Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie für ein Kristallgitter zylindersymmetrischer Teilchen

A. NECKEL, P. KUZMANY und G. VINEK

Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Z. Naturforsch. **26 a**, 561—568 [1971]; eingegangen am 5. Dezember 1970)

A method is presented for the calculation of the electrostatic interaction energy in a crystal lattice taking into account the real charge distribution of the particles. For this purpose the charge distribution of a particle is represented by a superposition of multipole moments. The crystal potential is expanded into a multipole expansion, the resulting lattice sums being evaluated according to Ewald's method. The present paper is restricted to the treatment of molecules or molecule-ions of cylindrical symmetry.

Einleitung

Für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie in einem Gitter von Molekülen oder Molekülionen wurde bisher näherungsweise angenommen, daß die reale Ladungsverteilung der Kristallbausteine durch ein System von Punktladungen („Punktladungsmodell") ersetzt werden kann [1]. Diese Modellvorstellung wurde beispielsweise zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie in Kohlendioxid-, Stickstoffmolekül- [2], Distickstoffpentoxid- [3], oder Kaliumsulfat-Kristallen [4], ferner von Aragonit [5], sowie für einige im CaC_2-Typ kristallisierende Verbindungen [6, 7] herangezogen. Da jedoch diese Näherung in manchen Fällen als ungenügend empfunden wurde, soll im folgenden eine Methode zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie in einem Kristall unter Berücksichtigung der realen Ladungsverteilung der Kristallbausteine besprochen werden. Der Einfachheit halber werden die Betrachtungen auf Moleküle bzw. Molekülionen beschränkt, deren Elektronendichte Zylindersymmetrie besitzt.

Die Wechselwirkungsenergie zweier zylindersymmetrischer Ladungsverteilungen

Man betrachtet zwei achsialsymmetrische Ladungsverteilungen (1) und (2), und wählt in jeder dieser Ladungsverteilungen einen Ursprung und ein Koordinatensystem derart, daß die z-Achse jeweils mit der Symmetrieachse der Verteilung zusammenfällt. Die Ortsvektoren in den beiden Koordinatensystemen seien $\boldsymbol{r}_1$ bzw. $\boldsymbol{r}_2$, die räumliche Ladungsdichte der beiden Ladungsverteilungen $\varrho(\boldsymbol{r}_1)$ bzw. $\varrho(\boldsymbol{r}_2)$. Der Abstand der beiden Verteilungen sei durch den vom Ursprung von (1) nach dem Ursprung von (2) weisenden Vektor $\boldsymbol{r}_{12}$ festgelegt. Das elektrostatische Potential, das die Ladungsverteilung (1) am Ort des Ursprungs von (2) hervorruft, ist dann gegeben zu

$$V(\boldsymbol{r}_{12}) = \int_{(1)} \frac{\varrho(\boldsymbol{r}_1)}{|\boldsymbol{r}_{12} - \boldsymbol{r}_1|} \, d\boldsymbol{r}_1 . \qquad (1)$$

Dieses Potential kann nun durch eine Multipolentwicklung dargestellt werden, die, wie JANSEN [8] zeigen konnte, für eine achsialsymmetrische Ladungsverteilung eine besonders einfache Form annimmt

$$V(\boldsymbol{r}_{12}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \, Q_1^{(n)} \frac{\partial^n}{\partial \boldsymbol{z}_1^n} \left(\frac{1}{|\boldsymbol{r}_{12}|} \right) . \qquad (2)$$

Hierin bedeuten $Q_1^{(n)}$ die (skalaren) Multipolmomente n-ter Ordnung [9] der Ladungsverteilung (1) bezogen auf das Koordinatensystem (1) und $\boldsymbol{z}_1$ einen Einheitsvektor in Richtung der Symmetrieachse von (1). Im Fall von Zylindersymmetrie können die Multipolmomente jeder Ordnung durch jeweils eine skalare Größe beschrieben werden und es tritt nur der Differentialquotient von $1/r_{12}$ nach *einer* Richtung auf.

Sonderdruckanforderungen an Univ.-Doz. Dr. A. NECKEL, Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Währingerstraße 42, *A-1090 Wien/Österreich*.

[1] A. NECKEL u. G. VINEK, Z. Physik. Chem. **42** (3/4), 129 [1964].
[2] A. NECKEL u. G. VINEK, Z. Physik. Chem. **48** (1/2), 61 [1966].
[3] R. M. CURTIS u. J. N. WILSON, Adv. Chem. Ser. **54**, 23 [1965].
[4] K. H. WOOD, J. Chem. Phys. **32**, 1690 [1960].
[5] G. VINEK, Monatsh. Chem. **98**, 2410 [1967].
[6] G. VINEK, A. NECKEL u. H. NOWOTNY, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **51**, 193 [1967].
[7] K. H. WOOD, J. Chem. Phys. **37**, 598 [1962].
[8] L. JANSEN, Physica **23**, 599 [1957].
[9] Zur Definition der Multipolmomente vgl. Anhang I.

Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Ladungsverteilung (1) mit der Ladungsverteilung (2) ist gegeben durch

$$E = \int_{(2)} \varrho(\boldsymbol{r}_2)\, V(\boldsymbol{r}_{12} + \boldsymbol{r}_2)\, \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 . \tag{3}$$

Entwickelt man E um den Ursprung von (2), so erhält man:

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\, Q_2^{(n)} \frac{\partial^n}{\partial \boldsymbol{z}_2^n} V(\boldsymbol{r}_{12}), \tag{4}$$

wobei sich die Größen $Q_2^{(n)}$ und $\boldsymbol{z}_2$ sinngemäß auf die Ladungsverteilung (2) beziehen. Einsetzen von Gl. (2) in Gl. (4) ergibt die Wechselwirkungsenergie zweier zylindersymmetrischer Ladungsverteilungen:

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!\, m!} Q_1^{(n)} Q_2^{(m)} \frac{\partial^{n+m}}{\partial \boldsymbol{z}_1^n \partial \boldsymbol{z}_2^m} \left(\frac{1}{|\boldsymbol{r}_{12}|} \right) . \tag{5}$$

Die angegebenen Entwicklungen setzen voraus, daß der Abstand der Ladungsverteilungen groß gegenüber ihren Ausdehnungen ist.

