

Commentationes

Die Integrale mit elliptischen Gaußfunktionen in der Quantenchemie

P. DROSSBACH

Physikalisch-chemisches und Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule München

H. PREUSS

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart

Eingegangen am 18. März 1969

Integrals with Elliptic Gaussian Functions

All integrals which result from quantum chemical calculations are given by means of elliptical Gaussian functions. The technique of integration is similar to that of the pure Gaussian functions which have been used up to now.

Es werden alle Integrale angegeben, die sich im Rahmen der quantenchemischen Rechnungen bei Verwendung von elliptischen Gaußfunktionen ergeben. Es zeigt sich dabei, daß die Integrationen ähnlich verlaufen wie bei den reinen Gaußfunktionen, die bisher verwendet wurden.

Toutes les intégrales d'un calcul de chimie quantique sont exprimées au moyen de fonctions gaussiennes elliptiques. La technique d'intégration est semblable à celle utilisée jusqu'à présent pour les fonctions gaussiennes pures.

Einleitung

Nachdem in den letzten Jahren die reinen Gaußfunktionen immer mehr bei den wellenmechanischen *ab-initio*-Rechnungen für Moleküle an Bedeutung zugenommen haben, soll im folgenden untersucht werden, welche Integrationsprobleme auftreten, wenn von den bisherigen kugelsymmetrischen Gaußfunktionen zu sog. elliptischen Gaußfunktionen übergegangen wird. Im Gegensatz zu früheren enthalten diese insgesamt sechs freie Parameter (den Ort der Funktion sowie die jeder kartesischen Koordinate zugeordneten Parameter) und sind daher prinzipiell viel variabler.

Die vorliegende Arbeit ist als Ausgangspunkt dafür gedacht, später diese Funktionen in *ab-initio*-Rechnungen einzusetzen. Die auftretenden Integrationen werden daher nur knapp dargelegt, um die Ergebnisse besser herauszustellen. Weitere Diskussionen sind späteren Arbeiten vorbehalten.

J. C. Browne und R. D. Poshusta [1] haben schon früher Integrale verallgemeinerter Gaußfunktionen angegeben bei jedoch recht komplizierten Ausdrücken, so daß wir glauben, daß unsere einfacheren Formulierungen für die praktische Anwendung vorteilhafter sind.

1. Überlappungsintegral und Normierung

Die elliptischen Gaußfunktionen seien definiert mit

$$\begin{aligned} \chi_p &= \exp[-\alpha_p(x-x_p)^2 - \beta_p(y-y_p)^2 - \gamma_p(z-z_p)^2] \\ \text{bzw.} \quad \chi_q &= \exp[-\alpha_q(x-x_q)^2 - \beta_q(y-y_q)^2 - \gamma_q(z-z_q)^2]. \end{aligned} \quad (1)$$

x_p, y_p und z_p sind die Mittelpunktskoordinaten des Ellipsoids der Funktion χ_p . Setzen wir $x_p = y_p = z_p = 0$, so sind die Linien gleichen Betrages (gleicher Dichte) gegeben mit

$$\exp[-\alpha_p x^2 - \beta_p y^2 - \gamma_p z^2] = \text{const} = \exp(-A),$$

oder

$$\frac{\alpha_p}{A} x^2 + \frac{\beta_p}{A} y^2 + \frac{\gamma_p}{A} z^2 = 1. \quad (2)$$

Dies ist die Gleichung eines Ellipsoides mit den Halbachsen $a = \sqrt{A/\alpha_p}$, $b = \sqrt{A/\beta_p}$ und $c = \sqrt{A/\gamma_p}$. Für $a = b = c$, bzw. $\alpha_p = \beta_p = \gamma_p$ ergibt sich die Kugel.

