

## Die Berechnung von Einelektronen-Integralen in der SCF- $X_\alpha$ -SW-Methode:

### II. Einelektronen-Eigenschaften

Winfried Mientus, Werner Haberditzl\*, Hans-Georg Bartel  
und Hans-Joachim Spitzer

Sektion Chemie, Humboldt-Universität, Berlin,  
Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 2. November 1979. Angenommen 18. April 1980)

*The Calculation of One-Electron Integrals in the SCF- $X_\alpha$ -SW-Method: II. One-Electron Properties*

Based on the scattered-wave formalism the one-electron integrals have been investigated. It could be demonstrated that the integrals of the spherically-symmetrical regions can be determined conveniently. Caused by the complicated geometrical shape the contribution of the interatomic region to this integral was difficult to determine. A surface integral expression has been obtained as the solution which exact calculation will be very complicated and time consuming. Therefore a ZDO-analogous approximations are considered. By this means a formalism was derived which can be further reduced (simplified) and analysed relatively easily if a concrete operator is known.

[*Keywords: One-electron integral; SCF- $X_\alpha$ ; Scattered Wave Method } $X_\alpha$ -SW}]*

### Einleitung

Der größte Teil der bisher publizierten  $X_\alpha$ -SW-Arbeiten beschränkte sich fast ausschließlich auf die Berechnung von MO- und Anregungs-Energien von Koordinations- und metallorganischen Verbindungen, die zum Teil mit den sonst verfügbaren LCAO-MO-Methoden nicht oder nur unzureichend behandelt werden konnten z. B.<sup>1-28</sup>. Eine Verbesserung der SCF- $X_\alpha$ -SW-Methode brachte die Einführung des Konzepts der „überlappenden Kugeln“,<sup>5,17,29</sup> was sich vor allem bei Molekülen, die relativ stark von der Kugelgestalt abweichen, bemerkbar machte. Von R. Kjellander<sup>30</sup> wurde eine Version vorgeschlagen, bei der ein Molekül aus zusammengefaßten Atomgruppenkugeln aufgebaut wird, wobei Überlappung der Kugeln zugelassen ist.

Da den Chemiker aber nicht nur MO- und Anregungs-Energien interessieren, sollte versucht werden, die  $X_\alpha$ -SW-Einteilchen-Wellenfunktionen

$$\Psi(r_p) = \sum_L C_L^p(E) R_L^p(r_p; E) Y_L(\hat{r}_p), \quad p = 0, 1, \dots, N \quad (1.1)$$

$$\Psi_{II}(r) = \sum_{p=0}^N \sum_L A_L^p(E) J_l(\kappa r_p) Y_L(\hat{r}_p), \quad \kappa^2 = \pm E (\mp V_{II}) \quad (1.2)$$

deren Normierung in<sup>31,32</sup> behandelt wurde, zur Berechnung weiterer Moleküleigenschaften zu nutzen.

Erste Ansatzpunkte, die dieser Problematik gewidmet sind, findet man in der Literatur<sup>30,33-37</sup>. Jedoch wurde von den Autoren dieser Arbeiten die Behandlung der Beiträge der Zwischenregion II approximativ umgangen (vgl. auch<sup>31</sup>).

Deshalb hat die vorliegende Arbeit das Ziel, generelle Lösungswege zur Bestimmung von Eielektronen-Integralen im Rahmen der SCF- $X_\alpha$ -SW-Methode aufzuzeigen.

### Die Behandlung von Eielektronen-Integralen im MS-Formalismus

Den Ausgangspunkt der Untersuchungen bildet die Bestimmungsgleichung für einen Erwartungswert  $W$ :

$$\langle W \rangle = \int_{\Omega} \Psi_1^*(r) \hat{O}(r) \Psi_2(r) d r \quad (2)$$

Integriert wird über den gesamten Raum mit dem Volumen  $\Omega$ . Die Indizierung der Wellenfunktionen soll eine mögliche Zugehörigkeit zu unterschiedlichen Eigenwerten  $E_1$  bzw.  $E_2$  angeben. Zur Lösung der Gleichung (2) wird vorausgesetzt, daß von dem Einteilchen-Operator  $\hat{O}(r)$  die Drehimpulsenentwicklungen für jedes Zentrum  $P$  existieren, d. h.:

$$\hat{O}(r) = \sum_L O_L^P(r_p) Y_L(\hat{r}_p) \quad (3)$$

Da sich die Wellenfunktion additiv aus den Anteilen der einzelnen Regionen (Atomkugeln, Zwischen- und Außenregion) zusammensetzt und jeder Anteil nur innerhalb seiner zugehörigen Region von Null verschieden ist (siehe z. B. <sup>3,31,32</sup>), kann das Integral (2) in folgende Summe aufgespalten werden:

$$\langle W \rangle = \sum_{p=0}^N \langle W_p \rangle + \langle W_{II} \rangle \quad (4)$$

mit

$$\langle W_p \rangle = \int_{\Omega_p} \Psi_1^*(\mathbf{r}_p) \hat{O}(\mathbf{r}) \Psi_2(\mathbf{r}_p) d\mathbf{r}_p \quad (5.1)$$

und

$$\langle W_{\text{II}} \rangle = \int_{\Omega} \Psi_{\text{II}_1}^*(\mathbf{r}) \hat{O}(\mathbf{r}) \Psi_{\text{II}_2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.2)$$

Die Integrale über die kugelsymmetrischen Regionen  $p = 0, 1, \dots, N$  können wie schon bei der Normierung<sup>31, 32</sup> relativ leicht gelöst und numerisch ausgewertet werden. Für ihre analytische Darstellung erhält man:

$$\langle W_p \rangle = \sum_L \sum_{L'} \sum_{L''} C_L^p(E_1) C_{L'}^p(E_2) I_L(L'; L'') O_L^p(l; l'') \quad (6)$$

mit den radialen Operatormomenten

$$O_L^p(l; l'') = \int_{x_1}^{x_2} R_l^p(r_p; E_1) O_L^p(r_p) R_{l''}^p(r_p; E_2) r_p^2 d r_p \quad (7.1)$$

( $p = 0; x_1 = b_0; x_2 = \infty; p = 1, \dots, N; x_1 = 0; x_2 = b_p$ )

und den Gauntschen Integralen

$$I_L(L'; L'') = \int Y_L(\hat{r}_p) Y_{L'}(\hat{r}_p) Y_{L''}(\hat{r}_p) \sin \vartheta_p d \vartheta_p d \varphi_p \quad (7.2)$$

An dieser Stelle sei vermerkt, daß man bereits bei Vernachlässigung von (5.2) brauchbare Ergebnisse erzielen konnte<sup>34, 35</sup>, wenn für den betreffenden Erwartungswert nur das Verhalten der Wellenfunktion im kernnahen Bereich ausschlaggebend ist. Für die Lösung des Integrals (5.2) werden die Wellenfunktionen  $\Psi_{\text{II}}(\mathbf{r})$  in ihrer Integraldarstellung [siehe Gl. (15) in<sup>32</sup>] verwendet. Es folgt:

$$\langle W_{\text{II}} \rangle = \sum_p \sum_q \iint_{S_{\text{II}}} \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}'} \Psi_1^*(\mathbf{r}_p) - \Psi_1^*(\mathbf{r}_p) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}'} \right] \cdot \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}''} \Psi_2(\mathbf{r}_q) - \Psi_2(\mathbf{r}_q) \frac{\partial}{\partial \mathbf{n}''} \right] \left\{ \int_{\Omega} \mathbf{G}_{E_1}^*(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}'_p) \hat{O}(\mathbf{r}) \mathbf{G}_{E_2}(\mathbf{r}_q, \mathbf{r}''_q) d\mathbf{r} \right\} d S_q'' d S_p' \quad (8)$$

Somit ist auch hier eine separate Behandlung der Volumenintegration möglich. Unter Beachtung der Gl. (17) und (18) in<sup>32</sup>, der Entwicklung

des Exponentialanteils der *Greenschen* Funktionen nach „Ebenen-Wellen“<sup>1,31</sup> und der Entwicklung (3) resultiert die Gleichung:

$$\int_{\Omega} G_{E_1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{O}(\mathbf{r}) G_{E_2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') d\mathbf{r} = \sum_L \sum_{L'} \sum_{L''} I_L(L'; L'') Y_L(\hat{r}') Y_{L'}(\hat{r}'') \cdot \int_0^{\infty} g_l(r, r', z_1) O_{L'}(r) g_{r'}(r, r'', z_2) r^2 dr \quad (9)$$

mit der Hilfsfunktion

$$g_l(r_>, r_<, z) = \frac{1}{2l+1} \cdot \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} + z \cdot B_l(z r_<) N_l(z r_>) \quad (10)$$

Die Funktionen  $B_l$  und  $N_l$  sind energieabhängige sphärische *Bessel*-Funktionen folgender Bedeutung:

$$B_l(z r_<) = \begin{cases} i_l(z r_<); & E \leq 0 \\ j_l(z r_<); & E > 0 \end{cases} \quad (11.1)$$

$$(11.2)$$

$$N_l(z r_>) = \begin{cases} (-1)^{l+1} k_l^{(1)}(z r_>); & E \leq \\ n_l(z r_>); & E > 0 \end{cases} \quad (11.3)$$

$$(11.4)$$

[Wie Gl. (10) im einzelnen erhalten wurde, kann<sup>31</sup> entnommen werden.]

