

Abb. 2. Intensitätsverteilung im Querschnitt des schlanken Kaliumatomstrahles bei verschiedenen Chlorofentemperaturen.

Abbildung beziehen sich auf verschieden große Chlorstrahlintensitäten. Abb. 1 stellt Messungen an einem breiten, Abb. 2 solche an einem schlanken Strahl dar. Mit der Strahl- und Detektorbreite ist das Winkelauflösungsvermögen der Versuchsanordnung jeweils so gewählt worden, daß im Falle von Abb. 1 als Ergebnis der gaskinetische Stoßradius, im Falle von Abb. 2 sein quantenmechanischer Grenzwert zu erwarten gewesen wäre. Das Ergebnis der Auswertung des Versuches 1 (Abb. 1) ist 14,9 Å, das des Versuches 2 13,7 Å (gemittelt aus 3 Versuchsserien mit den Ergebnissen 12,1; 14,5 und 14,5 Å). Zum Vergleich sei erwähnt, daß die Ionenradien des Kaliums bzw. Chlors 1,33 Å bzw. 1,81 Å betragen.

Die gemessenen Werte liegen also in der Nähe der quantenmechanischen Streuradien (etwa 20 Å), wie sie mit Molekularstrahlapparaturen hohen Winkelauflösungsvermögens (schlanker Strahl, kleiner Detektor)

ermittelt werden können, wo also selbst sehr kleine Ablenkungen der Teilchen noch als Stöße gezählt werden. Das ist zwar im Fall der Abb. 2 zu erwarten gewesen, aber nicht bei den Messungen von Abb. 1. Es ist damit also festgestellt, daß beim Stoßprozeß zwischen Kaliumatomen und Chlormolekülen schon in relativ großer Entfernung Wechselwirkungen stattfinden, die zu größeren Winkelablenkungen der Teilchen führen, als es VAN-DER-WAALSSCHE Kräfte tun.

Die bimolekulare Austauschreaktion  $K + Cl_2 \rightarrow KCl + Cl$  hat bekanntlich eine verschwindende Aktivierungsenergie. Deshalb ist es naheliegend, den geschilderten experimentellen Befund damit zu deuten, daß zwischen den Stoßpartnern die obige chemische Reaktion stattfindet.

Dieser Schluß wird durch Rechnungen von MAGEE<sup>4</sup> erhärtet, der 25,3 Å angegeben hat als denjenigen Kernabstand im Kaliumchlorid-Molekül, in dem sich die energetisch tiefsten hetero- und homöopolaren Potentialkurven schneiden. TAYLOR und DATZ<sup>5</sup> haben als Gesamtwirkungsquerschnitt des Stoßprozesses zwischen Kaliumatomen und Chlormolekülen bei kleinem Auflösungsvermögen 16,4 Å gefunden. Die Reaktion  $K + HBr \rightarrow KBr + H$  ist jedoch mit einer relativ großen Aktivierungsenergie verbunden (3,4 kcal), so daß hier ein großer Teil der Stöße nicht zu chemischen Reaktionen führen kann.

Die experimentellen Untersuchungen werden fortgesetzt, ein ausführlicher Bericht ist vorgesehen.

Der Verfasser möchte Frau Dr. SÄNGER-BREDT für die Themenstellung und Förderung dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der zu ihrer Durchführung notwendigen Mittel danken.

<sup>4</sup> J. L. MAGEE, J. Chem. Phys. **8**, 687 [1940].

<sup>5</sup> E. H. TAYLOR u. SH. DATZ, J. Chem. Phys. **23**, 1711 [1955].