Das Überlappungsintegral ist definiert mit $\int \chi_p \chi_q d\tau$. Hierin treten Integrale der Form auf

$$\int \exp[-\alpha_p(x-x_p)^2 - \alpha_q(x-x_q)^2] dx. \quad (3)$$

Setzt man

$$\alpha_p(x-x_p)^2 + \alpha_q(x-x_q)^2 = E_x + K_x(x-P_x)^2,$$

so erhält man durch Reihenvergleich

$$E_x = \frac{\alpha_p \alpha_q}{\alpha_p + \alpha_q} \cdot (x_p - x_q)^2, \quad K_x = \alpha_p + \alpha_q \quad \text{und} \quad P_x = \frac{\alpha_p x_p + \alpha_q x_q}{\alpha_p + \alpha_q}; \quad (4)$$

analog für die y - und die z -Koordinate.

Das Produkt zweier elliptischer Gaußfunktionen ist also wieder eine elliptische Gaußfunktion, deren Zentrum mit den Koordinaten P_x, P_y und P_z gegeben ist. Das neue Zentrum liegt auf der Verbindungsgeraden der beiden Zentren der ursprünglichen Funktionen χ_p und χ_q .

Wir erhalten für das Integral unter Fortlassung konstanter Faktoren

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-K_x(x-P_x)^2} dx = \frac{1}{\sqrt{K_x}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-[\sqrt{K_x}(x-P_x)]^2} d[\sqrt{K_x}(x-P_x)] = \sqrt{\frac{\pi}{K_x}}$$

und für alle drei Koordinaten

$$\frac{\pi^{3/2}}{\sqrt{(\alpha_p + \alpha_q)(\beta_p + \beta_q)(\gamma_p + \gamma_q)}}.$$

Mit dem Normierungsfaktor N_p wird verlangt, daß $N_p^2 \int \chi_p^2 d\tau = 1$, d. h. es ist oben zu setzen $\alpha_p = \alpha_q$, $\beta_p = \beta_q$ und $\gamma_p = \gamma_q$, so daß

$$N_p = \frac{[2\alpha_p \cdot 2\beta_p \cdot 2\gamma_p]^{1/4}}{\pi^{3/4}}. \quad (5)$$

Das Überlappungsintegral wird jetzt zu

$$S_{pq} = \frac{(2\alpha_p 2\beta_p 2\gamma_p)^{1/4} \cdot (2\alpha_q 2\beta_q 2\gamma_q)^{1/4}}{\sqrt{(\alpha_p + \alpha_q)(\beta_p + \beta_q)(\gamma_p + \gamma_q)}} \exp \left[- \sum_{\substack{\alpha, \beta, \gamma \\ x, y, z}} \left(\frac{\alpha_p \alpha_q}{\alpha_p + \alpha_q} \right) (x_p - x_q)^2 \right]. \quad (6)$$

Zu einer etwas kürzeren Formulierung für S_{pq} gelangen wir durch Einführung von (5):

$$S_{pq} = \frac{N_p N_q \pi^{3/2}}{\sqrt{K_x K_y K_z}} \exp \left[- \sum_{\substack{\alpha, \beta, \gamma \\ x, y, z}} \left(\frac{\alpha_p \alpha_q}{\alpha_p + \alpha_q} \right) (x_p - x_q)^2 \right]. \quad (6a)$$

In der Anwendung ist zu beachten, daß in (6a) zusätzlich der Faktor $\pi^{3/2}$ auftritt.

2. Integral der kinetischen Energie

Das Integral der kinetischen Energie ist

$$- \frac{1}{2} \int \chi_p \Delta \chi_q \, d\tau = + \frac{1}{2} \int (\text{grad } \chi_p) (\text{grad } \chi_q) \, d\tau$$

mit

$$\frac{\partial \chi_p}{\partial x} = - N_p \{ 2\alpha_p (x - x_p) \exp [-\alpha_p (x - x_p)^2 - \beta_p (y - y_p)^2 - \gamma_p (z - z_p)^2] \}$$

analog für $\frac{\partial \chi_q}{\partial x}$.