Elektrostatische Wechselwirkungsenergie eines Kristallgitters

Um die Wechselwirkungsenergie in einem Kristall zu berechnen, betrachtet man zunächst ein zusammengesetztes Kristallgitter, in dem folgende Beziehungen gelten sollen:

$\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$:	Grundtranslationen;
$\boldsymbol{b}_1, \boldsymbol{b}_2, \boldsymbol{b}_3$:	Grundtranslationen des reziproken Gitters, verbunden mit den $\boldsymbol{a}_i$ durch die Beziehung $(\boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{b}_j) = \delta_{ij}$;
$\boldsymbol{r}_l = l_1\, \boldsymbol{a}_1 + l_2\, \boldsymbol{a}_2 + l_3\, \boldsymbol{a}_3$:	reeller Gittervektor;
$\boldsymbol{h}_l = l_1\, \boldsymbol{b}_1 + l_2\, \boldsymbol{b}_2 + l_3\, \boldsymbol{b}_3$:	reziproker Gittervektor; (l_1, l_2, l_3 ganze Zahlen);
Δ:	Volumen der Elementarzelle;
$\boldsymbol{r}_k, \boldsymbol{r}_{k'}$:	Basisvektoren.

Jeder Punkt des Gitters ist festgelegt durch den Vektor $\boldsymbol{r}_{kl} = \boldsymbol{r}_l + \boldsymbol{r}_k$, wobei $\boldsymbol{r}_l$ vom Ursprung des Gitters zum Ursprung der Zelle (l_1, l_2, l_3) weist und $\boldsymbol{r}_k$ vom Ursprung der Zelle zu der Punktlage innerhalb der Zelle. (Für einen festgelegten Wert von $\boldsymbol{r}_k$ ergibt sich jeweils ein einfach primitives Gitter.)

Nimmt man nun in den Gitterpunkten $\boldsymbol{r}_{kl}$ zylindersymmetrische Ladungsverteilungen mit den Symmetrieachsen in den Richtungen $\boldsymbol{z}_k$ an, so erhält man das Potential des Gesamtgitters am Ort $\boldsymbol{r}$ nach Gl. (2) als

$$\Phi(\boldsymbol{r}) = \sum_l \sum_k \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} Q_k^{(n)} \frac{\partial^n}{\partial \boldsymbol{z}_k^n} \left(\frac{1}{|\boldsymbol{r}_k + \boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}|} \right) \right\}, \tag{6}$$

wobei der Basisindex k alle Punkte der Basis durchläuft und die Summe über l für die dreifache Summe $-\infty \leqq l_1, l_2, l_3 \leqq +\infty$ steht.

Das Selbstpotential des Gitters ist definiert als das Potential des Gesamtgitters am Ort des Gitterpunktes $\boldsymbol{r}_{k'}$ unter Auslassung des Punktes $\boldsymbol{r}_{k'}$ selbst

$$\Phi_{k'}(\boldsymbol{r}_{k'}) = \sum_l \sum_k{}' \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} Q_k^{(n)} \frac{\partial^n}{\partial \boldsymbol{z}_k^n} \left(\frac{1}{|\boldsymbol{r}_l + \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_{k'}|} \right) \right\} . \tag{7}$$

Der Strich am Summenzeichen zeigt an, daß für $k = k'$ das Glied $l = 0$ aus der Summation herauszunehmen ist.

Die Wechselwirkungsenergie der Ladungsverteilung in dem Punkt $\boldsymbol{r}_l + \boldsymbol{r}_k$ mit der Ladungsverteilung in $\boldsymbol{r}_{k'}$ ist nach Gl. (5):

$$E(\boldsymbol{r}_{k'}) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!\, m!} Q_k^{(n)} Q_{k'}^{(m)} \frac{\partial^{n+m}}{\partial \boldsymbol{z}_k^n \partial \boldsymbol{z}_{k'}^m} \left(\frac{1}{|\boldsymbol{r}_l + \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_{k'}|} \right) . \tag{8}$$

Hieraus erhält man durch Summation über alle l, k, wobei wiederum für die Kombination $k = k'$ das Glied $l = 0$ auszulassen ist, die Wechselwirkungsenergie aller Gitterpunkte mit dem Punkt $\boldsymbol{r}_{k'}$ der Basis (Selbstenergie). Die Summation der Selbstenergiebeiträge über alle Punkte $\boldsymbol{r}_{k'}$ der Basis ergibt sofort die Wechselwirkungsenergie des Gesamtgitters mit der Basiszelle. Um die elektrostatische Gitterenergie pro Elementarzelle zu erhalten, muß noch mit dem Faktor 1/2 multipliziert werden, um Doppelzählung zu vermeiden

$$E = \frac{1}{2} \sum_l \sum_k{}' \sum_{k'} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!\, m!} Q_k^{(n)} Q_{k'}^{(m)} \frac{\partial^{n+m}}{\partial \boldsymbol{z}_k^n \partial \boldsymbol{z}_{k'}^m} \left(\frac{1}{|\boldsymbol{r}_l + \boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_{k'}|} \right) \right\} . \tag{9}$$

Gl. (9) ist zur tatsächlichen Berechnung der Gitterenergie nicht geeignet, da die Summen über das Gitter sehr langsam konvergieren. Um rasch konvergierende Summen zu erhalten, bedient man sich zweckmäßigerweise des Verfahrens von EWALD [10] und BORN [11, 12].

