

Ausführlicher geschrieben, haben wir somit

$$\Phi(\eta, r_1 r_2) = \left(\frac{2\pi}{\eta} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{\eta}{2} r_{12}^2 \right\} \cdot \int \exp \left\{ -2\eta [\frac{1}{2}(r_1 + r_2) - \xi]^2 \right\} f(\xi) d\xi, \quad (9)$$

wobei noch betont werden muß, daß das Integral eine Funktion von $\frac{1}{2}(r_1 + r_2)$ darstellt.

Die Darstellung der abgeschlossenen Schalen kann daher mit Hilfe der Gaußschen Integral-Transformation in Korrelationsfunktionen nach (9) übergeführt werden.

Die Funktion $f(\xi)$ ist in der Regel frei. Damit aber Φ normierbar ist, muß das Integral [nach (5)]

$$\iint_{\xi' \xi'} f(\xi') S(\xi, \xi') f(\xi) d\xi d\xi' \quad (10)$$

existieren, wobei

$$S(\xi, \xi') = \int_r G(r, \xi) G(r, \xi') dr. \quad (10 \text{ a})$$

Setzen wir dann (7) in (10 a) ein und betrachten zur Diskussion vereinfacht nur eine Koordinate x , so gilt

$$S(x, x') \approx e^{-\text{const}(x-x')^2}, \quad (11)$$

so daß (10) in

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-\text{const}(x-x')^2} f(x') dx dx' \quad (12)$$

übergeht. Nach Einführung der Transformation

$$x - x' = u, \quad x = v \quad (13)$$

und damit

$$du dv = dx dx' \quad (13 \text{ a})$$

erhalten wir für (12)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(v) e^{-\text{const} u^2} f(v-u) du dv \quad (14)$$

und sehen, daß f hinreichend stark für $x \rightarrow \infty$ verschwinden muß, damit (11) existiert.

Zur Interpretation der Elektronenverteilungen nach dem SCF-MO-P(LCGO)-Verfahren

H. PREUSS

Institut für Theoretische Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 25 a, 161—164 [1970]; eingegangen am 28. November 1969)

Nach einem kurzen Überblick über das SCF-MO-P(LCGO)-Verfahren werden die verschiedenen Möglichkeiten diskutiert, die sich aus einer Analyse der Elektronenverteilungen ergeben. In diesem Zusammenhang werden bestimmte graphische Darstellungen (Diagramme) angegeben.

1. Überblick

Die primitive Fassung¹ [P(LCGO)] des SCF-Verfahrens kann durch zwei Punkte charakterisiert werden.

1. Die Einelektronen-Molekülfunktion Φ' wird durch eine Linearkombination von M reinen Gauß-Funktionen² χ_p' dargestellt.

$$\Phi' = \sum_{p=1}^M c_p \chi_p', \quad (1)$$

wobei

$$\chi_p' = \left(\frac{2\pi}{\eta_p} \right)^{3/4} e^{-\eta_p(r-r_p)^2} = \chi_p'(\eta_p, r_p, r). \quad (2)$$

2. Bei einem n -Elektronensystem ist in

$$M = \frac{1}{2}n + n' \quad (3)$$

der Wert von n' klein gehalten.

Der wesentlichste Punkt ist in der Kleinheit von n' zu sehen, denn für größere n' geht die Primitivfassung in die bekannte LCGO-Darstellung über. Dennoch führt der kleine Wert von n' zu neuen Aspekten.

So geht im Rahmen der abgeschlossenen Schalen für $n'=0$ das Verfahren in die FSGO-Methode³ über, die mit dem KGO-Verfahren unter Verwendung einer Konstellation identisch ist⁴. In diesem Fall hat die Wellenfunktion ψ die Form

$$\psi = |\chi_1 \bar{\chi}_1 \chi_2 \bar{\chi}_2 \dots \chi_{n/2} \bar{\chi}_{n/2}|, \quad (4)$$

wenn

$$\begin{cases} \chi_p \\ \bar{\chi}_p \end{cases} = \chi_p' \begin{cases} \alpha & (\alpha, \beta \text{ Spinfunktionen}) \\ \beta \end{cases} \quad (4 \text{ a})$$

und sie läßt sich nur dann angeben, wenn das Mole-

² H. PREUSS, Z. Naturforsch. 11 a, 823 [1956].