Lassen wir zunächst konstant bleibende Faktoren weg, so folgt:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} [x^2 - (x_p - x_q)x + x_p x_q] \exp [-K_x (x - P_x)^2] \, dx \\ & \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp [-K_y (y - P_y)^2] \, dy \int_{-\infty}^{+\infty} \exp [-K_z (z - P_z)^2] \, dz. \end{aligned}$$

Die Integrale über y und z liefern $\sqrt{\frac{\pi}{K_y}}$ $\sqrt{\frac{\pi}{K_z}}$. Das Integral über x setzt sich aus drei Integralen zusammen. Setzt man hierin $\sqrt{K_x}(x - P_x) = u$, so folgen die drei neuen Integrale

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{1}{K_x} u^2 + \left[\frac{2P_x - (x_p + x_q)}{\sqrt{K_x}} \right] u + [P_x^2 - (x_p + x_q)P_x + x_p x_q] \right\} \frac{e^{-u^2}}{\sqrt{K_x}} \, du.$$

Das erste Integral ist $\sqrt{\pi/2}$, das zweite null und das dritte $\sqrt{\pi}$. Setzen wir $\frac{\alpha_p \alpha_q}{\alpha_p + \alpha_q} = L_x$ und $[P_x^2 - (x_p + x_q)P_x + x_p x_q] = M_x$ und analog für die y - und die z -Koordinate, so folgt mit N_p und N_q als Normierungsfaktoren der Ausdruck

$$\begin{aligned} & 2 \left(N_p N_q \exp \left[\sum_v L_v \right] \frac{\pi^{3/2}}{\sqrt{K_x K_y K_z}} \right) \\ & \cdot \left[\alpha_p \alpha_q \left(\frac{1}{2K_x} + M_x \right) + \beta_p \beta_q \left(\frac{1}{2K_y} + M_y \right) + \gamma_p \gamma_q \left(\frac{1}{2K_z} + M_z \right) \right]. \end{aligned}$$

Da der Ausdruck in der runden Klammer das Überlappungsintegral ist, kann man einfacher schreiben:

$$P_{pq} = 2S_{pq} \left[\alpha_p \alpha_q \left(\frac{1}{2K_x} + M_x \right) + \beta_p \beta_q \left(\frac{1}{2K_y} + M_y \right) + \gamma_p \gamma_q \left(\frac{1}{2K_z} + M_z \right) \right].$$

3. Integral der Ein-Elektron-Kernwechselwirkung

Das Integral der Kernwechselwirkung ist definiert mit $\int \chi_p \frac{1}{r_C} \chi_q d\tau$, wenn $r_C^2 = (x - C_x)^2 + (y - C_y)^2 + (z - C_z)^2$ das Quadrat des Abstandes des Elektrons vom Kern C mit den Kernkoordinaten C_x , C_y und C_z ist. Zur Lösung benutzen wir die Integraltransformation

$$\frac{1}{r_C} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2 f^2} du \quad \text{mit} \quad f = r_C. \quad (7)$$

Unter Fortlassung konstanter Faktoren bekommen wir für die x -Koordinate das folgende Integral:

$$\int e^{-(\alpha_p + \alpha_q)(x - P_x)^2} e^{-u^2(x - C_x)^2} dx.$$

Man erhält also ein neues Produkt zweier Gaußfunktionen. Analog zu (4) möge jetzt sein:

$$(\alpha_p + \alpha_q)(x - P_x)^2 + u^2(x - C_x)^2 = G_x^* + K_x^*(x - Q_x)^2.$$

Es folgt wieder durch Reihenvergleich:

$$G_x^* = \frac{(\alpha_p + \alpha_q)u^2}{(\alpha_p + \alpha_q + u^2)} (C_x - P_x)^2; \quad Q_x = \frac{(\alpha_p + \alpha_q)P_x + u^2 C_x}{(\alpha_p + \alpha_q + u^2)} \quad (8)$$

und

$$K_x^* = \alpha_p + \alpha_q + u^2.$$

Für die x -Koordinate erhalten wir das Integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-G_x^*} du \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-K_x^*(x - Q_x)^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{K_x^*}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-G_x^*} dx$$

und analog für die y - und z -Koordinate.