Unter Vertauschung der Summationsreihenfolge in Gleichung (9) und mit Einführung der Abkürzung $\boldsymbol{r}_{kk'} = \boldsymbol{r}_{k'} - \boldsymbol{r}_k$ erhält man zunächst

$$E = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!\, m!} \sum_k{}' \sum_{k'} Q_k^{(n)} Q_{k'}^{(m)} \sum_l \frac{\partial^{n+m}}{\partial \boldsymbol{z}_k^n \partial \boldsymbol{z}_{k'}^m} \left(\frac{1}{|\boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}_{kk'}|} \right). \tag{10}$$

Es sind Gittersummen folgenden Typs zu berechnen:

$$S = \sum_l \frac{\partial^{n+m}}{\partial \boldsymbol{z}_1^n \partial \boldsymbol{z}_2^m} \left(\frac{1}{|\boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}|} \right), \tag{11}$$

bzw. für den Fall $\boldsymbol{r}_k = \boldsymbol{r}_{k'}$ (Selbstenergie):

$$S' = \sum_l{}' \frac{\partial^{n+m}}{\partial \boldsymbol{z}_1^n \partial \boldsymbol{z}_2^m} \left(\frac{1}{|\boldsymbol{r}_l|} \right). \tag{12}$$

Rasch konvergierende Ausdrücke für derartige Gittersummen können auf folgendem Wege abgeleitet werden. Man geht aus von der Summe

$$\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) = \sum_l \frac{\exp\{2\pi i (\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}_l)\}}{|\boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}|}, \tag{13}$$

wobei $\boldsymbol{k}$, ein Vektor des reziproken Raumes, weder Null noch ein ganzzahliger reziproker Gittervektor sein soll. $\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$ läßt sich nun nach EWALD [10] und BORN [13] mit Hilfe der Transformationsformel für dreifache Thetareihen in 2 rasch konvergierende Gittersummen überführen, von denen die eine, $\Psi_{\mathrm{I}}^{(0)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$, über das reziproke Gitter und die andere, $\Psi_{\mathrm{II}}^{(0)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$, über das reelle Gitter zu erstrecken ist:

$$\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) = \Psi_{\mathrm{I}}^{(0)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) + \Psi_{\mathrm{II}}^{(0)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}), \tag{14}$$

$$\Psi_{\mathrm{I}}^{(0)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) = \frac{1}{\pi \Delta} \sum_l \frac{1}{|\boldsymbol{h}_l + \boldsymbol{k}|^2} \exp\left\{ -\frac{\pi^2}{\varepsilon^2} |\boldsymbol{h}_l + \boldsymbol{k}|^2 + 2\pi i (\boldsymbol{h}_l + \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}) \right\}, \tag{15}$$

$$\Psi_{\mathrm{II}}^{(0)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_l \int_{\varepsilon}^{\infty} \exp\{-\alpha^2 |\boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}|^2 + 2\pi i (\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}_l)\}\, d\alpha. \tag{16}$$

Hierbei ist ε ein frei wählbarer Parameter, der die Konvergenz der beiden Summen regelt.

Man differenziert nun $\Psi^{(0)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$ im Aufpunkt $\boldsymbol{r}$, wobei wegen der gleichmäßigen Konvergenz die Reihenfolge von Summation und Differentiation vertauscht werden darf.

Differentiation von $\Psi_{\mathrm{I}}^{(0)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$ liefert:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^{n+m}}{\partial \boldsymbol{z}_1^n \partial \boldsymbol{z}_2^m} \Psi_{\mathrm{I}}^{(0)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) &\equiv \Psi_{\mathrm{I}}^{(n,m)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) \\
&= \frac{1}{\pi \Delta} (2\pi i)^{n+m} \exp\left\{ 2\pi i (\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}) - \frac{\pi^2}{\varepsilon^2} |\boldsymbol{k}|^2 \right\} \frac{1}{|\boldsymbol{k}|^2} (\boldsymbol{z}_1 \cdot \boldsymbol{k})^n (\boldsymbol{z}_2 \cdot \boldsymbol{k})^m \qquad (17) \\
&+ \frac{1}{\pi \Delta} (2\pi i)^{n+m} \sum_l{}' \frac{1}{|\boldsymbol{h}_l + \boldsymbol{k}|^2} (\boldsymbol{h}_l + \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{z}_1)^n (\boldsymbol{h}_l + \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{z}_2)^m \exp\{-(\pi^2/\varepsilon^2) |\boldsymbol{h}_l + \boldsymbol{k}|^2 + 2\pi i (\boldsymbol{h}_l + \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r})\},
\end{aligned}$$

wobei der Term $l = 0$ aus der Summe herausgenommen ist. Die verbleibende Summe ist durch einen Strich am Summationszeichen gekennzeichnet.

[10] P. P. EWALD, Ann. Physik **64**, 253 [1921].

[11] M. BORN u. M. GÖPPERT-MAYER, Handbuch der Physik, 2. Aufl., Berlin 1933, Band **24/2**, Kap. 4/38, S. 710 ff.

[12] M. BORN, Enzykl. d. mathemat. Wissenschaften, Leipzig 1923, Band **5**, Teil 3/4, S. 714—733.

[13] M. BORN, ibid., S. 724—726.

Zur Differentiation von $\Psi_{\mathrm{II}}^{(0)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$ bedient man sich, wie im Anhang II gezeigt wird, zweckmäßigerweise eines Differentialtheorems von HOBSON. Man erhält so:

$$\frac{\partial^{n+m}}{\partial \boldsymbol{z}_1^n \partial \boldsymbol{z}_2^m} \Psi_{\mathrm{II}}^{(0)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k}) \equiv \Psi_{\mathrm{II}}^{(n,m)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$$

$$= \sum_l \Bigg\{ (-1)^{n+m} \sum_{\lambda=0}^{\leq n/2} c_1(n, \lambda) \sum_{\mu=0}^{\leq m/2} c_1(m, \mu) \sum_{\nu=0}^{\min(n-2\lambda, m-2\mu)} c_2(n, m, \lambda, \mu, \nu) \tag{18}$$

$$(\boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{z}_1)^{n-2\lambda-\nu} (\boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{z}_2)^{m-2\mu-\nu} (\boldsymbol{z}_1\cdot\boldsymbol{z}_2)^{\nu} (-2)^{n+m-\lambda-\mu-\nu} I_{n+m-\lambda-\mu-\nu} \Bigg\},$$

mit $$c_1(u, v) = \frac{u!}{2^v\, v!\, (n-2v)!}, \quad c_2(n, m, \lambda, \mu, \nu) = \frac{(n-2\lambda)!\,(m-2\mu)!}{\nu!\,(n-2\lambda-\nu)!\,(m-2\mu-\nu)!}$$

und dem Integral $$I_n = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\varepsilon}^{\infty} \alpha^{2n} \exp\{-\alpha^2 |\boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}|^2 + 2\pi i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_l)\}\, d\alpha,$$

das durch partielle Integration auf das Fehlerintegral zurückgeführt werden kann [1].

