durch Unterkühlen der isotropen Phase herzustellen, so wird letztere spätestens bei $A/k\,T\,V^2=5$ in die nematische Phase umschlagen.

IV. Schluß

Die für das Auftreten einer nematischen Phase nach unserer Theorie maßgebendste Größe ist offenbar der Anisotropiefaktor $\sum_{\mu\nu}' \delta_{0\mu}\,\delta_{0\nu}/(E_{\mu\nu}-E_{00})$ insofern, als in ihm die für den nematischen Ordnungszustand maßgebenden individuellen Eigenschaften der Substanz enthalten sind. Er wird in erster Linie durch die Anisotropie der intensiven Elektronenübergänge des UV-Spektrums bestimmt (große Übergangsmomente $\xi_{0\mu}$, $\eta_{0\mu}$ und $\zeta_{0\mu}$). Des Nenners $E_{\mu\nu}-E_{00}$ wegen werden dabei die langwelligeren Übergänge größeren Einfluß haben als die kurzwelligen. Die Befähigung zur Bildung kristallinflüssiger Phasen bei den bekanntesten Substanzen dieser Art (4,4'-Disubstituierte Azo- und Azoxybenzole, 4-substituierte Benzoesäuren usw.) wäre danach in erster Linie auf die sehr stark ausgeprägte Linearpolarisation der langwelligsten $\pi-\pi$-Übergänge dieser Moleküle zurückzuführen, deren Übergangsmomente parallel der Moleküllängsachse liegen.

Experimentelle Bestimmungen der $\xi_{0\mu}$, $\eta_{0\mu}$ und $\zeta_{0\mu}$ liegen bisher nur bei einer einzigen Substanz, dem p-Azoxyanisol[9, 17] vor; sie beschränken sich auf die drei langwelligsten $\pi-\pi$-Übergänge und reichen damit zu einer Berechnung des Anisotropiefaktors nicht aus.

Es gibt aber andere Möglichkeiten, die Brauchbarkeit des in dieser Arbeit entwickelten theoretischen Modells zu prüfen, auf die in einer nachfolgenden Veröffentlichung eingegangen werden soll.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Förderung unserer Arbeiten über den kristallinflüssigen Zustand sehr zu danken.

[17] W. Maier, A. Saupe u. G. Englert, Z. physik. Chem. **10**, 273 [1957].

A Note on the Overlap Integral of two Harmonic Oscillator Wave Functions

By F. Ansbacher

Department of Natural Philosophy, University of Aberdeen

(Z. Naturforschg. **14 a**, 889—892 [1959]; eingegangen am 27. April 1959)

The overlap integral of two harmonic oscillator wave functions, centred about different equilibrium positions, and having different force constants, is evaluated in terms of a finite sum of polynomials. Recurrence relations and the first derivative of the integral with respect to the separation parameter are also given.

In a recent paper Wagner[1] has evaluated explicitly the overlap integral of two harmonic oscillator wave functions which are centred about different equilibrium positions, and whose frequencies are different also. His result can be stated in a more concise form which is most easily derived with the aid of generating functions. This method also yields useful expansions when the two parameters (ratio of force constants and separation of equilibrium positions) are close to certain values when Wagner's result appears to diverge, but remains convergent as pointed out by him. Recurrence relations and the derivatives of the integral with respect to the parameters can also be derived very simply, so that it may be of interest to show this in greater detail.

Let M be the mass of the particle, X its coordinate, K_1 and K_2 be the force constants so that the potentials are given by

$$V_1=\tfrac{1}{2}K_1\,X^2;\qquad V_2=\tfrac{1}{2}K_2(X-D)^2,$$

where D is the separation of the equilibrium positions at $X=0$, and $X=D$. The normalised (with respect to X) wave functions are then:

$$\varphi_m^{(1)}=(\alpha_1\,\pi^{1/2}\,2^m\,m!)^{-1/2}\,H_m(\varrho^{(1)})\exp\{-\tfrac{1}{2}(\varrho^{(1)})^2\};$$

$$\varphi_n^{(2)}=(\alpha_2\,\pi^{1/2}\,2^n\,n!)^{-1/2}\;H_n(\varrho^{(2)})\exp\{-\tfrac{1}{2}(\varrho^{(2)})^2\};$$

where

$$\alpha_{1,2}=(\hbar^2/M\,K_{1,2})^{1/4};\ \varrho^{(1)}=X/\alpha_1\,;\ \varrho^{(2)}=(X-D)/\alpha_2$$

and H_l are the Hermite polynomials.

