

# ÁTMENETI FÉM KOMPLEXEK BEN ELŐFORDULÓ ÁTFEDÉSI INTEGRÁLOK VIZSGÁLATA

Fényi Szaniszló

V. évf. kém-fiz

Feladatul tűztük ki, hogy megvizsgáljuk az MO módszerben szereplő átfedési integrálokat, közelítő és exakt értékének a molekula e módszerrel nyert termendszerére kifejtett hatását.

Gilde F.<sup>1</sup> javasolt egy közelítő módszert mely segítségével az átfedési integrálok egyszerű geometriai értelmezést nyertek, s így könnyen ki-számíthatók voltak. Ezzel a közelítő-eljárással nyert értékek több molekula-nál felhasználásra kerültek.<sup>2,3</sup> Érdekesnek ígérkezik az a vizsgálat, mely-ben összehasonlítjuk a közelítő módszerrel nyert integrálértékeket a mate-matikailag exakt értékekkel. Az általunk használt lineáarkombinációs függvé-nyeket Slater adta meg<sup>4</sup>. Ezen függvényekben bevezetésre került az effek-tív főkvantumszám, mely már nem mindig egész szám. Az exakt számolás-nál célszerű az egész illetve nem egész effektív főkvantumszámú eseteket külön tárgyalni.

Egész effektív főkvantumszámú függvények átfedései:

$$\begin{array}{l}
 (3d_{xy}, 2p\pi) \\
 (3d_{yz}, 2p\pi) \\
 (3d_{z^2-y^2}, 2p\sigma) \\
 (3d_{x^2}, 2p\sigma)
 \end{array}
 \quad (1.)
 \quad
 \begin{array}{l}
 \text{ahol:} \\
 \psi(3d) = N r^2 e^{-\alpha r} \cos \vartheta \sin \vartheta \sin \varphi \\
 \psi(3d_{xy}) = N r^2 e^{-\alpha r} (\sin^2 \vartheta \cos \varphi - \sin^2 \vartheta \sin \varphi) \\
 \psi(3d_{z^2}) = N r^2 e^{-\alpha r} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \\
 \psi(2p\pi) = N r e^{-\alpha r} \sin \vartheta \cos \varphi \\
 \psi(2p\sigma) = N r e^{-\alpha r} \cos \vartheta
 \end{array}$$

Transzformációs tulajdonságok alapján kimutatható, hogy a  $(3d_{xy}, 2$

és a  $(3d_{yz}, 2p\pi)$  átfedések egyenlőek. Az integrálok számítását a Mülliken<sup>5</sup> által megadott eljárással végeztük el. A módszer röviden a következő: a kétcentrumu integrálót célszerűen elliptikus koordinátarendszerre transzformáljuk, majd az egész térre integráljuk.

Például az  $(3d_{xy}, 2p\pi)$  átfedés:

Ha a  $\Psi(3d_{xy})$  függvényt elliptikus koordinátákra transzformáljuk, a tengelyek következő módon transzformálódnak:

$$x \rightarrow y$$

$$\text{tehát } 3d_{xy} = 3d_{yz}$$

$$y \rightarrow z$$

$$z \rightarrow x$$

$$\text{azaz } \Psi(3d_{yz}) = N' r_b e^{-kr} \cos \vartheta_b \sin \vartheta_b \sin \varphi$$

A  $2p\pi$  függvény hasonlóan transzformálható:

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = N r_a e^{-kr} \sin \vartheta_a \sin \varphi$$

Ahol a két centrumra való tekintettel megfelelően indexeltünk. Kimutatható,

hogy

$$r_a = \frac{R}{2} (\mu + \nu)$$

$$r_b = \frac{R}{2} (\mu - \nu)$$

$$\cos \vartheta_a = \frac{\mu\nu + 1}{\mu + \nu}$$

$$\cos \vartheta_b = \frac{1 - \mu\nu}{\mu - \nu} = \frac{2}{2} \frac{1 - \mu\nu}{r_b}$$

$$\sin \vartheta_a = \frac{R}{2} \frac{1}{r_a} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \quad \sin \vartheta_b = \frac{R}{2} \frac{1}{r_b} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)}$$

ahol  $\mu, \nu$  az elliptikus koordináták.