Wieder unter Weglassung konstanter Faktoren erhalten wir für das Integral über u , wenn wir wie früher setzen $K_x = \alpha_p + \alpha_q$, $K_y = \beta_p + \beta_q$ und $K_z = \gamma_p + \gamma_q$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp \left[- \left(\frac{K_x u^2}{K_x + u^2} \right) (C_x - P_x)^2 - \left(\frac{K_y u^2}{K_y + u^2} \right) (C_y - P_y)^2 - \left(\frac{K_z u^2}{K_z + u^2} \right) (C_z - P_z)^2 \right]}{\sqrt{(K_x + u^2)(K_y + u^2)(K_z + u^2)}} du. \quad (9)$$

An konstanten Faktoren haben wir vom Produkt der Funktionen χ_p und χ_q :

$$N_p N_q \exp \left[- \sum \frac{\alpha_p \alpha_q}{\alpha_p + \alpha_q} (x_p - x_q)^2 \right].$$

Nun gilt (6a), so daß wir zur Einführung von S_{pq} oben mit $\sqrt{K_x K_y K_z}$ erweitern müssen.

Mit der Kernladung Z_λ erhalten wir jetzt für das Elektron-Kernwechselwirkungsintegral

$$G_{pq} = Z_\lambda \sqrt{K_x K_y K_z} \cdot S_{pq} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp \left[-u^2 \sum \frac{K_x \Gamma_x}{K_x + u^2} \right]}{\sqrt{(K_x + u^2)(K_y + u^2)(K_z + u^2)}} du, \quad (10)$$

wenn $\Gamma_x = C_x - P_x$, $\Gamma_y = C_y - P_y$ und $\Gamma_z = C_z - P_z$.

Das Integral ist numerisch zu lösen, z. B. nach der Simpsonschen Regel. Für sehr große u geht das Integral über in

$$\int_{u_1}^{+\infty} \frac{\exp[-\sum K_x \Gamma_x]}{u^3} du = \frac{\exp[-\sum K_x \Gamma_x]}{2u_1^2}, \quad (10a)$$

wenn u_1 der Wert von u ist, bei dem K_x neben u^2 vernachlässigt werden darf.

4. Das Momentintegral

Das Momentintegral, z. B. zur Berechnung des Dipolmomentes, ist definiert mit $\int x \chi_p \chi_q d\tau$. Ohne konstante Faktoren bekommen wir für die x -Koordinate das Integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-K_x(x-P_x)^2} dx \cdot \sqrt{\frac{\pi}{K_y}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{K_z}}.$$

Setzen wir hierin $\sqrt{K_x}(x - P_x) = v$ mit $dv = \sqrt{K_x} dx$, so folgt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{v}{\sqrt{K_x}} + P_x \right) \frac{1}{\sqrt{K_x}} e^{-v^2} dv = P_x \sqrt{\frac{\pi}{K_x}}.$$

Es folgt schließlich das vollständige Integral

$$P_x \frac{(\alpha_p \beta_p \chi_p)^{1/4} (\alpha_q \beta_q \gamma_q)^{1/4}}{(\pi/2)^{3/4} (\pi/2)^{3/4}} \frac{\pi^{3/2}}{\sqrt{K_x K_y K_z}} \exp \left[- \sum \frac{\alpha_p \alpha_q}{\alpha_p + \alpha_q} (x_p - x_q)^2 \right] \quad (11)$$

oder einfach

$$M_{x,pq} = P_x S_{pq}. \quad (12)$$

5. Das Kraftintegral

Der Mittelwert der Kraft, die ein Elektron auf den Kern mit den Koordinaten C_x, C_y, C_z ausübt, ist definiert mit dem Integral $\int \chi_p \frac{1}{r_C^2} \chi_q d\tau$. Benutzen wir für $\frac{1}{r_C^2}$ die Integraltransformation

$$\frac{1}{r_C^2} = \int_0^{+\infty} e^{-ur^2} du, \quad (13)$$

so folgt für die x -Koordinate

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\alpha_p + \alpha_q)(x - P_x)^2} dx \cdot \int_0^{+\infty} e^{-u(x - C_x)^2} du.$$

Man hat hierin wieder das Produkt zweier Gaußfunktionen mit u.a.