In terms of generating functions, $H_l(y)$ is given by

$$H_l(y) = l!\,(2\,\pi\,i)^{-1} \oint \mathrm{d}\sigma\,\sigma^{-l-1} \exp(-\sigma^2 + 2\,\sigma\,y), \tag{1}$$

where the path of integration in the complex σ plane encircles the origin. Substituting (1) into the overlap integral, the integration over the X-coordinate can be carried out and we obtain:

$$I(m,n;\beta,\gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m^{(1)}\,\varphi_n^{(2)}\,\mathrm{d}X$$
$$= (m!\,n!)^{1/2}\,2^{-\frac{n+m-1}{2}}\,\beta^{1/2}(1+\beta^2)^{-1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}\,\frac{\beta^2\gamma^2}{1+\beta^2}\right)(2\,\pi\,i)^{-2} \oint\oint \mathrm{d}\sigma\,\mathrm{d}\tau\,\sigma^{-m-1}\,\tau^{-n-1} \tag{2}$$
$$\cdot \exp\left[(1+\beta^2)^{-1}\left\{(1-\beta^2)(\sigma^2-\tau^2) + 2\,\beta^2\,\gamma\,\sigma - 2\,\beta\,\gamma\,\tau + 4\,\beta\,\sigma\,\tau\right\}\right]$$

where $\beta = \alpha_1/\alpha_2\,; \qquad \gamma = D/\alpha_1\,.$

The evaluation of (2) in terms of Hermite polynomials is obtained by expanding $\exp \dfrac{4\,\beta\,\sigma\,\tau}{1+\beta^2}$ in the integrand of (2) and integrating the series:

$$I(m,n;\beta,\gamma) = K_{mn}(-1)^{m+n}\left(\frac{1-\beta^2}{1+\beta^2}\right)^{\frac{m+n}{2}} \sum_{l=0}^{[m,n]} \left(\frac{4\,\beta}{1-\beta^2}\right)^l \frac{(-i)^{m-l}}{l!\,(m-l)!\,(n-l)!} \tag{3}$$
$$\cdot H_{m-l}(i\,\beta^2\,\gamma[1-\beta^4]^{-1/2})\;H_{n-l}(-\beta\,\gamma[1-\beta^4]^{-1/2})$$

where $K_{mn} = (m!\,n!)^{1/2}\,2^{-\frac{n+m-1}{2}}\,\beta^{1/2}(1+\beta^2)^{-1/2} \exp\left(-\dfrac{1}{2}\,\dfrac{\beta^2\gamma^2}{1+\beta^2}\right)$; and $[m,n] \equiv$ the smaller of the two integers m, n.

This expression is equivalent to Wagner's equ. (49), but here a single sum only is involved.

(a) the case $\beta \sim 1$

When $\beta \to 1$ (3) apparently diverges. It is then best to expand $\exp \dfrac{1-\beta^2}{1+\beta^2}(\sigma^2-\tau^2)$ in the integrand of (2) and integrate.