## Lichtstreuung an sphärischen Metallpartikeln

Von R.-H. GIESE

Astronomisches Institut der Universität Tübingen  
(Z. Naturforschg. **14 a**, 1085–1088 [1959]; eingeg. am 11. November 1959)

### 1. Rechnung

Auf eine homogene Metallkugel vom Radius  $r$  falle unpolarisiertes Licht der Wellenlänge  $\lambda$  mit einer Intensität  $I_0 = 1$ . Dann ist die Intensität des unter dem Winkel  $\vartheta$  gegen die Richtung des einfallenden Strahles gestreuten Lichtes in der zur Visionsebene elektrisch senkrechten bzw. parallelen Polarisationsrichtung

$$I_1 = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_1 \quad \text{bzw.} \quad I_2 = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_2.$$

Die Intensitätsfunktionen  $i_1$  und  $i_2$  lassen sich nach der MIESCHEN Theorie<sup>1</sup> berechnen.

$$i_1 = \left| \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \tau_n + P_n \tau_n) \right|^2, \\ i_2 = \left| \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \tau_n + P_n \pi_n) \right|^2. \quad (1)$$

Dabei sind  $A_n$  und  $P_n$  die MIE-Koeffizienten, die sich aus den RICCATI-BESSEL-Funktionen

$$S_n(x) = \left( \frac{\pi x}{2} \right)^{1/2} J_{n+1/2}$$

und

$$C_n(x) = (-1)^n \left( \frac{\pi x}{2} \right)^{1/2} J_{n-1/2}$$

für den die Teilchengröße repräsentierenden Parameter  $\alpha = 2\pi r/\lambda$  und die Größe  $\beta = m\alpha$  als Argument gewin-

<sup>1</sup> H. C. VAN DE HULST, Light Scattering by Small Particles, Wiley & Sons, New York; Chapman & Hall, London 1957.



$m$	$\vartheta$	$\alpha$	Bemerkungen
1,27–1,37 $i$	$0^\circ (2^\circ) 180^\circ$	0,25 (0,25) 1,5 2,0 (0,5) 7,0 8,0 (1,0) 16,0	Eisen bei = 440 m $\mu$
1,38–1,5 $i$	$0^\circ (10^\circ) 180^\circ$	1 (1) 3 und 4 (2) 16	Eisen bei = 508 m $\mu$
1,7–1,84 $i$	$0^\circ (10^\circ) 180^\circ$	1 (1) 3 und 4 (2) 16	Eisen bei = 668 m $\mu$
1,41–4,1 $i$	$0^\circ (10^\circ) 180^\circ$	1 (1) 3 und 4 (2) 12	Zink bei = 508 m $\mu$
1,33–6 $i$	$0^\circ (10^\circ) 180^\circ$	1, 2, 4, 6	$\kappa=0; 0,5; 1; 1,33; 2; 3; 4$
1,33– $\kappa \cdot i$	$0^\circ (10^\circ) 180^\circ$	10	
1,33–0 $i$	$0^\circ (2^\circ) 180^\circ$	0,5 (0,5) 7,0 8,0 (1) 15,0	

$m$  = Brechungsindex,  $\vartheta$  = Streuwinkel,  $\alpha$  = Teilchenumfang/Lichtwellenlänge.

Tab. 1. Gerechnete Streufunktionen.