³ A. A. FROST, J. Am. Chem. Soc. 89, 3064 [1967] u. Fortsetzungen.

⁴ H. PREUSS, Mol. Phys. 8, 157 [1964].

¹ H. PREUSS, Intern. J. Chem. 2, 651 [1968].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

kül (Atomsystem) durch *eine* Valenzstruktur dargestellt werden kann (lokalisierte Valenzen).

Führen wir die Halbwertsbreite $\varrho \sqrt{\ln 2}$ der Gauß-Funktion (2) ein³

$$\varrho = \frac{1}{\sqrt{\eta}}, \quad (5)$$

so können die M GO's anschaulich durch M Kugeln mit den Radien ϱ_p ($p = 1, 2, \dots, M$) dargestellt werden, wobei ihre Lagen im Raum durch r_p gegeben sind. Eine zweidimensionale Darstellung wäre dann durch Kreise vorzunehmen.

Die Lage der M Gauß-Funktionen und ihre ϱ_p -Werte werden unter Verwendung von (4) durch Minimisierung der Gesamtenergie erhalten. Diese Energie wollen wir als Konstellationsgrenze (Konstellationslimit) bezeichnen, wobei es sich dabei im einzelnen um die tiefste Energie handelt, die mit einer Gauß-Konstellation (KGO) erhalten werden kann.

2. Die Elektronenverteilungen

Während im Fall $n' = 0$ alle Gauß-Orbitale mit zwei Elektronen besetzt werden (abgeschlossene Schalen), tritt für $n' > 0$ eine neue Möglichkeit auf. Sie beruht darauf, daß sich aus der jetzt vorliegenden Wellenfunktion

$$\psi = |\Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \Phi_{n/2} \bar{\Phi}_{n/2}| \quad (6)$$

mit

$$\left. \begin{array}{l} \Phi_j \\ \bar{\Phi}_j \end{array} \right\} = \Phi_j' \left. \begin{array}{l} \alpha \\ \beta \end{array} \right\} \quad (6 \text{ a})$$

gewisse Größen

$$P_{rs} = \sum_{j=1}^{n/2} c_{rj} c_{sj} \quad (7)$$

$$(\Phi_j = \sum_{p=1}^M c_{pj} \chi_p)$$

herleiten lassen, aus denen Schlüsse auf die Elektronenverteilungen gezogen werden können. Man bezeichnet allgemein P_{rs} als Bindungs- und Ladungsordnungsmatrix, was etwa ihrer Bedeutung bei den konventionellen SCF-MO-LCAO-Verfahren oder beim Hückel-Verfahren mit seinen Varianten entspricht.

Aber schon in der LCGO-Darstellung und in noch stärkerem Maße bei der Primitivdarstellung muß P_{rs} allgemeiner interpretiert werden. Aus diesem Grunde

⁵ A. CHIRGWIN and C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc. London A **201**, 197 [1950].

⁶ R. JANOSCHEK, in Vorbereitung.

ist es günstiger, an Stelle von P_{rs} die Matrixelemente $R_{pq} = \sum_{r=1}^M (S_{pr} P_{rq} + S_{qr} P_{rp})$; $S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q dr \quad (8)$

einzuführen, für die dann gilt⁵

$$\sum_{p=1}^M R_{pp} = n. \quad (8 \text{ a})$$

Aus (8 a) läßt sich weiter die Größe

$$R_{pp} = n_p \quad (9)$$

als Besetzungszahl der Gauß-Funktion χ_p interpretieren, wobei sich für $n' = 0$ alle n_p zu zwei ergeben. Für $n' > 0$ gilt dann⁶

$$2 \geq n_p \geq 0; \quad (10)$$

n_p ist also ein Maß dafür, wieviele der n Elektronen bei der Beschreibung der Elektronendichte durch (6) im Mittel von der p -ten Gauß-Funktion im Rahmen der Darstellung (1) Gebrauch machen.