Defining the polynomial (a, b integers):

$$M(a,b;y) = 1 + \frac{a}{b}\,\frac{y}{1!} + \frac{a(a-1)}{b(b+1)}\,\frac{y^2}{2!} + \ldots = {}_1F_1(-a,b;-y) \quad \text{(Kummer's function)} \tag{4}$$

M can be expressed by a generating function as follows:

$$a!\,(b-1)!\,C^{-a}\,B^{-b+1}(2\,\pi\,i)^{-2} \oint\oint \mathrm{d}\sigma\,\mathrm{d}\tau\,\sigma^{-a-1}\,\tau^{-b-1} \exp(A\,\sigma + B\,\tau + C\,\sigma\,\tau)$$
$$= a!\,(b-1)!\,C^{-a}\,B^{-b+1}[(a+b-1)!]^{-1}\,(2\,\pi\,i)^{-1} \oint \mathrm{d}\sigma\,\sigma^{-a-1}(B+C\,\sigma)^{a+b-1} \exp A\,\sigma$$
$$= 1 + \frac{a}{b}\,\frac{y}{1!} + \frac{a(a-1)}{b(b+1)}\,\frac{y^2}{2!} + \ldots \quad \text{where} \quad y = A\,B/C\,.$$

Hence we get for (2)

$$I(m,n;\beta,\gamma) = K_{mn} \sum_{l=0}^{\mathrm{int}[m/2]} \sum_{r=0}^{l} \frac{(1-\beta^2)^l\,2^{m+n-2}\,\beta^{n-2(l-r)}\,(-\gamma)^{n-m-2l+4r}}{l!\,(m-2\,r)!\,(n-m-2\,l+4\,r)!\,(1+\beta^2)^{n+2r-l}}$$
$$\cdot \binom{l}{r} M\left(m-2\,r,\, n-m-2\,l+4\,r+1;\; \frac{-\beta^2\,\gamma^2}{1+\beta^2}\right); \tag{5}$$

where $\mathrm{int}[\frac{1}{2}\,m]$ means greatest integer less than or equal to $\frac{1}{2}\,m$; also in this expression it is assumed that $m \leq n$; if $m > n$ simply interchange m and n.

(b) the case $\gamma \sim 0$

Here we expand $\exp \dfrac{2\,\beta^2\,\sigma - 2\,\beta\,\tau}{1+\beta^2}\,\gamma$ in the integrand of (2) and integrate.

[1] M. Wagner, Z. Naturforschg. **14 a**, 81 [1959].

We again define a polynomial by:

$$E^{-r}(-D)^{\frac{r-s}{2}} r!\left(\frac{s-r}{2}\right)!\,(2\pi i)^{-2}\oint\oint d\sigma\, d\tau\, \sigma^{-r-1}\tau^{-s-1}\exp[D(\sigma^2-\tau^2)+E\sigma\tau]$$

$$=1-\frac{r(r-1)}{\frac{1}{2}(s-r)+1}\frac{(D/E)^2}{1!}+\frac{r(r-1)(r-2)(r-3)}{[\frac{1}{2}(s-r)+1][\frac{1}{2}(s-r)+2]}\frac{[(D/E)^2]^2}{2!}+\cdots \tag{6}$$

$$\equiv N(c,d;y)=1+\frac{c(c-1)}{d+1}\frac{y}{1!}+\frac{c(c-1)(c-2)(c-3)}{(d+1)(d+2)}\frac{y^2}{2!}+\cdots\frac{c(c-1)\ldots(c-2j+1)}{(d+1)\ldots(d+j)}\frac{y^j}{j!}+\cdots \tag{7}$$

where $$y=-D^2/E^2;\quad c=r;\quad d=(s-r)/2\,.$$

It is obvious from the contour integral that (6) is zero unless r, s are both even or both odd integers.

This polynomial does not seem to have been used in the literature. It satisfies the differential equation

$$y(4y-1)\frac{d^2N}{dy^2}+[2y(2c+3)-d]\frac{dN}{dy}+c(c+1)N=0; \tag{8}$$

with N defined by (6) or (7). (8) can be transformed into a hypergeometric equation. When c, d are not integers (6) still gives a solution of (8) by making cuts in the complex σ and τ planes.

