{k,0} \end{aligned} \quad (16 \text{ a} - \text{c})$$

zusammenhängt, wie man durch Vergleich von (6b) und (16) leicht erkennt. Einsetzen von (15b) in (14) gibt mit (2), wenn wir den Normierungsfaktor von (2) zunächst einmal weglassen,

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \int_0^{\infty} \frac{r_{<k}}{r_{>k+1}} r^{N-1} e^{-2\zeta r} r^2 dr \\ \cdot \sum_{m=-k}^{+k} Y_{k,m}(\vartheta_b, \varphi_b) \int_{\text{Winkel}} S_{LM}(\vartheta, \varphi) Y_{k,m}(\vartheta, \varphi) d\Omega. \end{aligned}$$

Mit Hilfe von (16 a – c) und der Orthogonalität der  $Y_{k,m}$  lässt sich die Winkelintegration leicht ausführen, und man erhält nach kurzer Rechnung

$$\sum_m \dots = \delta(k, L) \cdot S_{LM}(\vartheta_b, \varphi_b).$$

Von der Summe über  $k$  bleibt also nur der Term  $k=L$  übrig, und man erhält, wenn man jetzt noch den Normierungsfaktor hinzufügt

$$\begin{aligned} \frac{2^L (2\zeta)^{N+2}}{(N+L+1)!} \int_0^{\infty} \frac{r_{<k}}{r_{>k+1}} r^{N+1} e^{-2\zeta r} dr \\ \times \left(\frac{4\pi}{2L+1}\right)^{1/2} S_{LM}(\vartheta_b, \varphi_b). \end{aligned}$$

Der erste Faktor hiervon ist aber nichts anderes als das in I schon berechnete Standardintegral  $[b00 | NL \Sigma_a]$ . Wir erhalten also die einfache Endformel

$$[b \vartheta_b \varphi_b | NL M_a] = \left(\frac{4\pi}{2L+1}\right)^{1/2} S_{LM}(\vartheta_b, \varphi_b) \quad (17)$$

$$\times [b | NL \Sigma_a],$$

wobei wir für  $[b00 | NL \Sigma_a]$  wie in I einfach  $[b | NL \Sigma_a]$  schreiben.

Das Übergangsintegral (1) für beliebige Lage des Atoms b ergibt sich also aus demjenigen für die spezielle Lage auf der z-Achse einfach durch Multiplikation mit dem Winkel faktor

$$\left(\frac{4\pi}{2L+1}\right)^{1/2} S_{LM}(\vartheta_b, \varphi_b).$$

Dieses einfache Ergebnis gilt natürlich für alle Kernabstände  $R_b$ , nur wird man für kleine  $R_b$  für  $[b | NL \Sigma_a]$  die in I gegebene Darstellung mit den C-Funktionen, für große  $R_b$  diejenige mit den A-Funktionen zur numerischen Auswertung des zweiten Faktors in (17) verwenden.

<sup>8</sup> H. HARTMANN, Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage, Berlin 1954, S. 226 ff.

In I war nur die Darstellung mit den C-Funktionen angegeben (I, 10). Die Darstellung mit den A-Funktionen erhält man leicht aus (I, 10) und (I, 9a). Sie lautet

$$\begin{aligned} [b | NL \Sigma_a] &= \bar{\zeta} \left\{ \frac{1}{\varrho^{L+1}} + \frac{2^{L+1}}{(N+L+1)!} (2\varrho)^{N+1} \right. \\ &\quad \left. \cdot (A_{N-L}(2\varrho) - A_{N+L+1}(2\varrho)) \right\}, \\ [b | NL M_a] &= 0 \text{ für } M \neq 0. \end{aligned} \quad (18)$$

Die einfache Struktur von (17) gestattet es, auch Summen von Übergangsintegralen in gewissen Fällen leicht zu berechnen. Wenn wir es mit einem Molekül vom Typ  $AB_p$  zu tun haben, wo  $p$  Außenatome B in gleichen Abständen  $R$  in irgendeiner Weise um ein Zentralatom A herum angeordnet sind, so ist der zweite Faktor in (17) für alle Außenatome B der gleiche und es ist einfach

$$\begin{aligned} \sum_b [b \vartheta_b \varphi_b | NL M_a] &= [B | NL \Sigma_a] \quad (19) \\ &\times \sum_b \left(\frac{4\pi}{2L+1}\right)^{1/2} S_{LM}(\vartheta_b, \varphi_b), \end{aligned}$$