Zu den elektrostatischen Gitterpotentialen $\Psi^{(n,m)}(\boldsymbol{r}, 0)$ gelangt man ausgehend von den Gittersummen $\Psi^{(n,m)}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{k})$ durch den Grenzübergang $\boldsymbol{k} \to 0$. Man bemerkt jedoch, daß in der Summe über das reziproke Gitter Gl. (17) das Glied für $l=0$ nur für $n+m \geqq 3$ Null wird. Für $n+m<2$ wird dieses Glied unendlich, für $n+m=2$ ist es unbestimmt. Durch die Entwicklung des Faktors $\exp\{2\pi i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\}$ in eine Reihe und Summation über die Basis läßt sich jedoch zeigen, daß für jedes elektroneutrale Gitter, dessen Elementarzelle kein resultierendes Dipolmoment besitzt – weder durch die Anordnung von Punktladungen, noch durch vektorielle Addition der Dipolmomente der einzelnen Ladungsverteilungen – die einzelnen Glieder für $l=0$ in der Summation über k, k' einander aufheben. Die folgenden Betrachtungen sind daher auf Gitter beschränkt, deren Elementarzelle als niedrigstes nicht verschwindendes resultierendes Multipolmoment ein Quadrupolmoment besitzt. In diesem Fall kann das Glied $l=0$ aus der Teilsumme $\Psi_{\mathrm{I}}^{(n,m)}(\boldsymbol{r}, 0)$ weggelassen werden, was im folgenden durch einen Strich am Summationszeichen angedeutet wird [vgl. Gl. (20)].

Die Wechselwirkungsenergie eines derartigen Gitters ergibt sich somit nach Gl. (10):

$$E = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!\, m!} \sum_k \sum_{k'} Q_k^{(n)} Q_{k'}^{(m)} [\Psi_{\mathrm{I}}^{(n,m)}(\boldsymbol{r}_{kk'}, 0) + \Psi_{\mathrm{II}}^{(n,m)}(\boldsymbol{r}_{kk'}, 0)], \tag{19}$$

wobei nach Gl. (17) und Gl. (18)

$$\Psi_{\mathrm{I}}^{(n,m)}(\boldsymbol{r}_{kk'}, 0) = \frac{1}{\pi \Delta} (2\pi i)^{n+m} \sum_l{}' \frac{1}{|\boldsymbol{h}_l|^2} (\boldsymbol{h}_l\cdot\boldsymbol{z}_k)^n (\boldsymbol{h}_l\cdot\boldsymbol{z}_{k'})^m \exp\{-(\pi^2/\varepsilon^2)\, |\boldsymbol{h}_l|^2 + 2\pi i(\boldsymbol{h}_l\cdot\boldsymbol{r}_{kk'})\}, \tag{20}$$

$$\Psi_{\mathrm{II}}^{(n,m)}(\boldsymbol{r}_{kk'}, 0) = \sum_l \Bigg\{ (-1)^{n+m} \sum_{\lambda=0}^{\leq n/2} c_1(n, \lambda) \sum_{\mu=0}^{\leq m/2} c_1(m, \mu)$$

$$\cdot \sum_{\nu=0}^{\min(n-2\lambda, m-2\mu)} c_2(n, m, \lambda, \mu, \nu)\, (\boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}_{kk'}\cdot\boldsymbol{z}_k)^{n-2\lambda-\nu} \tag{21}$$

$$\cdot (\boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}_{kk'}\cdot\boldsymbol{z}_{k'})^{m-2\mu-\nu} (\boldsymbol{z}_k\cdot\boldsymbol{z}_{k'})^{\nu} (-2)^{n+m-\lambda-\mu-\nu} I_{n+m-\lambda-\mu-\nu} \Bigg\},$$

$$I_n = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\varepsilon}^{\infty} \alpha^{2n} \exp\{-\alpha^2 |\boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}_{kk'}|^2\}\, d\alpha.$$

Setzt man, wie dies hier geschehen ist, das Glied $l=0$ in Gl. (20) gleich Null, so muß man für den Fall $n+m=0$ von der Teilsumme Gl. (21) den Betrag $\pi/\Delta\varepsilon^2$ abziehen, damit das Potential des Teilgitters $\Psi^{(0,0)}(\boldsymbol{r}_{kk'}, 0) = \Psi_{\mathrm{I}}^{(0,0)}(\boldsymbol{r}_{kk'}, 0) + \Psi_{\mathrm{II}}^{(0,0)}(\boldsymbol{r}_{kk'}, 0)$ von dem Parameter ε unabhängig wird. (Zur Herleitung dieser Größe vgl. BORN [13].) Für alle höheren Ableitungen gilt Gl. (21) ohne Einschränkungen

$$\Psi_{\mathrm{II}}^{(0,0)}(\boldsymbol{r}_{kk'}, 0) = (2/\sqrt{\pi}) \int_{\varepsilon}^{\infty} \exp\{-\alpha^2 |\boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}_{kk'}|^2\}\, d\alpha - (\pi/\Delta\varepsilon^2). \tag{22}$$

Berechnung des Selbstpotentials

Wie aus Gl. (12) ersichtlich ist, muß für den Fall $k=k'$ in Gl. (19) der Punkt $\boldsymbol{r}_l(l=0)=\boldsymbol{r}_0=0$ aus der Gittersumme herausgenommen werden. Es entspricht dies dem Selbstpotential des einfach primitiven Teilgitters $\boldsymbol{r}_k=\boldsymbol{r}_{k'}$.