Using (7) we obtain for the overlap integral

$$I(m,n;\beta,\gamma)=K_{mn}\sum_{l=0}^{[m,n]}\frac{\gamma^l}{l!}(-1)^{\frac{l+n-m}{2}}(1+\beta^2)^{\frac{m+n+l}{2}}\beta^{m+l}(1-\beta^2)^{\frac{n-m-l}{2}}2^{2m+l}$$

$$\cdot\sum_{s=0}^{l}\frac{(1+\beta^2)^{-s}2^{-2s}(-1)^s}{(m-s)!\,\frac{n-m-l}{2}!}\binom{l}{s}N\left(m-s,\frac{n-m-l}{2};-\left(\frac{1-\beta^2}{1+\beta^2}\right)^2\right); \tag{9}$$

Here $\frac{1}{2}(n-m-l)$ must be an integer so that with

(m,n) both even or both odd, l runs through even integers $0, 2, 4, \ldots$
(m,n) one odd and one even, l runs through odd integers $1, 3, 5, \ldots$

The expansion obtained by Wagner follows from (3) by using a recurrence relation on one Hermite factor in each term of the sum.

$$H_l(y)=2^{-\frac{l}{2}}\sum_{r=0}^{l}H_r(0)\,H_{l-r}(\sqrt{2}\,y);$$

This follows from the addition theorem of Hermite polynomials, which can be obtained from (1) by writing: $\exp(-\sigma^2+2\sigma y)=\exp(-\frac{1}{2}\sigma^2+2\sigma y)\exp(-\frac{1}{2}\sigma^2)$, expanding the last term and integrating (1).

Finally it may be of interest to quote recurrence relations for the overlap integral. Partial integration of (2) with respect to σ gives:

$$I(m,n;\beta,\gamma)=\frac{\beta^2}{1+\beta^2}\sqrt{\frac{2}{m}}\,\gamma\, I(m-1,n;\beta,\gamma)+\frac{2\beta}{1+\beta^2}\sqrt{\frac{n}{m}}\,I(m-1,n-1;\beta,\gamma)$$
$$+\frac{1-\beta^2}{1+\beta^2}\sqrt{\frac{m-1}{m}}\cdot I(m-2,n;\beta,\gamma) \tag{10 a}$$

$$=-\frac{\beta\gamma}{1+\beta^2}\sqrt{\frac{2}{n}}\,I(m,n-1;\beta,\gamma)+\frac{2\beta}{1+\beta^2}\sqrt{\frac{m}{n}}\,I(m-1,n-1;\beta,\gamma)$$
$$-\frac{1-\beta^2}{1+\beta^2}\sqrt{\frac{n-1}{n}}\cdot I(m,n-2;\beta,\gamma). \tag{10 b}$$

The last result follows from (2) by partial integration with respect to τ.

Differentiation of (2) with respect to γ yields:

$$\frac{\partial I(m,n;\beta,\gamma)}{\partial\gamma}=\frac{\beta}{1+\beta^2}[-\beta\gamma\, I(m,n;\beta,\gamma)]+\sqrt{2m}\,\beta\, I(m-1,n;\beta,\gamma)-\sqrt{2n}\,\gamma\, I(m,n-1;\beta,\gamma). \tag{11}$$

The corresponding result for $\partial I/\partial \beta$ is rather complicated and will be omitted.

Most of the above results were obtained several years ago in the course of an investigation into nonradiative transitions in phosphors (unpublished but see HAUG [2]) undertaken at the University of Bristol under Professor N. F. MOTT, to whom I am very grateful for suggesting the problem and for many discussions. The author is engaged at present in finding approximate values for the overlap integral valid for large m, n and arbitrary β, γ. Should this be successful, the treatment of lattice-localised electron interactions becomes more promising; the work involved in using the most useful expansions (3) [or (5) and (9) to a lesser extent] in a problem involving large m or n, is prohibitive as no comprehensive tables of the appropriate polynomials are yet available.

[2] A. HAUG, Halbleiterprobleme I, p. 227, Herausgeber W. Schottky, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1954.