wo im ersten Faktor B für irgendeines der Außenatome steht. Die Summe auf der rechten Seite von (18) ist vom Zentralatom A und dem Abstand  $R=R_b$  unabhängig und hängt nur von der geometrischen Anordnung der Außenatome ab. Sie lässt sich für eine Reihe von symmetrischen Anordnungen leicht auswerten. Ausdrücke von der Art wie (18) sind auch in der von HARTMANN<sup>8</sup> entwickelten Theorie der elektrostatischen Komplexe und ihrer Lichtabsorption von Bedeutung. Hier gibt (19) direkt die Energiestörung der Standardladungsverteilung beim Zentralatom durch das COULOMB-Potential  $V$  aller Außenatome [siehe das nach (1) Gesagte]. Alle Formeln für die Energiestörung eines bestimmten Terms des Zentralatoms lassen sich durch Linear-kombinationen von Ausdrücken wie (18) darstellen. Ist insbesondere  $M=0$  ( $\Sigma$ -Ladungsverteilung), so vereinfacht sich (19) wegen (6) zu

$$\sum_b [b \vartheta_b \varphi_b | NL \Sigma_a] = [B | NL \Sigma_a] \cdot \sum_b P_l(\cos \vartheta_b). \quad (19a)$$

Als Beispiel wollen wir den schon von ILSE und HARTMANN<sup>9</sup> behandelten Fall eines Komplexes vom Typ  $AB_6$  mit oktaedrischer Anordnung der B-Atome mit unseren Formeln (17) und (19) durchrechnen.

<sup>9</sup> F. E. ILSE u. H. HARTMANN, Z. Phys. Chem. **197**, 239 [1951].

Wir wollen den einfachsten Fall annehmen, daß das Zentralatom A nur ein einziges 3 d-Elektron besitzt, was z. B. beim  $Ti^{3+}$  der Fall ist. Wie von diesen Autoren gezeigt wurde, benötigt man dann nur die Energietörung für zwei der fünf 3 d-Funktionen, etwa  $3d\sigma$  und  $3d\delta_-$ , da der  $^2D$ -Term des  $Ti^{3+}$  im oktaedrischen Feld nur zweifach aufspaltet. Nach den Formeln des Anhangs ist

$$\begin{aligned} & \left( \frac{4\pi}{2L+1} \right) \cdot S_{LM}(\vartheta, \varphi) \\ &= \begin{cases} 0 & \text{für } M \neq 0 \\ 1 & \text{für } M = 0 \end{cases} \quad \left. \right\} \text{und } \vartheta = 0 \\ &= \begin{cases} 0 & \text{für } M \neq 0 \\ (-1)^L & \text{für } M = 0 \end{cases} \quad \left. \right\} \text{und } \vartheta = \pi, \\ &= \begin{cases} 0 & \text{für } L \text{ ungerade} \\ (-1)^{\frac{L-|M|}{2}} \cdot \frac{\sqrt{2(L+|M|)! (L-|M|)!}}{2^L [\frac{1}{2}(L+|M|)!]! [\frac{1}{2}(L-|M|)!]!} \cdot \begin{cases} \cos |M| \varphi & \text{für } L-|M| \text{ gerade} \\ \sin |M| \varphi & \text{für } L-|M| \text{ ungerade} \end{cases} & \text{für } L-|M| \text{ ungerade} \end{cases} \quad \left. \right\} \text{und } \vartheta = \pi/2, \\ &= \begin{cases} 0 & \text{für } L \text{ ungerade } (M=0) \\ (-1)^{L/2} \cdot \frac{L!}{2^L (L/2)!} & \text{für } L \text{ gerade } (M=0) \end{cases} \quad \left. \right\} \text{und } \vartheta = \pi/2. \end{aligned}$$

Man erhält für  $\sum_b$  (siehe Abb. 2)

- a)  $M=0$  :  $2 \left( 1 + (-1)^{L/2} \cdot \frac{L!}{2^{L-1} [(L/2)!]^2} \right)$  für  $L$  gerade und Null für  $L$  ungerade,  
b)  $M > 0$  :  $(-1)^{\frac{L-|M|}{2}} \cdot \frac{\sqrt{2(L+|M|)! (L-|M|)!}}{2^{L-1} [\frac{1}{2}(L+|M|)!]! [\frac{1}{2}(L-|M|)!]!} \cdot \left( 1 + (-1)^{\frac{|M|}{2}} \right)$  für  $L$  und  $M$  gerade, sonst Null,  
c)  $M < 0$  : Null für alle  $L, M$ .