Es verbleibt die Bestimmung der Oberflächenintegrale der Gl. (8). Zu diesem Zweck wird zunächst die Gl. (9) auf das Zentrum  $Q$  bezogen, was wegen der Transformationsinvarianz der *Greenschen* Funktionen (vgl.<sup>31,32</sup>) ohne Änderung der analytischen Struktur von (9) und (10) möglich ist. Dann werden die Kugelradien  $b_q$  um einen infinitesimalen Wert  $\varepsilon$  erweitert, um zu gewährleisten, daß die Oberfläche  $S_{II}$  Element der Zwischenregion ist. Dadurch resultieren die Zusammenhänge

$$r_q'' = b_q - \varepsilon \leq r_q; \quad q \neq 0 \quad (12.1)$$

$$r_0'' = b_0 + \varepsilon \geq r_0; \quad q = 0 \quad (12.2)$$

Zur Vereinfachung werden dann noch folgende Funktionen definiert<sup>31</sup>:

$$S_{L'}^0(l; l'') \equiv \frac{1}{2l''+1} \int_0^{b_0} g_l(r_0, r_0', z_1) O_{L'}^0(r_0) r_0''^{l''+2} dr_0 \quad (13.1)$$

$$T_{L'}^0(l; l'') \equiv \int_0^{b_0} g_l(r_0, r'_0, x_1) O_{L'}^0(r_0) B_{l'}(\alpha_2 r_0) r_0^2 dr_0 \quad (13.2)$$

$$U_{L'}^q(l; l'') \equiv \frac{1}{2l'' + 1} \int_{b_q}^{\infty} g_l(r_q, r'_q, x_1) O_{L'}^q(r_q) r_q^{1-l''} dr_q; q \neq 0 \quad (13.3)$$

$$V_{L'}^q(l; l'') \equiv \int_{b_q}^{\infty} g_l(r_q, r'_q, x_1) O_{L'}^q(r_q) N_{l'}(\alpha_2 r_q) r_q^2 dr_q; q \neq 0 \quad (13.4)$$

Unter Beachtung der Gleichungen (1.1) und (9) bis (13) erhält man für den Erwartungswert  $W_{II}$  den Ausdruck:

$$\begin{aligned} \langle W_{II} \rangle &= \sum_p \sum_q \sum_L \sum_{L'} \sum_{L''} W_{LL'L''}^{pq}(L; L'') = \sum_p \sum_q \sum_L \sum_{L'} \\ &\int_{S_{II}} \left[ \frac{\partial}{\partial n'} \Psi_1^*(r'_p) - \Psi_1^*(r'_p) \frac{\partial}{\partial n'} \right] \cdot I_{L'}(L'; L'') \cdot \\ &Y_L(r'_q) \cdot C_{L'}^q(E_2) \cdot b_q^2 \cdot W_{LL'L''}^{pq} \cdot dS'_p \end{aligned} \quad (14)$$

mit

$$W_{LL'L''}^{pq} = \begin{cases} S_{L'}^0(l; l'') \cdot [b_0^{-(l''+1)}, R_{l'}^0(b_0; E_2)] + \alpha_2 \cdot T_{L'}^0(l; l'') \cdot [N_{l'}(\alpha_2 b_0), R_{l'}^0(b_0; E_2)] & (15.1) \\ -U_{L'}^q(l; l'') \cdot [b_q^{l''}, R_{l'}^q(b_q; E_2)] - \alpha_2 \cdot V_{L'}^q(l; l'') \cdot [B_{l'}(\alpha_2 b_q), R_{l'}^q(b_q; E_2)] & (15.2) \end{cases}$$

[In den Gl. (15) wurde die *Wronsky*-Schreibweise verwendet<sup>32</sup>.]