$$\begin{aligned} & \exp[-(\alpha_p + \alpha_q)(x - P_x)^2 - u(x - C_x)^2] \\ &= \exp\left[-\frac{\alpha_p \alpha_q u}{\alpha_p + \alpha_q + u} (P_x - C_x)^2 - (\alpha_p + \alpha_q + u)(x - Q_x)^2\right] \end{aligned} \quad (14)$$

und

$$Q_x = \frac{(\alpha_p + \alpha_q) P_x + u C_x}{(\alpha_p + \alpha_q) + u}.$$

Es folgt das Integral

$$\int_0^{+\infty} \exp\left[-\sum \frac{K_x u}{K_x + u} (P_x - C_x)^2\right] du \iiint_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\sum (K_x + u)(x - Q_x)^2] dx dy dz.$$

Hierin ist das Integral über x, y und z

$$\frac{\pi^{3/2}}{\sqrt{(K_x + u)(K_y + u)(K_z + u)}},$$

so daß schließlich der vollständige Ausdruck resultiert:

$$Z_\lambda \frac{(\alpha_p \beta_p \gamma_p)^{1/4} (\alpha_q \beta_q \gamma_q)^{1/4} \cdot \pi^{3/2}}{(\pi/2)^{3/4} (\pi/2)^{3/4}} \exp\left[-\sum \frac{\alpha_p \alpha_q}{\alpha_p + \alpha_q} (x_p - x_q)^2\right] \int_0^\infty f(u) du \quad (15)$$

oder nach Erweiterung mit $\sqrt{K_x K_y K_z}$

$$K_C = Z_\lambda \cdot S_{pq} \cdot \sqrt{K_x K_y K_z} \int_0^\infty \frac{\exp\left[-\sum \frac{K_x u}{K_x + u} (P_x - C_x)^2\right]}{\sqrt{(K_x + u)(K_y + u)(K_z + u)}} du. \quad (16)$$

Setzt man hierin $\alpha_p = \beta_p = \gamma_p = a$ und $\alpha_q = \beta_q = \gamma_q = b$, so erhält man mit $a + b = K$ und $\sum (P_x - C_x)^2 = \Gamma$ das einfachere Integral bei Kugelgaußfunktionen

$$\int_0^\infty \frac{\exp\left[-\left(\frac{K u}{K + u}\right) \Gamma\right]}{(K + u)^{3/2}} du = e^{-K\Gamma} \int_0^\infty \frac{\exp\left[+\Gamma \frac{K^2}{K + u}\right]}{(K + u)^{3/2}} du.$$

Mit $\frac{K^2}{K+u} = w^2$ und $du = -\frac{2}{K}(K+u)^{3/2}$ folgt, da w von \sqrt{K} bei $u=0$ bis 0 bei $u = \infty$ geht:

$$\frac{2e^{-K\Gamma}}{K} \int_0^{\sqrt{K}} e^{\Gamma w^2} dw.$$

Es folgt schließlich für die Kraft

$$K_C = 2Z_\lambda \sqrt{a+b} \cdot S_{ab} \int_0^{\sqrt{K}} e^{\Gamma(w^2-K)} dw.$$

Das Integral läßt sich wie folgt umformen:

$$\int_0^{\sqrt{K}} e^{\Gamma(w^2-K)} dw = \frac{e^{-\Gamma K}}{\sqrt{\Gamma}} \int_0^{\sqrt{K\Gamma}} e^{\Gamma w^2} d(\sqrt{\Gamma}w).$$

Hierin ist $e^{-x^2} \int_0^x e^{t^2} dt$ das Integral von Dawson, das u.a. vollständig tabelliert ist in dem Tabellenwerk von M. Abramowitz [2].

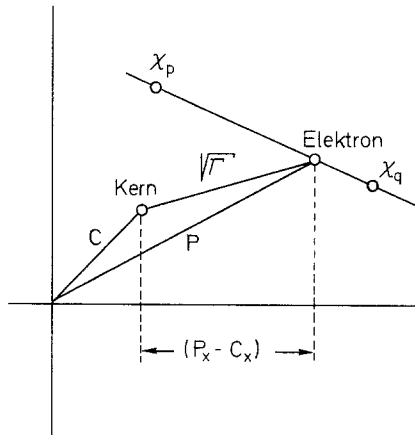


Fig. 1

Wir können also schreiben

$$K_C = 2Z_\lambda \sqrt{a+b} \cdot S_{ab} \frac{1}{\sqrt{\Gamma}} \left(e^{-x^2} \int_0^x e^{t^2} dt \right), \tag{17}$$

