ÜBERLAPPUNGSINTEGRALE DIE AUCH SLATERSCHE FUNKTIONEN MIT UNGERADEN EFFEKTIVEN HAUPTQUANTENZAHLEN ENTHALTEN

Von F. J. GILDE
Institut für Theoretische Physik der Universität Szeged

(Eingegangen am 18 September, 1961)

Da bei den Komplexen der Übergangsmetalle die Atomeigenfunktionen $4s$ bzw. $4p$ der Metallionen, die meistens durch SLATERschen Funktionen mit ungeraden effektiven Hauptquantenzahlen (3,7) dargestellt sind, eine wichtige Rolle spielen, werden für die Überlappungsintegrale der Typen $(4s, 2s)$, $(4s, 2p\sigma)$, $(4p\sigma, 2s)$, $(4p\sigma, 2p\sigma)$ und $(4p\pi, 2p\pi)$ für numerische Rechnungen geeignete Formeln angegeben.

Bei der quantentheoretischen Behandlung der Moleküle, Molekülionen und Kristalle spielen die sogenannten Überlappungsintegrale eine sehr wichtige Rolle, deswegen wurden in den letzten Jahren die vorkommenden wichtigsten Überlappungsintegrale in Tabellen zusammengestellt. Die erste solche Bestrebung wurde durch die sogenannte KOTANIsche Tabelle [1] verwirklicht. Seither stehen durch die Arbeit vieler anderer Autoren zahlreiche Überlappungsintegrale zur Verfügung. Z. B. MULLIKEN und seine Mitarbeiter [2], JAFFÉ [3] haben viele wichtige Überlappungsintegrale tabuliert. PREUSS [4] hat in dem ersten Band seines Buches Integrale, die in der Quantenchemie eine wichtige Rolle spielen, gesammelt, mit deren Hilfe er für mehrere Überlappungsintegrale verwendbare Formeln (S. 43—48) angibt. Dort kann man auch eine ausführliche Anführung der Literatur des Problemenkreises auffinden. In dem zweiten Band seines Buches gibt PREUSS mehrere Überlappungsintegrale auch in Tabellen an. Unter all diesen berechneten und tabulierten Überlappungsintegralen findet man keine, die auch Wellenfunktionen mit ungeraden Hauptquantenzahlen enthalten. In der Theorie der Molekülen und Kristallen, die Übergangsmetalle enthalten, spielen jedoch auch die Atomeigenfunktionen $4s$ bzw. $4p$ eine wichtige Rolle, deren effektiven Hauptquantenzahlen nach den SLATERschen Formeln ungerade Zahlen sind. Diese Mitteilung gibt Formeln an, die geeignet sind Überlappungsintegralen der Typen $(4s, 2s)$, $(4s, 2p\sigma)$, $(4p\sigma, 2s)$, $(4p\sigma, 2p\sigma)$ und $(4p\pi, 2p\pi)$ zu berechnen.

1. Einführung

Bekanntlich sind die Überlappungsintegrale sog. Zweizentrenintegrale, in welchen die Atomeinenfunktionen der voneinander in Entfernung R stehenden Atome vorkommen. Als Atomeigenfunktionen werden die folgenden SLATERschen [5]

Funktionen angewandt:

$$
\begin{aligned}
\phi(4s) &= \left(\frac{(2\alpha)^{8,4}}{4\pi(7,4)!}\right)^{1/2} r^{2,7}e^{-\alpha r}, \\
\phi(4p\sigma) &= \left(\frac{3(2\alpha)^{8,4}}{4\pi(7,4)!}\right)^{1/2} r^{2,7}e^{-\alpha r}\cos\vartheta, \\
\phi(4p\pi) &= \left(\frac{3(2\alpha)^{8,4}}{4\pi(7,4)!}\right)^{1/2} r^{2,7}e^{-\alpha r}\sin\vartheta\cos\phi, \\
\phi(2s) &= \left(\frac{\beta^5}{3\pi}\right)^{1/2} r'e^{-\beta r'}, \\
\phi(2p\sigma) &= \left(\frac{\beta^5}{\pi}\right)^{1/2} r'e^{-\beta r'}\cos\vartheta', \\
\phi(2p\pi) &= \left(\frac{\beta^5}{\pi}\right)^{1/2} r'e^{-\beta r'}\sin\vartheta'\cos\phi.
\end{aligned}
\tag{1}
$$

Die Bedeutung der Variablen sieht man auf Fig. 1.