Nach Gl. (12) ist die dem Selbstpotential entsprechende Gittersumme $\overline{\Psi}^{(n,m)}(0,0)$:

$$S' \equiv \overline{\Psi}^{(n,m)}(0,0) = \Psi^{(n,m)}(0,0) - \lim_{r_0 \to 0} \left[\frac{\partial^{n+m}}{\partial \boldsymbol{z}_k^n \partial \boldsymbol{z}_k^m} \frac{1}{|\boldsymbol{r}_0|} \right]. \tag{23}$$

Mit Hilfe der Identität
$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}_0|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \exp\{-|\boldsymbol{r}_0|^2 \xi^2\}\, d\xi$$

läßt sich der zweite Term in Gl. (23) wiederum in zwei Anteile aufspalten:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \exp\{-|\boldsymbol{r}_0|^2 \xi^2\}\, d\xi = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon \exp\{-|\boldsymbol{r}_0|^2 \xi^2\}\, d\xi + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_\varepsilon^\infty \exp\{-|\boldsymbol{r}_0|^2 \xi^2\}\, d\xi. \tag{24}$$

Das erste Integral in Gl. (24) entspricht der Summe über das reelle Gitter $\Psi_{\mathrm{II}}^{(n,m)}(0,0)$, das zweite Integral der Summe über das reziproke Gitter $\Psi_{\mathrm{I}}^{(n,m)}(0,0)$. Wie schon aus Gl. (12) direkt ersichtlich ist, erhält man die Summe $\overline{\Psi}_{\mathrm{II}}^{(n,m)}(0,0)$ einfach durch Auslassen des Wertetripels $(0,0,0)$ in der Summation über den Zellindex l, was in Gl. (26) durch den Strich am Ψ angedeutet werden soll. Im Term der Summe über das reziproke Gitter ist zuerst die Differentiation, dann der Grenzübergang und endlich die Integration durchzuführen [1]:

$$\overline{\Psi}_{\mathrm{I}}^{(n,m)}(0,0) = \Psi_{\mathrm{I}}^{(n,m)}(0,0) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\varepsilon \left\{ \lim_{r_0 \to 0} \left[\frac{\partial^{n+m}}{\partial \boldsymbol{z}_k^n \partial \boldsymbol{z}_k^m} \exp\{-|\boldsymbol{r}_0|^2 \xi^2\} \right] \right\} d\xi, \tag{25}$$

$$\overline{\Psi}_{\mathrm{II}}^{(n,m)}(0,0) = \Psi_{\mathrm{II}}'^{(n,m)}(0,0). \tag{26}$$

Somit ergibt sich die elektrostatische Gitterenergie pro Elementarzelle für ein zusammengesetztes Kristallgitter von zylindersymmetrischen Ladungsverteilungen, dessen Elementarzelle kein resultierendes Dipolmoment besitzt

$$E = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^\infty \sum_{m=0}^\infty \frac{(-1)^n}{n!\, m!} \left\{ \sum_{k \neq k'} \sum_{k'} Q_k^{(n)} Q_{k'}^{(m)} \Psi^{(n,m)}(\boldsymbol{r}_{k'} - \boldsymbol{r}_k, 0) + Q_{k'}^{(n)} Q_{k'}^{(m)} \overline{\Psi}^{(n,m)}(0,0) \right\}, \tag{27}$$

wobei
$$\Psi^{(n,m)}(\boldsymbol{r}_{k'} - \boldsymbol{r}_k, 0) = \Psi_{\mathrm{I}}^{(n,m)}(\boldsymbol{r}_{k'} - \boldsymbol{r}_k, 0) + \Psi_{\mathrm{II}}^{(n,m)}(\boldsymbol{r}_{k'} - \boldsymbol{r}_k, 0)$$

nach Gl. (20), (21), (22)

und
$$\overline{\Psi}^{(n,m)}(0,0) = \overline{\Psi}_{\mathrm{I}}^{(n,m)}(0,0) + \overline{\Psi}_{\mathrm{II}}^{(n,m)}(0,0)$$

nach Gl. (25), (26) gegeben sind.

Bei Vorliegen geeigneter Wellenfunktionen können die Multipolmomente berechnet und nach Gl. (27) die elektrostatische Wechselwirkungsenergie ermittelt werden. Die abgeleiteten Formeln werden in der folgenden Arbeit [14] zur Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie in Alkalihydrogenfluorid-Kristallen herangezogen.

Dem Vorstand des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. H. NOWOTNY, danken wir für die stete Förderung, die er dieser Arbeit angedeihen ließ. — Herrn Dr. K. SCHWARZ und Herrn P. RASTL danken wir für wertvolle Anregungen und Diskussionen.

[14] A. NECKEL, P. KUZMANY u. G. VINEK, Z. Naturforsch. **26 a**, 569 [1971]; nachstehende Arbeit.

Anhang I

Das Multipolmoment n-ter Ordnung (2^n-Pol) einer allgemeinen Ladungsverteilung ist ein Tensor n-ter Stufe. Besitzt die Ladungsverteilung aber Zylindersymmetrie, so kann das Multipolmoment jeder Ordnung durch eine einzige skalare Größe charakterisiert werden. Dieser skalare Wert für den 2^n-Pol, $Q^{(n)}$, kann auf verschiedene Weise definiert werden. Nach JANSEN [8]:

$$Q^{(n)} = \sum_{p=0}^{\leq n/2} (-1)^p \binom{n}{2p} \langle x^{2p} z^{n-2p} \rangle . \quad (\text{A } 1)$$

Nach STOGRYN [15]:

$$Q^{(n)} = \frac{(-1)^n}{n!} \left\langle r^{2n+1} \frac{\partial^n}{\partial z^n} \left(\frac{1}{r}\right) \right\rangle . \quad (\text{A } 2)$$

Nach BUCKINGHAM [16]:

$$Q^{(n)} = \left\langle r^n P_n \left(\frac{z}{r}\right) \right\rangle . \quad (\text{A } 3)$$

Hierin bedeutet $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ den Absolutwert eines Ortsvektors in einem mit der Ladungsverteilung festverbundenen Koordinatensystem, dessen z-Richtung identisch ist mit der Richtung der Symmetrieachse.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß diese drei Definitionen gleichwertig sind.