$\vartheta$ $m$	1,33	1,33–0,5 $i$	1,27–1,37 $i$	1,38–1,5 $i$	1,7–1,84 $i$	1,41–4,1 $i$
	$i_1$	$i_1$	$i_1$	$i_1$	$i_1$	$i_1$
$0^\circ$	3574,	3404,	3950,	3993,	4022,	4113,
$10^\circ$	790,2	1346,	1571,	1582,	1585,	1669,
$20^\circ$	279,8	23,53	48,75	49,43	51,29	66,56
$30^\circ$	200,4	57,10	80,10	81,15	82,81	98,21
$40^\circ$	102,1	11,05	25,21	26,12	27,99	35,64
$50^\circ$	35,04	13,12	25,20	25,81	27,24	38,15
$60^\circ$	38,14	7,252	17,62	18,38	19,98	27,60
$70^\circ$	3,691	5,684	14,78	15,38	16,83	26,33
$80^\circ$	13,20	4,587	12,97	13,66	15,18	23,49
$90^\circ$	2,442	3,533	11,14	11,76	13,24	22,50
$100^\circ$	2,568	3,079	10,25	10,91	12,42	21,25
$110^\circ$	5,018	2,579	9,236	9,865	11,37	20,91
$120^\circ$	7,289	2,260	8,612	9,259	10,77	19,73
$130^\circ$	8,915	2,063	8,081	8,719	10,25	20,10
$140^\circ$	21,22	1,824	7,611	8,237	9,706	18,59
$150^\circ$	14,92	1,764	7,398	8,048	9,624	20,05
$160^\circ$	36,29	1,641	7,083	7,701	9,190	18,97
$170^\circ$	18,04	1,542	7,068	7,719	9,180	15,59
$180^\circ$	14,03	1,518	7,175	7,878	9,420	14,68
	$i_2$	$i_2$	$i_2$	$i_2$	$i_2$	$i_2$
$0^\circ$	3574,	3404,	3950,	3993,	4022,	4113,
$10^\circ$	929,8	1216,	1209,	1215,	1228,	1242,
$20^\circ$	236,6	0,281	8,595	9,946	14,84	100,1
$30^\circ$	242,5	30,94	18,79	17,45	16,27	17,87
$40^\circ$	109,3	3,329	11,98	12,46	13,55	43,82
$50^\circ$	62,76	1,319	0,460	0,701	2,087	18,70
$60^\circ$	36,53	1,241	3,775	3,791	3,999	14,29
$70^\circ$	22,70	0,085	3,829	4,649	6,924	27,78
$80^\circ$	12,31	0,3164	2,465	2,611	3,046	8,274
$90^\circ$	14,32	0,571	5,088	5,948	8,209	27,08
$100^\circ$	4,969	0,512	3,738	4,086	4,894	10,32
$110^\circ$	11,52	0,956	5,762	6,575	8,671	25,25
$120^\circ$	7,027	0,963	5,043	5,504	6,586	14,06
$130^\circ$	7,455	1,217	6,412	7,195	9,146	22,28
$140^\circ$	17,10	1,360	6,076	6,623	7,957	17,35
$150^\circ$	5,063	1,371	6,693	7,348	8,803	15,53
$160^\circ$	12,76	1,613	6,840	7,496	9,247	25,25
$170^\circ$	10,00	1,578	6,813	7,403	8,828	18,69
$180^\circ$	14,03	1,518	7,175	7,878	9,420	14,68

Tab. 2. Streufunktionen für  $\alpha=10$ .

nen lassen. Der Brechungsindex  $m$  ist für Metallteilchen wegen der Absorption komplex. Die Winkelabhängigkeit der Streustrahlung wird durch die Funktionen  $\pi_n(\vartheta)$  und  $\tau_n(\vartheta)$  gegeben. Letztere lassen sich aus den

LEGENDRE-Polynomen bilden. Zur Berechnung von  $i_1$  und  $i_2$  wird die Reihe (1) nach Erreichen der gewünschten Genauigkeit bei der Ordnung  $n=N$  abgebrochen ( $N > \alpha$ ). Da für Metallteilchen wegen des komplexen

Brechungsindex der Aufwand zur Berechnung erheblich ist, wurde die Rechnung zunächst nur bis  $N=24$  bzw.  $\alpha=16$  getrieben und der Siemens-Digitalrechner 2002 eingesetzt. In die Maschinen wurden  $\alpha$ ,  $m$  und der Winkelbereich  $0^\circ$  ( $\Delta\theta$ )  $180^\circ$  eingegeben und dafür bis zur gewünschten Ordnung  $N$  die  $S_n$ ,  $C_n$ ,  $A_n$ ,  $P_n$ ,  $\tau_n$ ,  $\pi_n$  gerechnet. Darauf erfolgte sofort die Bildung der Streufunktionen  $i_1$  und  $i_2$ . Sie wurden für den Winkelbereich  $0^\circ$  bis  $180^\circ$  mit der gewünschten Schrittweite  $\Delta\theta$  ausgedruckt. Zu Kontrollzwecken konnten jedoch auch  $S_n$ ,  $C_n$ ,  $A_n$ ,  $P_n$ ,  $\pi_n$  und  $\tau_n$  ausgegeben werden. Tab. 1 gibt einen Überblick über die gerechneten Streufunktionen.