A formulákba ezeket helyettesítve a függvények szorzatát véve /hullámfüggvényünk valós, tehát  $\Psi^* = \Psi$  /és teljes térre integrálva, az integráljuk teljesen egyváltozós függvények szorzatára bomlik, melyek az irodalomban<sup>6</sup> tabellázva vannak, de rekurziós formulákkal is kiszámíthatók.

$$A_n(\alpha) = \int_0^\infty \mu^n e^{-\alpha\mu} d\mu = \frac{n! e^{-\alpha}}{\alpha^{n+1}} \sum_{\nu=0}^n \frac{\alpha^\nu}{\nu!}$$

$$B_n(\beta) = \int_{-1}^{+1} \nu^n e^{-\beta\nu} d\nu = (-1)^{n+1} A_n(-\beta) - A_n(\beta)$$

Érdemes megjegyezni, hogy az integranduszban lévő exponensben  $\beta$  előjelétől az integrál abszolút értéke nem függ, ez a tulajdonság azért hasznos, mert ennek ismeretében a centrumcsere elengedhetővé válik.

Ezen módszerrel kiszámoltuk az 1. átfedéseket a  $(3d_{xy}, 2p\bar{y}), (3d_{xy}, 2p\bar{y})$  átfedések általunk kapott értékeit így ellenőrizhettük Mulliken által már táblázott értékekkel. /Igy beigazolódott, hogy a táblázatban másodfoku Newton interpoláció már teljesen kielégítő eredményt ad./

A  $(3d_{x^2}, 2p\sigma)$  átfedés vizsgálatánál kitűnt, hogy az exakt érték és a közelítő módszerrel nyert érték közötti eltérés kb. 6 %.

Nem egész effektív főkvantumszámú függvények átfedései :

Ezek exakt számítására Gilde<sup>7</sup> adott meg egy eljárást.

Nem célunk ennek részletes kifejtése, mivel az említett dolgozatban ez ismertetve van. Konkrét esetünkben azonban ez az eljárás nem volt minden további nélkül alkalmazható, mert oly integrálok is felléptek, melyek megoldását csak sorfejtéssel sikerült megoldani.

Nevezetesen

$$\textcircled{4} = \int_0^{\infty} n^m e^{-n} dn \quad \text{ahol } 0 < m < 1$$

Érdemes megjegyezni, hogy az inkomplett gammafüggvényekre Pearson<sup>8</sup> táblázatát használtuk, a táblázatot kombináltuk parciális integrálásból adódó rekurzív formulával, interpolációs nehézségek miatt.

Ezzel az eljárással az alábbi átfedéseket számoltuk az

$(4s, 2p\sigma), (4p\sigma, 2p\sigma), (4p\bar{y}, 2p\bar{y})$  integrálokat.

Azt tapasztaltuk, hogy a közelítő módszer  $(4s, 2p\sigma)$  esetében az exakt érték 50 %-t adta, a többi esetekben ez az eltérés még nagyobb volt /100-200 %/

Jellegzetes, hogy a közelítő eljárás alulról közelít minden eddigi esetben. Még megjegyeznünk annyit, hogy az effektív főkvantumszám nem egész esetben a numerikus munka jóval nagyobb, ezért nem érdektelen egy oly jobb közelítés kidolgozása, mely nagyobb munkával jár ugyan mint az /1/ közelítése de még mindig jobban kezelhető mint az exakt eljárás.

Befejezésül választ adunk a dolgozat elején kitűzött kérdésre :

mivel a közelítő eljárás alulról közelít, az exakt értékek nyilván nagyobb kölcsönhatást jelentenek, tehát a termrendszer jobban szétválík.

Végül ezen a helyen mondok köszönetet Dr. Gilde Ferenc docensnek és Dr. Bán Miklós tudományos munkatársnak a közvetlen irányításért és tanácsokért.

#### Summary :

Study on some overlap integrals occurring in transition metal complexes.

Sz. Fényi

The overlap integrals calculated by the approximation method of Gilde and those calculated exactly were compared. The deviation between the values of the two methods for the integral values of principal quantum number was not greater than 6 %, but for the overlaps ( $4s, 2p\sigma$ ), ( $4p\sigma, 2p\sigma$ ) and ( $4p\pi, 2p\pi$ ) came to 50-200 %. As the exact values in each case were greater than the approximation ones so the separation among the energy values increased

#### I r o d a l o m

1. Gilde F. : Disszertáció 1958
- 2-3. Bán M. : Disszertáció
4. H. Hellmann : Einführung in die Quantenchemie.  
1937 Franz Deuticke, Leipzig.
5. Mulliken R. S. C. A. Riecke, D. Orloff ;  
J. Chem. Phys. 17 II. 243. /1944/
6. Preuss H. : Integraltafeln zur Quantenchemie.  
/Springer, Berlin. I. Bd. 1956. II. Bd. 1957./
- 7./ Gilde : Überlappungsintegrale.  
/Acta phys. et chem. Szeged. VII. 3-4/
- 8./ Pearson : Incomplete gamma - functions.