3. Analyse der Elektronendichte

Mit Hilfe der im vorhergehenden Abschnitt erhaltenen Besetzungszahlen n_p ($p = 1, 2, \dots, M$) läßt sich eine sehr einfache und anschauliche Analyse der Elektronenverteilungen vornehmen, die zwar nicht invariant gegenüber einer Basistransformation * [das gilt nur für (8 a)] und auch nicht willkürfrei ist, aber dennoch näherungsweise Einblicke in die im Molekül vorliegenden Elektronendichten erlaubt.

Da wir hier die Primitivfassung zugrunde legen, können wir in der Regel zwei Positionen von reinen Gauß-Funktionen unterscheiden:

- a) Die Funktion liegt in einem Atomkern.
- b) Die Position der Funktion befindet sich zwischen den Atomkernen.

Was den Fall b) betrifft, so befindet sich die Funktion entweder

b¹) auf der Verbindungsachse zweier Atome oder

b²) in irgend einer Richtung von einem Atom entfernt, die nicht zu einem anderen Atom hinweist.

b¹) und b²) können einmal durch die Darstellung einer sogenannten p-Gruppe (entsprechend d- und f-Gruppen)²

$$\chi_p'(\eta, r_p, r) - \chi_{p'}(\eta, r_{p'}, r) \quad (11)$$

* Wobei üblicherweise angenommen wird, daß die Besetzungs- zahlen jeweils auf die vorliegende Basis bezogen sind, die allgemein in der Linearkombination (1) auftreten.

aufreten, wobei r_p und $r_{p'}$ symmetrisch auf beiden Seiten eines Atoms λ liegen

$$\begin{aligned} |r_p - r_\lambda| &= |r_{p'} - r_\lambda| \\ r_p - r_\lambda &= r_\lambda - r_{p'}. \end{aligned} \quad (11 \text{ a})$$

zum anderen durch Beschreibung einer σ -Bindung [Fall b¹⁾], wobei für gleichatomige Bindungen die Lage der Funktion den Atomabstand halbiert. Schließlich erfaßt b²⁾ auch den Fall des „einsamen Elektronenpaares“.

Die Analyse geschieht dadurch, daß die Gauß-Funktionen einem Zentrum (Atom) und/oder einer Bindung zugeordnet werden, wobei im Fall (11) die Gruppenbesetzungszahl verwendet wird, zumal die Linearkeoeffizienten der Gruppe festgelegt sind.

Auf diese Weise werden bestimmte Summen von Besetzungszahlen für die jeweiligen Atome erhalten, die angeben, wieviel Elektronen im Mittel zu diesem Atom „gehören“.

Die Zuordnung selbst ist auf verschiedene Weisen möglich.

Während es im Falle a), sowie für b²⁾, wenn es sich um p-Gruppen oder einsame Elektronenpaare handelt, eindeutig ist, wie zugeordnet werden muß, ergeben sich im Falle b¹⁾ mehrere Möglichkeiten.

- I) Man kann dieses n_p als Besetzungszahl der jeweiligen Zweielektronenbindung auffassen.
- II) Man kann n_p auf die beiden Zentren verteilen. Grundsätzlich können beide Wege eingeschlagen werden, doch wäre im Falle II) noch im einzelnen die Aufteilung zu klären.