## 2. Ergebnisse

In Abb. 1 bis 3 werden einige charakteristische Streukurven für Eisenteilchen ( $m=1,27-1,37i$ ) und dielektrische Teilchen ( $m=1,33$ ) gezeigt. Die Berechnungen für 1,33 erfolgten lediglich zu Vergleichszwecken, geben

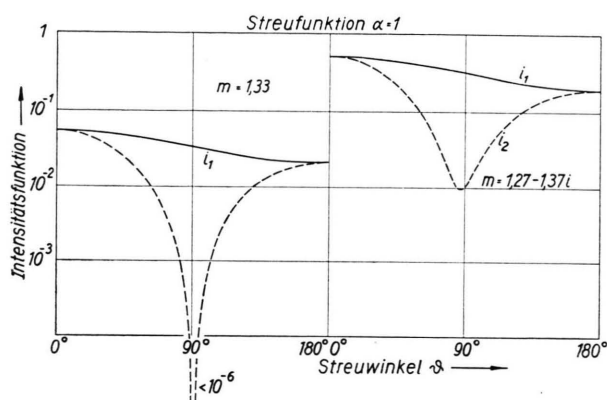


Abb. 1. Streufunktion für  $\alpha=1$  (Bezeichnungen vgl. Abb. 3).

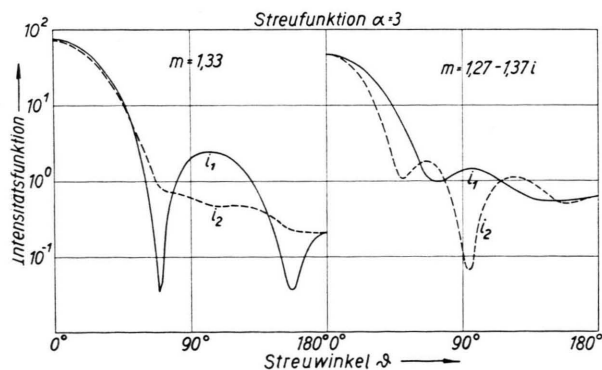


Abb. 2. Streufunktion für  $\alpha=3$  (Bezeichnungen vgl. Abb. 3).

aber wegen der  $2^\circ$ -Intervalle gleichzeitig eine Verfeinerung der von PENNDORF<sup>2</sup> berechneten Funktionen für  $m=1,33$  mit  $5^\circ$ -Winkelintervallen. Bei kleinsten Teilchen ( $\alpha \leq 1$ ) erinnern sowohl bei Eisen als auch bei  $m=1,33$  die Streufunktionen sehr an die Streuung an Elektronen:  $i_1$  ist annähernd konstant,  $i_2$  zeigt ein ein-

ziges starkes Minimum bei  $90^\circ$  (Abb. 1). Es ist  $i_1 > i_2$ . Bei Teilchen vom Durchmesser etwa einer Lichtwellenlänge (Abb. 2) ist der Unterschied zwischen Metallen

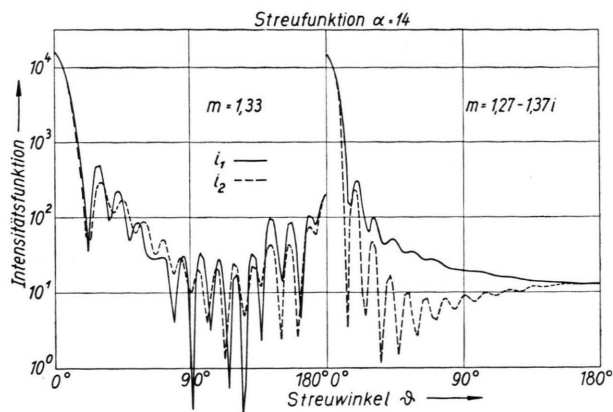


Abb. 3. Streufunktion für  $\alpha=14$ ; links: dielektrisches Teilchen ( $m=1,33$ ); rechts: absorbierendes Teilchen ( $m=1,27-1,37i$ ;  $\alpha$  = Teilchenumfang/Wellenlänge;  $\theta$  Streuwinkel (gegen Richtung des einfallenden Strahls).  $i_1$  Intensitätsfunktion des Streulichts ( $\mathcal{E} \perp$  Visionsebene),  $i_2$  Intensitätsfunktion des Streulichts ( $\mathcal{E} \parallel$  Visionsebene).