Die exakte analytische Lösung des verbleibenden Oberflächenintegrals in (14) wird mit sehr großem mathematischen Aufwand verbunden sein, da alle Terme, die von  $r'_q$  abhängen, zum Zentrum  $P$  transformiert werden müßten. Ebenso wird eine numerische Auswertung von (14) nur mit hohem rechentechnischen Aufwand möglich sein.

Da der Beitrag der Zwischenregion zum Erwartungswert  $W$  erfahrungsgemäß klein ist (vgl. z. B.<sup>34-36</sup>) wird von uns zur Vereinfachung der Gleichung (14) eine ZDO-analoge Näherung vorgeschlagen. Sie basiert auf der Annahme, daß die Beiträge verschiedener Zentren

( $p \neq q$ ) vergleichsweise zu denen desselben Zentrums ( $p = q$ ) sehr klein sind. Das bedeutet, daß die Gl. (14) mit  $\delta_{pq}$  zu multiplizieren ist. Die Lösung des Oberflächenintegrals in (14) ist unter dieser Voraussetzung relativ einfach, so daß für die Gleichung (5.2) folgendes Ergebnis erhalten wird:

$$\langle W_{\text{II}} \rangle \equiv \langle W_{\text{II}} \rangle \cdot \delta_{pq} = \sum_{p=0}^N \sum_L \sum_{L'} \sum_{L''} W_{L'}^p(L; L'') \quad (16.1)$$

$$W_{L'}^p(L; L'') = I_L(L'; L'') \cdot \int_{x_1}^{x_2} D_L^p(r_p; E_1) O_{L'}^p(r_p) D_{L''}^p(r_p; E_2) r_p^2 \, dr_p \quad (16.2)$$

( $p = 0$ :  $x_1 = 0$ ,  $x_2 = b_0$ ;  $p \neq 0$ :  $x_1 = b_p$ ,  $x_2 = \infty$ )

mit den realen Anteilen

$$D_L^0(r_0; E) = C_L^0(E) b_0^2 \cdot \frac{r_0^l}{2l+1} \left[ b_0 - (l+1), R_l^0(b_0; E) \right] - A_L^0(E) B_l(x r_0); \quad (17.1)$$

( $p = 0$ )

$$D_L^p(r_p; E) = C_L^p(E) b_p^2 \cdot \frac{r_p^{-(l+1)}}{2l+1} \left[ b_p^l, R_l^p(b_p; E) \right] + A_L^p \bar{N}_l(x r_p); \quad (17.2)$$

( $p \neq 0$ )

und

$$\bar{N}_l(x r_p) = \begin{cases} k_l^{(1)}(x r_p), & E \leq 0 \\ n_l(x r_p), & E > 0 \end{cases} \quad (18.1)$$

$$(18.2)$$

Weitere analytische Untersuchungen resultieren aus der Kenntnis eines speziellen Operators, dessen konkrete Drehimpulsentwicklung in die Gl. (16) zu substituieren wäre. Daran anschließend würde eine numerische Auswertung folgen. Wegen der beabsichtigten Allgemeingültigkeit stellt die Gleichung

$$\langle W \rangle = \sum_P \sum_L \sum_{L'} \sum_{L''} \left\{ C_L^p(E_1) C_{L'}^p(E_2) I_L(L'; L'') O_{L'}^p(l; l'') + W_{L'}^p(L; L'') \right\} \quad (19)$$

die Lösung für den Erwartungswert  $W$  im Rahmen der SCF- $X_\alpha$ -SW-Methode dar.

Für zahlreiche Hinweise gilt unser besonderer Dank Herrn Dr. N. Rösch (München).