Definition und Eigenschaften der bikubisch-sphärischen Harmonischen

Von HELMUT BROSS

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart und Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart

(Z. Naturforschg. **14 a**, 892—900 [1959]; eingegangen am 11. Dezember 1958)

Durch Linearkombinationen von Produkten aus Kugelflächenfunktionen der beiden Variablenpaare ϑ, φ und ϑ', φ' werden neue Funktionen, die sogenannten bikubisch-sphärischen Harmonischen, gebildet, die invariant gegenüber allen Deckoperationen der kubisch-enantiomorph-hemiedrischen bzw. kubisch-holoedrischen Symmetriegruppen sind. Einige Eigenschaften der bikubisch-sphärischen Harmonischen werden näher untersucht. Für die Berechnung der Koeffizienten der Entwicklung von bikubisch-sphärischen Harmonischen nach Produkten von Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\cdot Y_{l'm'}(\vartheta',\varphi')$ werden mehrere Methoden und die numerischen Werte für $l+l' \leqq 12$ angegeben.

1. Einführung; Allgemeine Betrachtungen des Transformationsverhaltens von Produkten aus Kugelflächenfunktionen

Bei verschiedenen Problemen in der Physik treten Funktionen auf, die von den Komponenten x, y, z und x', y', z' der beiden Vektoren $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{r}'$ eines kartesischen Koordinatensystems so abhängig sind, daß sie invariant gegenüber allen reinen Drehoperationen der kubischen Gruppe sind. Funktionen mit dieser Eigenschaft nennen wir bikubisch-symmetrisch. In rechtwinkligen Koordinaten sind die analytischen Ausdrücke für diese Funktionen sehr unübersichtlich und eignen sich daher kaum für die mathematische Behandlung bestimmter Aufgaben (z. B. zur Lösung einer Integralgleichung). Für viele Fälle hat es sich als günstig erwiesen, an Stelle der rechtwinkligen Koordinaten x, y, z und x', y', z' sphärische Polarkoordinaten durch

$$\mathfrak{r} = \begin{matrix} r\sin\vartheta\cos\varphi\,, \\ r\sin\vartheta\sin\varphi\,, \\ r\cos\vartheta\,, \end{matrix} \qquad \mathfrak{r}' = \begin{matrix} r'\sin\vartheta'\cos\varphi', \\ r'\sin\vartheta'\sin\varphi', \\ r'\cos\vartheta' \end{matrix} \tag{1}$$

einzuführen und die Funktionen mit bikubischer Symmetrie nach Produkten von Kugelflächenfunktionen zu entwickeln. Diese Entwicklung ist nach HOBSON [1] immer möglich, wenn die Funktion $F(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')$ bei festgehaltenem $\mathfrak{r}'$ nur solche Unstetigkeiten besitzt, daß das Integral $\int F(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')\,d\omega_{\mathfrak{r}}$ genommen über einen kleinen, jedoch beliebigen Bereich der Oberfläche im $\mathfrak{r}$-Raum einen endlichen Wert hat. Als Funktion von $\mathfrak{r}'$ soll $F(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')$ dieselbe Eigenschaft besitzen. Im folgenden beschränken wir uns nur auf solche Funktionen, so daß folgende Entwicklung möglich ist *

$$F(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') = \sum_{\substack{l\\m}} \sum_{\substack{l'\\m'}} F_{l\,l'}^{m\,m'}(r,r')\, Y_{lm}(\vartheta,\varphi) Y_{l'm'}(\vartheta',\varphi'). \tag{2}$$

Aus den $(2\,l+1)\,(2\,l'+1)$ Produkten $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\cdot Y_{l'm'}(\vartheta',\varphi')$ lassen sich durch Ausreduktion Funktionen bilden, die sich wie Darstellungen $\mathfrak{D}_L$ der reinen Drehungsgruppe transformieren [2]

[1] E. W. HOBSON, The Theory of Spherical and Ellipsoidal Harmonics, Univers. Press, Cambridge 1931, p. 347.

* $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ sind normierte Kugelflächenfunktionen

$$Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = \left[\frac{(2\,l+1)}{4\,\pi}\,\frac{(l-m)\,!}{(l+m)\,!}\right]^{1/2}\cdot P_l^m(\cos\vartheta)\cdot e^{i m\varphi}.$$

[2] E. WIGNER, Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren, Vieweg, Braunschweig 1931.