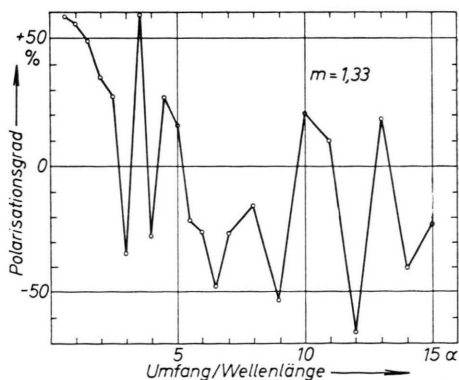
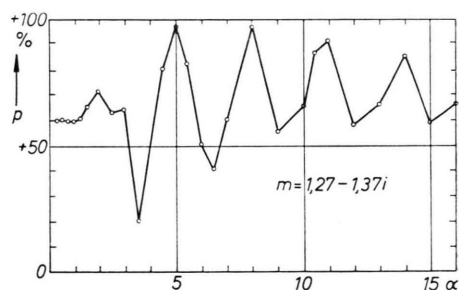


Abb. 4. Polarisationsgrad  $p$  für den Streuwinkel  $\theta = 60^\circ$ ; oben: absorbierendes Teilchen, unten: dielektrisches Teilchen,

$$p = \frac{i_1 - i_2}{i_1 + i_2}, \quad \alpha = \frac{\text{Teilchenumfang}}{\text{Wellenlänge}}.$$

<sup>2</sup> R. PENNDORF, Tables of Mie Scattering Functions for Spherical Particles, Geophysical Research Paper No. 45, Cambridge Air Force Research Center.

und Dielektrika erheblich und es kommen in beiden Fällen sowohl positive als auch negative Polarisationsgrade  $p = (i_1 - i_2)/(i_1 + i_2)$  vor. Für größere ( $\alpha > 5$ ) Teilchen wird bei Eisen – im Gegensatz zu dielektrischen Partikeln – wieder  $i_1 > i_2$ . Alle gerechneten Streukurven für  $m = 1,27 - 1,37 i$  zeigen den durch Abb. 3 dargestellten charakteristischen Verlauf: Auf die Beugungsspitze bei  $0^\circ$  folgt ein zunächst stark abfallender und gewellter Verlauf von  $i_1$ . Mit wachsendem  $\vartheta$  nimmt die Steigung der Kurve ab und  $i_1$  verläuft für  $\vartheta > 90^\circ$  fast konstant;  $i_2$  besitzt mehrere ausgeprägte Maxima und Minima, darunter ein Hauptminimum zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ . Die Oszillationen der Streukurven nehmen sowohl bei  $i_1$  als auch  $i_2$  gegen  $180^\circ$  hin um so rascher ab, je größer das Teilchen ist. Besonders bemerkenswert ist der hohe positive Polarisationsgrad der Metallteilchen. Er ist bei  $\vartheta = 60^\circ$  für  $m = 1,27 - 1,37 i$  in Abhängigkeit von der Teilchengröße in Abb. 4 aufgetragen und wird dem entsprechenden Fall für  $m = 1,33$  gegenübergestellt. Für  $m = 1,38 - 1,5 i$ ;  $1,7 - 1,84 i$  ist der Verlauf der Streufunktion von derjenigen für  $1,27$