Zunächst wird die Identität der Definitionen von JANSEN Gl. (A 1) und von BUCKINGHAM Gl. (A 3) gezeigt:

Für eine zylindersymmetrische Ladungsverteilung ist der quantenmechanische Erwartungswert $\langle x^{2p} z^{n-2p} \rangle$ mit dem Erwartungswert $\langle (r^2 - z^2)^p \cdot z^{n-2p} \rangle$ verknüpft durch die Beziehung

$$\frac{\langle x^{2p} z^{n-2p} \rangle}{\langle (r^2 - z^2)^p z^{n-2p} \rangle} = \frac{\int_0^{2\pi} \cos^{2p} \varphi \, \mathrm{d}\varphi}{\int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi} \quad (\text{A } 4)$$

$$= \frac{(2p-1)(2p-3)\dots 3 \cdot 1}{2p(2p-2)\dots 4 \cdot 2} = \frac{(2p)!}{2^{2p}(p!)^2} .$$

Mit der Abkürzung $t \equiv z/r$ wird Gl. (A 1):

$$Q^{(n)} = \left\langle r^n \frac{1}{2^n} \sum_{p=0}^{\leq n/2} \frac{n!}{(n-2p)!\,(p!)^2} \cdot (t^2 - 1)^p (2t)^{n-2p} \right\rangle . \quad (\text{A } 5)$$

Nach Gl. (A 3) sind die Multipolmomente hingegen definiert als

$$Q^{(n)} = \left\langle r^n \frac{1}{2^n\, n!} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}t^n} (t^2 - 1)^n \right\rangle . \quad (\text{A } 6)$$

Es ist also zu zeigen, daß

$$\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}t^n} (t^2 - 1)^n = (n!)^2 \sum_{p=0}^{\leq n/2} \frac{1}{(n-2p)!\,(p!)^2} \cdot (t^2 - 1)^p (2t)^{n-2p} . \quad (\text{A } 7)$$

Nun ist

$$\frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}t^l} (t^2 - 1)^n = \sum_{k=0}^{\leq l/2} c_k(l) \, (2t)^{l-2k} (t^2 - 1)^{n-l+k} , \quad (\text{A } 8)$$

wobei die $c_k(l)$ noch zu bestimmende Koeffizienten darstellen. Durch nochmalige Differentiation von Gl. (A 8) einerseits und durch Übergang von l auf $l+1$ andererseits, und unter Beachtung von $c_k(l) = 0$ für $k < 0$, $2k > 1$, ergibt sich folgende Rekursionsformel

$$c_k(l+1) = 2(l - 2k + 2) \, c_{k-1}(l) + (n - l + k) \, c_k(l) . \quad (\text{A } 9)$$

Die Lösung dieser Gleichung lautet

$$c_k(l) = \frac{n!}{(n-l+k)!} \binom{l}{2k} \frac{(2k)!}{k!} . \quad (\text{A } 10)$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gl. (A 8) ein und läßt $l = n$ werden, so ergibt sich sofort Gl. (A 7), womit die Identität der Definitionen von JANSEN und BUCKINGHAM gezeigt ist.

Ebenso verfährt man um die Äquivalenz von Gl. (A 2) und Gl. (A 3) zu zeigen. Unter der Berücksichtigung der Entwicklung der Legendre-Polynome

$$P_n(t) = \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^{\leq n/2} \binom{n}{k} \binom{2n-2k}{n-2k} (-1)^k \, t^{n-2k} \quad (\text{A } 11)$$

ergibt sich die zu beweisende Identität

$$\frac{\partial^n}{\partial z^n} \left(\frac{1}{r}\right) = (-1)^n \, n! \, \frac{1}{2^n \, r^{n+1}} \cdot \sum_{k=0}^{\leq n/2} (-1)^k \binom{n}{k} \binom{2n-2k}{n-2k} \left(\frac{z}{r}\right)^{n-2k} . \quad (\text{A } 12)$$

Aus

$$\frac{\partial^l}{\partial z^l} \left(\frac{1}{r}\right) = \frac{1}{r^{l+1}} \sum_{k=0}^{\leq l/2} c_k(l) \left(\frac{z}{r}\right)^{l-2k} \quad (\text{A } 13)$$

[15] D. E. STOGRYN u. A. P. STOGRYN, Mol. Phys. 11, 371 [1966].

[16] A. D. BUCKINGHAM, Quart. Rev. London 13, 183 [1959].

ergibt sich mit der gleichen Methode wie oben die Rekursionsformel

$$c_k(l+1) = (l-2k+2)\, c_{k-1}(l) + (-2l+2k-1)\, c_k(l) \tag{A 14}$$

mit der Lösung

$$c_k(l) = \frac{(-1)^{l+k}}{2^l} \binom{l}{k} \binom{2l-2k}{l-2k} l!\,. \tag{A 15}$$

Gl. (A 15) in Gl. (A 13) eingesetzt ergibt die zu beweisende Gleichung Gl. (A 12).

Anhang II

Zu differenzieren ist die Funktion

$$\Psi = \exp\{-\alpha^2 \bar{r}^2\}\,, \quad \bar{r} = |\bar{\boldsymbol{r}}| = |\boldsymbol{r}_l - \boldsymbol{r}|\,.$$

Man bedient sich hierfür eines Differentialtheorems von Hobson [17]

$$f_n\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) F(x^2+y^2+z^2) = \left\{ 2^n \frac{\mathrm{d}^n F}{\mathrm{d}(r^2)^n} + \frac{2^{n-2}}{1!} \frac{\mathrm{d}^{n-1}F}{\mathrm{d}(r^2)^{n-1}} \nabla^2 + \dots + \frac{2^{n-2q}}{q!} \frac{\mathrm{d}^{n-q}F}{\mathrm{d}(r^2)^{n-q}} \nabla^{2q} + \dots \right\} f_n(x,y,z)\,, \tag{A 16}$$

wobei f_n eine rationale algebraische homogene Funktion in den Differentialoperatoren und F eine beliebige Funktion von $(x^2+y^2+z^2)$ ist.