Die Berechnung der Überlappungsintegralen wird meistens mit Hilfe der elliptischen Koordinaten

$$\mu = \frac{r+r'}{R}, \quad \nu = \frac{r-r'}{R}, \quad \phi = \phi. \tag{2}$$

durchgeführt, doch wäre ihre Benützung im Falle der SLATERschen Funktionen jetzt nicht zweckmäßig. Nämlich, in dem Ausdruck der Überlappungsintegralen kommen jetzt ungerade Potenzen von r, und bei der Anwendung der elliptischen Koordinaten auch ungerade Potenzen von $\mu+\nu$ vor, daher stoßt die Integrierung in elliptischen Koordinaten auf große Schwierigkeiten.

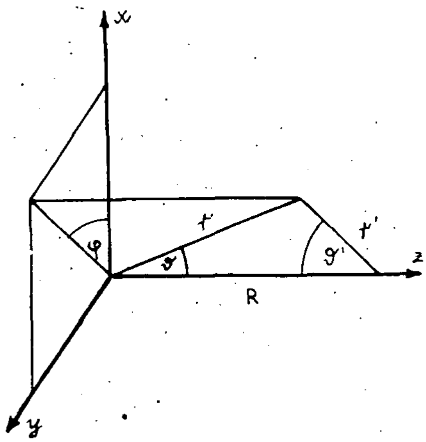

Fig. 1

Da nur die eine Atomeigenfunktion der zu berechnenden Überlappungsintegrale eine ungerade Hauptquantenzahl enthält, ist es zweckmäßig als Integrationsvariablen r, r' und ϕ zu verwenden. Deshalb sollen die ϑ und ϑ' enthaltenden Faktoren durch diese Variablen ausgedrückt werden. Man sieht unmittelbar ein, daß

$$
\begin{aligned}
\cos\vartheta &= \frac{r^2+R^2-r'^2}{2rR}, & \cos\vartheta' &= \frac{r'^2+R^2-r^2}{2r'R}, \\
\sin\vartheta &= \sqrt{1-\left(\frac{r^2+R^2-r'^2}{2rR}\right)^2}, & \sin\vartheta' &= \sqrt{1-\left(\frac{r'^2+R^2-r^2}{2r'R}\right)^2}
\end{aligned}
\tag{3}
$$

sind. Nachdem die Ausdrücke, die Sinusfunktionen enthalten, nur in der Form $\sin\vartheta \sin\vartheta'$ vorkommen, lassen sie sich in der Form

$$\sin\vartheta \sin\vartheta' = \frac{1}{4rr'R^2}(2r^2R^2+2r^2r'^2-r^4-r'^4-R^4+2r'^2R^2) \tag{4}$$

schreiben, und dadurch kann man jeden vorkommenden trigonometrischen Ausdruck mit dem razionellen Ausdruck von r und r' angeben.

Das Volumenelement, das zu den in Gl. (2) angegebenen Koordinaten gehört, ist:

$$dv = \frac{rr'}{R}\,dr\,dr'\,d\phi. \tag{5}$$

Da sich die auf dem ganzen Raum erstreckende Integration einer Funktion $F(r, r', \phi)$ nach r' ohne Beschränkung durchführen läßt, kann man die Integrationsgrenze für r folgenderweise wählen: Da für ein angegebenes r, die Koordinate r' falls $r < R$ in dem Intervall $[R-r, R+r]$, und falls $r > R$ im $[r-R, r+R]$ sich verändert, läßt sich das Integral nach r zerlegen:

$$\int_0^\infty F\,dr = \int_0^R F\,dr + \int_R^\infty F\,dr. \tag{6}$$

Man sieht unmittelbar ein, daß

$$\int F(r, r', \phi)dv = \int_0^R dr \int_{R-r}^{R+r} dr' \int_0^{2\pi} F\,d\phi + \int_R^\infty dr \int_{r-R}^{r+R} dr' \int_0^{2\pi} F\,d\phi. \tag{7}$$