Als grobe Näherung wird man die Bindungsbesetzungszahl zu gleichen Teilen auf die beiden Zentren (Atome) schlagen. Besser wird es allerdings sein, wenn n_p bei einem Atomabstand R_{AB} der beiden Atome A und B in

$$n = n_A + n_B \quad (12)$$

aufgeteilt wird, wobei die Aufteilung proportional der Lage von χ_p auf der Verbindungsachse AB durchgeführt wird, also nach

$$\begin{aligned} n_A &= n_p R_{pB}/R_{AB}, \\ n_B &= n_p R_{pA}/R_{AB}, \end{aligned} \quad (13)$$

wobei

$$R_{AB} = R_{pA} + R_{pB}. \quad (13 \text{ a})$$

Es ist zu vermuten, daß der Abstand R_{pA} der Gauß-Funktion von A (bzw. R_{pB}) Aufschluß über die Polarität der Bindung geben könnte. Hier sind weitere Untersuchungen in Vorbereitung. Offenbleibt auch

dabei vorerst die Frage, wie zu verfahren ist, wenn mehrere Gauß-Funktionen auf einer Atomverbindungsachse liegen. Sind diese außerhalb der Verbindungsachse lokalisiert, so darf wohl auf einen Mehrfachbindungscharakter der Bindung geschlossen werden.

Auf die oben angegebene Weise erhalten wir dann bestimmte Besetzungszahlen für die Atome und Bindungen, die wir Zentren- und Bindungszahlen nennen wollen (etwa n_{AB} oder n_A).

4. Die Diagramme

Als Ausgangspunkt betrachten wir ein Ladungsdiagramm, welches aus Atom- und Bindungszahlen besteht, die sich aus der einfachen Darstellung einer Valenzstruktur ergeben, wobei die Atomzahlen der Anzahl der Elektronen des jeweiligen Atoms entsprechen. Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen erhalten die Bindungszahlen 2, 4 und 6. Ein solches Diagramm wollen wir ein *Idealdiagramm* nennen. Im Gegensatz dazu nennen wir ein Diagramm, welches die nach dem oben angegebenen Verfahren [SCF-MO-P(LCGO)] erhaltenen Zentren- und Bindungszahlen aufweist, ein *Absolutdiagramm*. Werden die Differenzzahlen zwischen diesen beiden Diagrammen zusammengefaßt, wobei die Werte des Absolutdiagramms von denen des Idealdiagramms abgezogen werden, so entsteht ein *inneres Differenzdiagramm*. Negative Werte im letzteren beschreiben dann Positionen mit Ladungüberschuß. Entsprechend umgekehrt gilt, daß positive Werte bei Positionen mit Ladungsmangel anzutreffen sein werden.

Differenzbildungen zwischen Absolutdiagrammen werden *Bezugsdifferenzdiagramme* genannt, wobei wohl nur solche Absolutdiagramme verglichen werden können, die sich durch bestimmte Änderungen unterscheiden, während der überwiegende Teil des Moleküls erhalten geblieben ist.

Die Diskussionen um die Interpretation solcher Diagramme sind zur Zeit keineswegs abgeschlossen. Im besonderen muß noch eingehender der Zusammenhang zwischen Funktionsbasis und Fundierung der erhaltenen Informationen näher untersucht werden, wobei die Genauigkeit der Eingaben bezüglich der Funktionsbasen und Kernkoordinaten sicherlich eine Rolle spielt⁶.

Es darf dabei nicht vergessen werden, daß es sich bei dem oben erwähnten SCF-Verfahren um ein qualitatives ab-initio-Verfahren handelt¹, dessen Aus-

sagen mit Hilfe der angegebenen Besetzungszahlen und Diagramme nur auf allgemeine Zusammenhänge hinweisen kann. Eine quantitative Auswertung aller Ergebnisse ist dabei nicht zu erwarten. Aber schon

⁷ Man vergleiche hier besonders die Analyse der Elektronenverteilungen nach R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 [1955], mit der die hier angegebene in wesentlichen Zügen übereinstimmt.

qualitative Angaben können die Gründe für das Zustandekommen vieler Effekte klären, eine Ordnung der Erfahrungen herbeiführen und gewisse Voraussagen ermöglichen.