Speziell ist für

$$[5S\Sigma], [5D\Sigma], [5G\Sigma] \text{ und } [5G\Gamma] \quad (23)$$

$$\sum_b 6 \quad 0 \quad , \quad 7/2 \quad \text{und} \quad \sqrt{35}/2.$$

Also werden nach (19), (20) und (23) die Energietörungen für die beiden 3 d-Funktionen

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= (3d\sigma | V | 3d\sigma) \\ &= 6[B | 5S\Sigma_a] + 315[b | 5G\Sigma_a], \end{aligned} \quad (24)$$

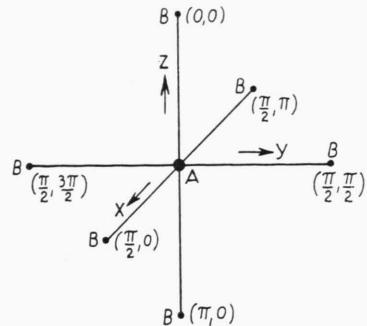
$$\begin{aligned} \Delta E_2 &= (3d\delta_- | V | 3d\delta_-) \\ &= 6[B | 5S\Sigma_a] - 210[b | 5G\Sigma_a]. \end{aligned}$$

Sie sind damit auf die beiden Standardintegrale  $[B | 5S\Sigma_a]$  und  $[B | 5G\Sigma_a]$  zurückgeführt<sup>10</sup>. Diese

$$\begin{aligned} (3d\sigma) (3d\sigma) &= [5S\Sigma] + 4[5D\Sigma] + 90[5G\Sigma], \\ (3d\delta_-) (3d\delta_-) &= [5S\Sigma] - 4[5D\Sigma] \\ &\quad + 15[5G\Sigma] - 15\sqrt{35}[5G\Gamma]. \end{aligned} \quad (20)$$

Es treten also nur  $L=0, 2, 4$  auf. Die Summe über die 6 Außenatome in (19) läßt sich mit den folgenden Werten für  $(4\pi/(2L+1))^{1/2} S_{LM}(\vartheta_b, \varphi_b)$  leicht berechnen.

Abb. 2.  
Koordinatensystem  
und Bezeichnungen  
bei dem oktaedrischen  
Komplex  $AB_6$ . An die  
Außenatome sind die  
Werte  $(\vartheta_b, \varphi_b)$  an-  
geschrieben.



für  $L-|M|$  ungerade } und  $\vartheta = \pi/2$ ,

können dann für die beliebigen Werte von  $R$  und  $\zeta_{3d}$  nach (I, 10) oder (18) numerisch berechnet werden. In ähnlicher Weise kann man auch für andere geometrische Anordnungen der Liganden verfahren.

Selbstverständlich kann die hier abgeleitete Darstellung (17) auch für solche Fälle verwendet werden, bei denen nicht alle Liganden einander gleich sind oder sich nicht alle im gleichen Abstand vom Zentralatom befinden. Ein wichtiges Beispiel hierfür ist die quantenmechanische Behandlung eines Mole-

<sup>10</sup> HARTMANN<sup>8</sup> drückt die Energietörungen (24) durch zwei Integrale  $G(0)$  und  $G(4)$  aus, die sich von unseren Standardintegralen um den Faktor  $48/8$  bzw.  $14175/8$  unterscheiden<sup>9</sup>.

küls vom Standpunkt des vereinigten Atoms aus. Auch hier treten Summen über Übergangsintegrale vom Typ

$$\sum_b Z_b K_{\alpha, \beta} (R_b) \quad (25)$$

auf, die die potentielle Energie der Ladungsverteilung  $a_\alpha(1) \cdot a_\beta(1)$  beim „vereinigten Atom“ im COULOMB-Feld aller Atome b mit den Kernladungen  $Z_b$  des betrachteten Moleküls darstellen.

### Anhang

wicklung von Ladungsverteilungen mit d-Elektronen nach Standardladungsverteilungen [N L M]