Im vorliegenden Fall ist

$$f_n\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) = \frac{\partial^n}{\partial \boldsymbol{z}_1\, \partial \boldsymbol{z}_2 \dots \partial \boldsymbol{z}_n}$$

der Differentialquotient nach den Richtungen $\boldsymbol{z}_1$, $\boldsymbol{z}_2, \dots, \boldsymbol{z}_n$, wobei $\boldsymbol{z}_i(l_i, m_i, n_i)$ ein Einheitsvektor in Richtung $\boldsymbol{z}_i$ ist. Nach Einführung der neuen Variablen

$$\bar{x} = x_l - x\,, \quad \bar{y} = y_l - y\,, \quad \bar{z} = z_l - z$$

und unter Berücksichtigung von

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{z}_i} = l_i \frac{\partial}{\partial x} + m_i \frac{\partial}{\partial y} + n_i \frac{\partial}{\partial z}$$

sowie

$$\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial \bar{x}}\,, \quad \frac{\partial}{\partial y} = -\frac{\partial}{\partial \bar{y}}\,, \quad \frac{\partial}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial \bar{z}}\,,$$

erhält man

$$\frac{\partial^n}{\partial \boldsymbol{z}_1\, \partial \boldsymbol{z}_2 \dots \partial \boldsymbol{z}_n} F(\bar{x}^2+\bar{y}^2+\bar{z}^2) = (-1)^n \prod_{i=1}^{n} \left(l_i \frac{\partial}{\partial \bar{x}} + m_i \frac{\partial}{\partial \bar{y}} + n_i \frac{\partial}{\partial \bar{z}} \right) F(\bar{x}^2+\bar{y}^2+\bar{z}^2)\,.$$

Nach Gl. (A 16) ergibt sich

$$\frac{\partial^n}{\partial \boldsymbol{z}_1\, \partial \boldsymbol{z}_2 \dots \partial \boldsymbol{z}_n} F(\bar{x}^2+\bar{y}^2+\bar{z}^2) = \left\{ 2^n \frac{\mathrm{d}^n F}{\mathrm{d}(\bar{r}^2)^n} + \frac{2^{n-2}}{1!} \frac{\mathrm{d}^{n-1}F}{\mathrm{d}(\bar{r}^2)^{n-1}} \nabla^2 + \dots + \frac{2^{n-2q}}{q!} \frac{\mathrm{d}^{n-q}F}{\mathrm{d}(\bar{r}^2)^{n-q}} \nabla^{2q} + \dots \right\} (-1)^n \prod_{i=1}^{n} (l_i \bar{x} + m_i \bar{y} + n_i \bar{z})\,, \tag{A 17}$$

wobei $\nabla^2 = \dfrac{\partial^2}{\partial \bar{x}^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial \bar{y}^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial \bar{z}^2}$ ist.

Mit $F(\bar{x}^2+\bar{y}^2+\bar{z}^2) = F(\bar{r}^2) = \exp\{-\alpha^2 \bar{r}^2\}$

erhält man nach Gl. (A 17)

$$\frac{\partial^n}{\partial \boldsymbol{z}_1\, \partial \boldsymbol{z}_2 \dots \partial \boldsymbol{z}_n} \exp\{-\alpha^2 \bar{r}^2\} = (-1)^n \cdot \exp\{-\alpha^2 \bar{r}^2\} \sum_{q=0}^{\leq n/2} \left\{ \frac{2^{n-2q}}{q!} (-\alpha^2)^{n-q} \cdot \nabla^{2q} \prod_{i=1}^{n} (l_i \bar{x} + m_i \bar{y} + n_i \bar{z}) \right\} \tag{A 18}$$

$$= (-1)^n \exp\{-\alpha^2 \bar{r}^2\} \cdot \sum_{q=0}^{\leq n/2} \left\{ \frac{1}{2^q\, q!} (-2\alpha^2)^{n-q} \nabla^{2q} \prod_{i=1}^{n} (\bar{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{z}_i) \right\}.$$

Die Anwendung des Operators ∇^{2q} auf das Produkt $\prod_{i=1}^{n} (\bar{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{z}_i)$ ergibt [17]

$$\nabla^{2q} \prod_{i=1}^{n} (\bar{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{z}_i) = 2^q\, q! \sum \left((\bar{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{z}_i)^{n-2q} (\boldsymbol{z}_j \cdot \boldsymbol{z}_k)^q \right). \tag{A 19}$$

Die Summe in Gl. (A 19) bedeutet die Summe über alle möglichen Produkte der Form

$$(\bar{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{z}_1)\, (\bar{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{z}_2) \dots (\boldsymbol{z}_3 \cdot \boldsymbol{z}_4)\, (\boldsymbol{z}_5 \cdot \boldsymbol{z}_6) \dots$$

[17] E. W. Hobson, The Theory of Spherical and Ellipsoidal Harmonics, Cambridge University Press 1931, S. 126 ff.

mit q-Faktoren der Art $(\boldsymbol{z}_i \cdot \boldsymbol{z}_j)$ und $(n-2q)$ Faktoren der Art $(\bar{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{z}_k)$. Hierbei tritt jeder Vektor $\boldsymbol{z}_i, \boldsymbol{z}_j, \boldsymbol{z}_k, \ldots$ in einem Summanden einmal und nur einmal auf und Permutationen sind ausgeschlossen.