⁸ Man vergleiche Arbeitsbericht Nr. 11 der Arbeitsgruppe Quantenchemie (Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München, H. PREUSS, Zur Interpretation der Ergebnisse des SCF-MO-P (LCGO)-Verfahrens, S. 54).

A Finite-Amplitude Solution of the Self-Consistent Vlasov Equations

W. LÜNOW

New Mexico State University, Physics Department, Las Cruces, New Mexico

(Z. Naturforsch. **25 a**, 164—169 [1970]; received 14 October 1969)

The paper deals with the propagation of a finite-amplitude circularly polarized electromagnetic plane wave through a fully ionized hot collisionless plasma, composed of Q (≥ 1) types of ions and of electrons, as a strict solution of the non-relativistic self-consistent Vlasov equations within the scope of some given applicability criterions. A constant magnetic field and a constant total plasma stream, both parallel to the wave propagation direction, are allowed. Wave propagation and particle motion are separately discussed. Particularly, the possible existence of an anomalous wave, propagating with light speed through multi-component ($Q > 1$) plasmas with arbitrary ratios plasmafrequency/wavefrequency, and the possible existence of multi-component plasmas with temperatures, far below thermonuclear temperatures, but under electromagnetically generated fusion conditions, are proved. The treated solution is of physical and astrophysical interest, likewise.

1. Introduction

It is a well-known fact¹, that a finite-amplitude circularly polarized electromagnetic plane wave can propagate through a fully ionized cold plasma, composed of Q (≥ 1) types of ions and of electrons.

This paper is dealing with the question of a possible finite-amplitude circularly polarized electromagnetic plane wave propagation through a fully ionized hot plasma, composed of Q (≥ 1) types of ions and of electrons, as a strict solution of the non-relativistic self-consistent Vlasov equations. The answer, in no way evident a priori, is a positive one, if certain applicability criterions are fulfilled.

In Sect. 3, the basic equations are solved. In Sect. 4, the applicability criterions for the solution are derived. Section 5 gives a discussion about the two aspects of the considered solution: wave propagation and particle motion. Particularly, the case of multi-component ($Q > 1$) plasmas leads to conclusions of physical interest.

Sonderdruckanforderungen an Dr. WERNER LÜNOW, New Mexico State University, Physics Department, *Las Cruces*, New Mexico 88001, USA.

¹ W. LÜNOW, Plasma Physics **10**, 888 [1968].

For additional research on transverse wave propagation in hot plasmas refer to².

2. The Basic Equations

The self-consistent Vlasov equations are given by the following set of Vlasov, Maxwell, and moment equations for a fully ionized plasma, composed of Q types of ions and of electrons (the volt-amp-cm-sec-system of units has been used).

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{w} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{Z_q e}{m_q} (\mathbf{E} + (\mathbf{w} \times \mathbf{B})) \cdot \nabla_{\mathbf{w}} \right] f_q(\mathbf{r}, \mathbf{w}, t) = 0; \quad (2.1)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{w} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} - \frac{e}{m_-} (\mathbf{E} + (\mathbf{w} \times \mathbf{B})) \cdot \nabla_{\mathbf{w}} \right] f_-(\mathbf{r}, \mathbf{w}, t) = 0; \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B} / \partial t, \quad \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \partial \mathbf{D} / \partial t; \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \lambda, \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0; \quad (2.4)$$

² H. S. C. WANG and M. S. LOJKO, Physics Fluids **6**, 1458 [1963]. — J. J. GIBBONS and R. E. HARTLE, Physics Fluids **10**, 189 [1967]. — B. ABRAHAM-SHRAUNER, Physics Fluids **11**, 1162 [1968]. — H. C. HSIEH, Physics Fluids **11**, 1497 [1968]. — J. A. WEBER and W. A. GUSTAFSON, Plasma Physics **9**, 713 [1967].