Mit Hilfe der Formel

$$\int_R^\infty F\,dr = \int_0^\infty F\,dr - \int_0^R F\,dr$$

läßt sich (7) zweckmäßiger Weise noch etwas umformen:

$$\begin{aligned}\int F(r, r'\phi)dv &= \int_0^R dr \left(\int_{R-r}^{R+r} dr' \int_0^{2\pi} F\,d\phi - \int_{r-R}^{r+R} dr' \int_0^{2\pi} F\,d\phi \right) + \int_0^\infty dr \int_{r-R}^{r+R} dr' \int_0^{2\pi} F\,d\phi = \\ &= \int_0^R dr \int_{R-r}^{r-R} dr' \int_0^{2\pi} F\,d\phi + \int_0^\infty dr \int_{r-R}^{r+R} dr' \int_0^{2\pi} F\,d\phi.\end{aligned} \tag{8}$$

2. *Die Überlappungsintegrale*

Der in Gl. (8) angegebene Ausdruck ist schon für die Berechnung der Überlappungsintegralen die ungerade Hauptquantenzahlen enthalten, geeignet. Um die Ergebnisse der langwierigen Berechnungen leichter zu überblicken, führen wir die

Variablen bzw. Abkürzungen:

$$\alpha R = y \quad \text{und} \quad \beta R = x; \tag{9}$$

$$G(n|y+x) = \frac{\Gamma(n)}{(y+x)^n}, \tag{10}$$

$$I(n|y \pm x) = \frac{(n|y \pm x)!}{(y \pm x)^{n+1}} \tag{11}$$

ein, wo $\Gamma(n)$ die gewöhnliche Gammafunktion (die Fakultät):

$$\Gamma(n) = \int_0^\infty t^{n-1} e^{-t}\, dt, \tag{12}$$

und $(n|y \pm x)!$ die unvollständige Fakultät

$$(n|y \pm x)! = \int_0^{y \pm x} t^n e^{-t} dt \tag{13}$$

bedeuten.

Die Ergebnisse der Rechnungen lassen sich im folgenden zusammenfassen:

$$\begin{aligned}
\text{I.}\ (4s, 2s) = {} & 2^{4,2} \,.\, 3^{-0,5} (7,4!)^{-0,5} y^{4,2} \,. \\
& .\{e^{-x} [x^{-0,5}(2+2x+x^2)\,(I(3,7|y-x) - G(4,7|y+x)) - \\
& \quad -2x^{0,5}(1+x)\,(I(4,7|y-x) + G(5,7|y+x)) + \\
& \quad + x^{1,5}(I(5,7|y-x) - G(6,7|y+x))] - \\
& - e^x [x^{0,5}(2-2x+x^2)\,(I(3,7|y+x) - G(4,7|y+x)) + \\
& \quad + 2x^{0,5}(1-x)\,(I(4,7|y+x) - G(5,7|y+x)) + \\
& \quad + x^{1,5}(I(5,7|y+x) - G(6,7|y+x))]\};
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{II.}\ (4s, 2p\sigma) = {} & 2^{4,2}(7,4!)^{-1/2} y^{4,2}. \\
& .\{e^{-x} [x^{0,5}(1+x)\,(G(6,7|y+x) - I(5,7|y-x)) + \\
& \quad + x^{-0,5}(3+3x+2x^2)\,(G(5,7|y+x) + I(4,7|y-x)) + \\
& \quad + x^{-1,5}(3+3x+2x^2+x^3)\,(G(4,7|y+x) - I(3,7|y-x))] + \\
& + e^x [x^{0,5}(1-x)\,(I(5,7|y+x) - G(6,7|y+x)) + \\
& \quad + x^{-0,5}(3-3x+2x^2)\,(I(4,7|y+x) - G(5,7|y+x)) + \\
& \quad + x^{-1,5}(3-3x+2x^2-x^3)\,(I(3,7|y+x) - G(4,7|y+x))]\};
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{III.}\ (4p\sigma, 2s) = {} & 3^{0,5} 2^{4,2}(7,4!)^{-0,5} y^{4,2} \,. \\
& .\{e^{-x} [x^{-2,5}(12+12x+5x^2+x^3)\,(G(3,7|y+x) - I(2,7|y-x) + \\
& \qquad\qquad + xG(4,7|y+x) + xI(3,7|y-x)) + \\
& \quad + x^{-0,5}(5+5x+2x^2)\,(G(5,7|y+x) - I(4,7|y-x)) + \\
& \quad + x^{0,5}(1+x)\,(G(6,7|y+x) + I(5,7|y-x))] + \\
& + e^x \ [x^{-2,5}(12-12x+5x^2-x^3)\,(I(2,7|y+x) - G(3,7|y+x) +
\end{aligned}$$

$$+xI(3,7|y+x)-xG(4,7|y+x))+$$
$$+x^{-0,5}(5-5x+2x^2)\,(I(4,7|y+x)-G(5,7|y+x))+$$
$$+x^{0,5}(1-x)\,(I(5,7|y+x)-G(6,7|y+x))]\};$$