$$\left. \begin{array}{l} (n d\sigma) \cdot (n' d\sigma) \\ (n d\sigma) \cdot (n' d\pi_\pm) \\ (n d\sigma) \cdot (n' d\delta_\pm) \\ (n d\pi_\pm) \cdot (n' d\pi_\pm) \\ (n d\pi_\pm) \cdot (n' d\delta_\pm) \\ (n d\delta_\pm) \cdot (n' d\delta_\pm) \\ (n d\pi_\pm) \cdot (n' d\delta_\pm) \\ (n d\delta_\pm) \cdot (n' d\pi_\pm) \end{array} \right\} = F \left\{ \begin{array}{l} (N+1)! [N S \Sigma] + (N+3)! \frac{1}{14} [N D \Sigma] + (N+5)! \frac{1}{56} [N G \Sigma] \\ (N+3)! \frac{1}{28} [N D \Pi] + (N+5)! \frac{\sqrt{30}}{336} [N G \Pi], \text{ bzw. } \Pi \\ - (N+3)! \frac{1}{14} [N D \Delta] + (N+5)! \frac{\sqrt{15}}{336} [N G \Delta], \text{ bzw. } \Delta \\ (N+1)! [N S \Sigma] + (N+3)! \left( \frac{1}{28} [N D \Sigma] \pm \frac{\sqrt{3}}{28} [N D \Delta] \right) + (N+5)! \\ \quad \cdot \left( -\frac{1}{84} [N G \Sigma] + \frac{\sqrt{5}}{168} [N G \Delta] \right) \\ (N+3)! \frac{\sqrt{3}}{28} [N D \Delta] + (N+5)! \frac{\sqrt{5}}{168} [N G \Delta] \\ (N+1)! [N S \Sigma] - (N+3)! \frac{1}{14} [N D \Sigma] + (N+5)! \left( \frac{1}{336} [N G \Sigma] \pm \frac{\sqrt{35}}{336} [N G \Pi] \right) \\ (N+5)! \frac{\sqrt{35}}{336} [N G \Pi] \\ (N+3)! \frac{\sqrt{3}}{28} [N D \Pi] + (N+5)! \left( -\frac{\sqrt{10}}{672} [N G \Pi] \pm \frac{\sqrt{70}}{672} [N G \Phi] \right) \\ \pm (N+3)! \frac{\sqrt{3}}{28} [N D \Pi] + (N+5)! \left( \mp \frac{\sqrt{10}}{672} [N G \Pi] + \frac{\sqrt{70}}{672} [N G \Phi] \right) \end{array} \right\}$$

Es ist  $F = (\zeta/\bar{\zeta})^{n+1/2} \cdot (\zeta'/\bar{\zeta}')^{n'+1/2} \cdot [(2n)! (2n')!]^{-1/2}$ ,  $N = n + n' - 1$ . Für  $|m|$  bzw.  $|M| = 0, 1, 2, \dots$  steht  $\sigma, \pi, \delta, \dots$  bzw.  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ . Negative Werte von  $M$  sind durch einen Querstrich über den griechischen Buchstaben gekennzeichnet, das Vorzeichen von  $m$  ist als rechter unterer Index an  $\pi, \delta, \dots$  angeschrieben. Für  $L = 0, 1, 2, \dots$  steht  $S, P, D, \dots$ .

## Theorie des Anodenfalls

### V. Das Zischen des Homogenkohle-Hochstrombogens in Luft

Von W. BEZ \* und K. H. HÖCKER

Aus dem Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Z. Naturforsch. II a, 192–196 [1956]; eingegangen am 18. Januar 1956)

Als Beitrag zum Verstehen der Zischerscheinung geben wir im folgenden eine Theorie des Zischens, in der zuerst die hochfrequenten Schwankungen ( $\approx 80\,000$  Hz) von Stromstärke und Spannung als Folge eines instabilen Anodenfallmechanismus erklärt werden. Die starke Kontraktion der Entladung im Anodenfallgebiet (Mikrobrennfleck) führt zur Verdampfung der Anode. Diese bewirkt zusammen mit magnetischen Kräften die Zischfrequenzen (1500 Hz). — Die Frequenzen von hoch- und niederfrequenter Spannung werden abgeschätzt und mit der Erfahrung verglichen. Die Materialabhängigkeit der Zischfrequenz sowie die Zischneigung und der Zischeinsatz werden gedeutet.

Das Phänomen des Zischens beim Kohlebogen ist schon seit etwa 30 Jahren bekannt<sup>1</sup>. In neuerer Zeit

wurde es vor allem von WEIZEL und FASSBÄNDER<sup>2</sup> und von SCHLUGE und FINKELNBURG<sup>3</sup> experimentell

\* Dissertation D 93, Stuttgart 1955.

<sup>1</sup> A. v. ENGEL u. M. STEENBECK, Elektrische Gasentladungen Bd. II, Springer Berlin, 1934.

<sup>2</sup> W. WEIZEL u. J. FASSBÄNDER, Z. techn. Phys. **21**, 391 [1940].  
W. WEIZEL u. J. FASSBÄNDER, Z. Phys. **120**, 252 [1943].

<sup>3</sup> H. SCHLUGE u. W. FINKELNBURG, Z. Phys. **122**, 714 [1944].  
W. FINKELNBURG, Hochstromkohlebogen, Springer, Berlin 1948.