## Literatur

- <sup>1</sup> *K. H. Johnson*, J. Chem. Phys. **45**, 3085 (1966); Adv. Quantum Chem. **7**, 147 (1973); Ann. Rev. Phys. Chem. **26**, 39 (1975).
- <sup>2</sup> *K. H. Johnson* und *F. C. Smith, jr.*, Phys. Rev. **B 5**, 831 (1972).
- <sup>3</sup> *N. Rösch*, Lecture Notes for the NATO Advanced Study Institute, „Electrons in Finite and Infinite Structures“, Gent 1976 (*P. Phariseau*, Hrsg.). Plenum Press.
- <sup>4</sup> *S. Larsson* und *J. W. D. Connolly*, Chem. Phys. Lett. **20**, 323 (1975).
- <sup>5</sup> *N. Rösch*, *W. G. Klemperer* und *K. H. Johnson*, Chem. Phys. Lett. **23**, 149 (1973).
- <sup>6</sup> *S. Larsson*, *E. K. Viinikka*, *M. L. De Siqueira* und *J. W. D. Connolly*, Int. J. Quantum Chem. **58**, 145 (1974).
- <sup>7</sup> *N. Rösch*, *R. P. Messmer* und *K. H. Johnson*, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 3855 (1974).
- <sup>8</sup> *R. P. Messmer*, *L. V. Interrante* und *K. H. Johnson*, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 3847 (1974).
- <sup>9</sup> *N. Rösch* und *T. N. Rhodin*, Phys. Rev. Lett. **32**, 1189 (1974).
- <sup>10</sup> *K. H. Schwarz* und *P. Weinberger*, Chem. Phys. Lett. **27**, 415 (1974).
- <sup>11</sup> *N. Rösch* und *R. Hoffmann*, Inorg. Chem. **13**, 2656 (1974).
- <sup>12</sup> *M. L. De Siqueira* und *S. Larsson*, Chem. Phys. Lett. **32**, 359 (1975).
- <sup>13</sup> *A. H. Tang Kai* und *J. L. Calais*, Theoret. Chim. Acta **40**, 231 (1975).
- <sup>14</sup> *V. A. Gubanov*, *J. Weber* und *J. W. D. Connolly*, Chem. Phys. **11**, 319 (1975).
- <sup>15</sup> *R. P. Messmer*, *C. W. Tucker, jr.* und *K. H. Johnson*, Chem. Phys. Lett. **36**, 423 (1975).
- <sup>16</sup> *D. H. Maylotte*, *R. L. St. Peters* und *R. P. Messmer*, Chem. Phys. Lett. **38**, 181 (1976).
- <sup>17</sup> *J. G. Norman, jr.*, Mol. Phys. **31**, 1191 (1976).
- <sup>18</sup> *D. S. Boudreaux*, Mol. Phys. **32**, 145 (1976).
- <sup>19</sup> *J. B. Danese*, Chem. Phys. Lett. **45**, 150 (1977).
- <sup>20</sup> *F. E. Darling* und *J. P. Dahl*, Chem. Phys. **20**, 129 (1977).
- <sup>21</sup> *J. Weber*, Chem. Phys. Lett. **45**, 261 (1977).
- <sup>22</sup> *J. Weber* und *M. Geoffroy*, Theoret. Chim. Acta **43**, 299 (1977).
- <sup>23</sup> *M. S. Banna*, *D. C. Frost*, *C. A. McDowell*, *L. Noodleman* und *B. Wallbank*, Chem. Phys. Lett. **49**, 213 (1977).
- <sup>24</sup> *R. Ahlberg* und *S. Larsson*, Chem. Phys. Lett. **49**, 491 (1977).
- <sup>25</sup> *J. Weber*, *M. Geoffroy*, *A. Goursot* und *E. Penigault*, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 3995 (1978).
- <sup>26</sup> *J. Weber*, *N. Thalmann* und *E. Haselbach*, Chem. Phys. Lett. **57**, 230 (1978).
- <sup>27</sup> *D. R. Salahub*, J. C. S. Chem. Comm. **1978**, 385.
- <sup>28</sup> *A. H. Tang Kai* und *S. Larsson*, Int. J. Quantum Chem. **13**, 367 (1978).
- <sup>29</sup> *J. E. Bloor*, *R. E. Sherrod* und *R. A. Paysen*, Chem. Phys. Lett. **54**, 309 (1978).
- <sup>30</sup> *R. Kjellander*, Chem. Phys. **20**, 153 (1977).
- <sup>31</sup> *W. Mientus*, Dissertation A, Humboldt-Universität Berlin, 1978.
- <sup>32</sup> *W. Mientus*, *W. Haberditzl*, *H.-G. Bartel* und *H.-J. Spitzer*, Mh. Chem. **111**, 597 (1980).
- <sup>33</sup> *B. G. Cartling* und *D. M. Whitmore*, Chem. Phys. Lett. **35**, 51 (1975).
- <sup>34</sup> *S. Larsson*, Theoret. Chim. Acta **39**, 173 (1975).
- <sup>35</sup> *S. B. Woddruff* und *M. Wolfsberg*, J. Chem. Phys. **65**, 3687 (1976); Chem. Phys. Lett. **56**, 125 (1978).
- <sup>36</sup> *D. A. Case* und *M. Karplus*, Chem. Phys. Lett. **39**, 33 (1976).
- <sup>37</sup> *L. Noodleman*, J. Chem. Phys. **64**, 2343 (1976).