Nach Gl. (A 18) gilt somit:

$$\frac{\partial^n}{\partial \boldsymbol{z}_1 \partial \boldsymbol{z}_2 \ldots \partial \boldsymbol{z}_n} \exp\{-\alpha^2 \bar{r}^2\} = (-1)^n \exp\{-\alpha^2 \bar{r}^2\} \cdot \sum_{q=0}^{\leq n/2} (-2\alpha^2)^{n-q} \sum \left((\bar{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{z}_i)^{n-2q} (\boldsymbol{z}_j \cdot \boldsymbol{z}_k)^q \right).$$

Für den Fall von s bzw. t gleichen Vektoren $\boldsymbol{z}_1$ bzw. $\boldsymbol{z}_2$ ergibt sich $(s+t=n)$:

$$\frac{\partial^{s+t}}{\partial \boldsymbol{z}_1{}^s \partial \boldsymbol{z}_2{}^t} \exp\{-\alpha^2 \bar{r}^2\} = (-1)^{s+t} \exp\{-\alpha^2 \bar{r}^2\} \cdot \sum_{q=0}^{\leq (s+t)/2} \left\{ (-2\alpha^2)^{s+t-q} \sum \left((\bar{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{z}_1)^\sigma (\bar{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{z}_2)^\varrho \cdot (\boldsymbol{z}_1 \cdot \boldsymbol{z}_1)^\lambda (\boldsymbol{z}_2 \cdot \boldsymbol{z}_2)^\mu (\boldsymbol{z}_1 \cdot \boldsymbol{z}_2)^\nu \right) \right\}, \quad \text{(A 20)}$$

wobei $\lambda + \mu + \nu = q$,

$\sigma + \varrho = s + t - 2q$ ist.

Wie man sieht, erhält man die Gesamtsumme

$$\sum_{q=0}^{\leq (s+t)/2} \sum \left((\bar{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{z}_1)^\sigma \ldots \right)$$

derart, daß man die Summe über sämtliche möglichen Produkte der Art

$$(\bar{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{z}_1)^\sigma (\bar{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{z}_2)^\varrho (\boldsymbol{z}_1 \cdot \boldsymbol{z}_1)^\lambda (\boldsymbol{z}_2 \cdot \boldsymbol{z}_2)^\mu (\boldsymbol{z}_1 \cdot \boldsymbol{z}_2)^\nu$$

bildet, wobei zur Bildung dieser Produkte s Vektoren $\boldsymbol{z}_1$ und t Vektoren $\boldsymbol{z}_2$ zur Verfügung stehen. Hierbei sind Permutationen auszuschließen.

Um alle möglichen Produkte zu erfassen, verfährt man folgendermaßen:

Aus den s Vektoren $\boldsymbol{z}_1$ lassen sich $\binom{s}{2\lambda} \left(\frac{(2\lambda)!}{2^\lambda \lambda!} \right)$ Faktoren $(\boldsymbol{z}_1 \cdot \boldsymbol{z}_1)^\lambda$ bilden, wobei λ im Bereich $0 \leqq \lambda \leqq s/2$ variieren kann. Ebenso ergeben sich unabhängig davon $\binom{t}{2\mu} \left(\frac{(2\mu)!}{2^\mu \mu!} \right)$ Faktoren $(\boldsymbol{z}_2 \cdot \boldsymbol{z}_2)^\mu$ mit $0 \leqq \mu \leqq t/2$. Aus den verbleibenden $(s-2\lambda)$ Vektoren $\boldsymbol{z}_1$ und $(t-2\mu)$ Vektoren $\boldsymbol{z}_2$ lassen sich $\binom{s-2\lambda}{\nu} \binom{t-2\mu}{\nu} \nu!$ Faktoren $(\boldsymbol{z}_1 \cdot \boldsymbol{z}_2)^\nu$ bilden, mit $0 \leqq \nu \leqq \min(s-2\lambda, t-2\mu)$. ($\lambda$ und μ laufen jeweils bis $s/2$ bzw. $(s-1)/2$ und $t/2$ bzw. $(t-1)/2$, je nachdem, ob s und t gerade bzw. ungerade sind, ν läuft bis $s-2\lambda$ oder $t-2\mu$, je nachdem, welcher der beiden Werte der kleinere ist.)

Die Gesamtsumme über alle möglichen Produkte wird also:

$$\sum_{\lambda=0}^{\leq s/2} \sum_{\mu=0}^{\leq t/2} \sum_{\nu=0}^{\min(s-2\lambda, t-2\mu)} \binom{s}{2\lambda} \frac{(2\lambda)!}{2^\lambda \lambda!} \binom{t}{2\mu} \frac{(2\mu)!}{2^\mu \mu!} \cdot \binom{s-2\lambda}{\nu} \binom{t-2\mu}{\nu} \nu! \, (\boldsymbol{z}_1 \cdot \boldsymbol{z}_1)^\lambda (\boldsymbol{z}_2 \cdot \boldsymbol{z}_2)^\mu (\bar{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{z}_1)^{s-2\lambda-\nu} \cdot (\bar{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{z}_2)^{t-2\mu-\nu} (\boldsymbol{z}_1 \cdot \boldsymbol{z}_2)^\nu,$$

und damit Gl. (A 20)

$$\frac{\partial^{s+t}}{\partial \boldsymbol{z}_1{}^s \partial \boldsymbol{z}_2{}^t} \exp\{-\alpha^2 \bar{r}^2\} = (-1)^{s+t} \exp\{-\alpha^2 \bar{r}^2\} \sum_{\lambda=0}^{\leq s/2} \sum_{\mu=0}^{\leq t/2} \sum_{\nu=0}^{\min(s-2\lambda, t-2\mu)} \cdot \binom{s}{2\lambda} \frac{(2\lambda)!}{2^\lambda \lambda!} \binom{t}{2\mu} \frac{(2\mu)!}{2^\mu \mu!} \binom{s-2\lambda}{\nu} \binom{t-2\mu}{\nu} \nu! \cdot (-2\alpha^2)^{s+t-\lambda-\mu-\nu} (\boldsymbol{z}_1 \cdot \boldsymbol{z}_1)^\lambda (\boldsymbol{z}_2 \cdot \boldsymbol{z}_2)^\mu (\boldsymbol{z}_1 \cdot \boldsymbol{z}_2)^\nu (\bar{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{z}_1)^{s-2\lambda-\nu} (\bar{\boldsymbol{r}} \cdot \boldsymbol{z}_2)^{t-2\mu-\nu},$$

woraus sich unter Berücksichtigung von $(\boldsymbol{z}_1 \cdot \boldsymbol{z}_1) = (\boldsymbol{z}_2 \cdot \boldsymbol{z}_2) = 1$ mit Hilfe von Gl. (16) sofort die Endformel Gl. (18) ergibt.