IV. $(4p\sigma, 2p\sigma) = 3^{0,5}2^{4,2}(7,4!)^{-0,5}y^{4,2}\,.$

$$.\{e^{-x}[x^{-3,5}(30+30x+15x^2+5x^3+x^4)\,(G(3,7|y+x)-I(2,7|y-x))+$$
$$+x^{-2,5}(30+30x+15x^2+5x^3+x^4)\,(G(4,7|y+x)-I(3,7)y-x))+$$
$$+2x^{-1,5}(6+6x+3x^2+x^3)\,(G(5,7|y+x)-I(4,7|y-x))+$$
$$+x^{-0,5}(2+2x+x^2)\,(G(6,7|y+x)-I(5,7|y-x))]+$$
$$+e^{x}[x^{-3,5}(30-30x+15x^2-5x^3+x^4)\,(I(2,7|y+x)-G(3,7|y+x))+$$
$$+x^{-2,5}(30-30x+15x^2-5x^3+x^4)\,(I(3,7|y+x)-G(4,7|y+x))+$$
$$+2x^{-1,5}(6-6x+3x^2-x^3)\,(I(4,7|y+x)-G(5,7|y+x))+$$
$$+x^{-0,5}(2-2x+x^2)\,(I(5,7|y+x)-G(6,7|y+x))]\};$$

V. $(4p\pi, 2p\pi) = 3^{0,5}2^{4,2}(7,4!)^{-1/2}y^{4,2}\,.$

$$.\{e^{-x}[x^{-2,5}(15+15x+6x^2+x^3)\,(x^{-1}G(3,7|y+x)-x^{-1}I(2,7|y-x)+$$
$$+G(4,7|y+x)+I(3,7|y-x))+$$
$$+2x^{-1,5}(3+3x+x^2)\,(I(4,7|y-x)+G(5,7|y+x))+$$
$$+x^{-0,5}(1+x)\,(I(5,7|y-x)+G(5,7)y+x))]+$$
$$+e^{x}[x^{-2,5}(15-15x+6x^2-x^3)\,(x^{-1}I(2,7|y+x)-x^{-1}G(3,7|y+x)+$$
$$+I(3,7|y+x)-G(4,7|y+x))+$$
$$+2x^{-1,5}(3-3x+x^2)\,(I(4,7|y+x)-G(5,7|y+x))+$$
$$x^{-0,5}(1-x)\,(I(5,7|y+x)-G(6,7|y+x))]\}.$$

Literatur

[1] *Kotani, M., A. Amemiya, T. Simone:* Proc. Phys. Math. Soc. Japan **20** (extra), No. 1 (1938); **22** (extra), No. 1 (1940).
[2] *Mulliken, R. S., C. A. Riecke, D. Orloff, H. Orloff:* J. Chem. Phys. **17**, 1248 (1949).
[3] *Jaffé, H. H.:* J. Chem. Phys. **21**, 198, 258 (1953).
[4] *Preuss, H.:* Integraltafeln zur Quantenchemie (Springer, Berlin, I. Bd. 1956; II. Bd. 1957).
[5] *Slater, J. C.:* Phys. Rev. **36**, 57 (1930).

ИНТЕГРАЛИ С ОРБИТАМИ, ИМЕЮЩИМИ ДРОБНОЕ ЭФФЕКТИВНОЕ ГЛАВНОЕ КВАНТОВОЕ ЧИСЛО

Ф. Й. Гилде

При комплексах переходных металлов играют важную роль 4*s* и 4*p*-орбиты металлических ионов Главные квантовые числа этих орбит, по СЛЕЙТЕРу, — 3,7. Были разработаны формулы, пригодные к немерическому счислению, для типа интегралов (4*s*, 2*s*), (4*s*, 2*p*σ), (4*p*σ, 2*s*), (4*p*σ, 2*p*σ) и (4*p*π, 2*p*π).