$-1,37 i$  nur wenig verschieden. Auch der Fall  $1,41 - 4,1 i$  zeigt noch einen grundsätzlich ähnlichen Verlauf, jedoch ist auch für  $\alpha > 5$   $i_2$  stellenweise größer als  $i_1$ . Das schwach absorbierende Teilchen  $\alpha = 10$ ,  $m = 1,33 - 0,5 i$  verhält sich grundsätzlich ähnlich wie Eisen. Nur bei den rein dielektrischen Teilchen ( $m = 1,33$ ) ist das Verhalten der Streufunktionen ab  $\alpha > 1$  völlig von den absorbierenden Teilchen verschieden. Als Beispiel werden in Tab. 2 die Streufunktionen für den Fall  $\alpha = 10$  gegenübergestellt.

Herrn Prof. Dr. H. SIEDENTOPF danke ich sehr für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stets förderndes Interesse. Die Fertigstellung der Programmbanden erfolgte am Rechenzentrum der Universität Tübingen. Die Brauchbarkeit einzelner Programmierwege konnte an den Rechenzentren der TH Stuttgart (Z 22) und des Hauses Siemens & Halske (2002) erprobt werden. Die eigentliche Rechenzeit wurde in großzügiger Weise vom Rechenzentrum der TH Aachen (Siemens 2002) zur Verfügung gestellt. Allen genannten Stellen sei hiermit herzlich gedankt.

## BERICHT

# Die theoretische Berechnung leichter Atome und Moleküle mit Hilfe des Variationsverfahrens

Von B. KOCKEL\*

(Z. Naturforschg. 14 a, 1088–1097 [1959]; eingegangen am 24. April 1959)

## 1. Die Arbeitsweise des Variationsverfahrens

Die experimentelle Spektroskopie liefert die Wellenlängen des von Atomen oder Molekülen emittierten oder absorbierten Lichts und ordnet sie so um, daß die zugehörigen Wellenzahlen als Differenzen von Termen erscheinen. Aufgabe der theoretischen Spektroskopie ist es, die Lage dieser Terme und die Eigenschaften der zugehörigen Atom- oder Molekülzustände zu berechnen. In analytischer Form und exakt sind solche Berechnungen nur bei Einelektronensystemen möglich. Bereits von zwei Elektronen an ist man auf Näherungsverfahren angewiesen. Als solche benutzt man drei Methoden, das THOMAS-FERMI-, das HARTREE-FOCK- und das Variationsverfahren. Das letztere liefert die besten Resultate, ist aber wegen des stark mit der Elektronenzahl steigenden Rechenaufwands nur bei leichten Atomen und Molekülen benutzbar. Im Bereich der Atome erstreckt sich sein Anwendungsbereich deshalb bisher nur ungefähr über die erste Reihe des periodischen Systems. Wegen einer weiteren rechnerischen Schwierigkeit sind auch fast nur die tiefstgelegenen Zustände der Atome

He bis Ne berechnet worden, nur beim Helium hat man auch die Lage einiger angeregter Zustände theoretisch bestimmt.

Das Variationsverfahren geht aus von einem Satz, der in Worten besagt, daß die Energiemittelwerte für beliebige Zustandsfunktionen größer oder gleich dem Energiewert des Grundzustands des behandelten Atoms oder Moleküls sind. Die zugehörige Formel heißt also

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \geq E_{\text{Grundzustand}} \quad (1)$$

Hier sind  $H$  der HAMILTON-Operator des Systems,  $\psi$  eine beliebige Funktion (für die natürlich die beiden Integrale existieren müssen) und  $\int \dots d\tau$  Integrale über den zugehörigen Konfigurationsraum. Das Gleichheitszeichen steht nur dann in (1), wenn links die exakte Zustandsfunktion des Grundzustands eingesetzt wird. Der Beweis von (1) ist längst in die Lehrbücher eingegangen. Deshalb soll der Inhalt dieser Beziehung hier und in einer Abbildung (Abb. 1) erläutert werden, die für eine Reihe von Funktionen  $\psi$  die Energiemittelwerte des Wasserstoffatoms angibt. Gewählt wurden

\* Institut für Theoretische Physik der Humboldt-Universität Berlin.