$$x = \sqrt{\Gamma K}; \quad \Gamma = \sum (C_x - P_x)^2.$$

Die X-Komponente der Kraft ist $X = K_C \cdot \cos(\sqrt{\Gamma}, x) = K_C \left(\frac{P_x - C_x}{\sqrt{\Gamma}} \right)$ (vgl. Fig. 1). Die Richtung der Kraft ist durch den Vektor von C_x (Koordinate des Kerns) nach P_x (Koordinate des Elektrons) gegeben; entsprechend die Richtung der Kraftkomponenten.

Bei einer einzelnen s -Funktion am Zentrum C_x ist die Kraft $K_C = 2Z_\lambda(a+b) S_{ab} e^{-rK}$ mit $a=b$, $S_{ab}=1$ und $\Gamma=0$, da P_x mit C_x zusammenfällt, so daß hier $K_C=4Z_\lambda \cdot a$. Da $P_x - C_x = 0$, hat diese Kraft keine Komponente, d. h. keine Vorzugsrichtung, z. B. analog der Kraft im Bohrschen Atommodell.

Will man also die mittlere Kraft (und deren Richtung) eines Orbitals auf einen bestimmten Kern nach dem Hellmann-Feynman-Theorem in einem Molekül berechnen, dann sind nur die einzelnen gerichteten *Komponenten* zu berechnen und zu addieren, wobei die Kräfte ohne Vorzugsrichtung automatisch herausfallen.

6. Das Zwei-Elektronen-Wechselwirkungsintegral

Dies Integral ist definiert mit $\int \chi_p \chi_q \frac{1}{r_{12}} \chi_r \chi_s d\tau$, wenn x_1, \dots bzw. x_2, \dots die Koordinaten des Elektrons 1 bzw. Elektrons 2 und

$$r_{12} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$$

ihr gegenseitiger Abstand ist.

Zu bilden ist für die x -Koordinate das Integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\alpha_p + \alpha_q)(x_1 - P_x)^2} dx_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{r_{12}} e^{-(\alpha_r + \alpha_s)(x_2 - Q_x)^2} dx_2 \quad (18)$$

mit der Integraltransformation für $1/r_{12}$

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{s}} e^{-sr_{12}} ds. \quad (19)$$

Es ist weiter

$$P_x = \frac{\alpha_p x_p + \alpha_q x_q}{\alpha_p + \alpha_q} \quad \text{vom Produkt } \chi_p \chi_q,$$

und

$$Q_x = \frac{\alpha_r x_r + \alpha_s x_s}{\alpha_r + \alpha_s} \quad \text{vom Produkt } \chi_r \chi_s.$$

Von (19) tritt zu (18) das Glied $\exp[-s(x_1 - x_2)^2]$. Setzen wir in (18) $(x_1 - P_x) = w$, $x_1 = w + P_x$, $dx_1 = dw$, weiter $(x_2 - Q_x) = v$, $x_2 = v + Q_x$, $dx_2 = dv$ und $P_x - Q_x = X$, so erhalten wir nach Zusammenfassung der Glieder mit v bzw. w das Integral

$$I_x = \exp[-sX^2] \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-(K_1 + s)w^2 - 2Xsw] dw \quad (20)$$

$$\cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-(K_2 + s)v^2 + 2(X+w)sv] dv,$$

das identisch ist mit dem Ausdruck von I. Shavitt [3].

Mit dem bekannten Integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2 + 2bx) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left(\frac{b^2}{a}\right) \quad (21)$$

erhalten wir nach der Integration über v den Ausdruck

$$\sqrt{\frac{\pi}{K_2 + s}} \exp \frac{(X + w)^2 s^2}{K_2 + s},$$

der mit dem Ausdruck für w in (20) zu kombinieren ist. Nach einigen Umformungen erhalten wir nach weiterer Integration über w mit Hilfe von (21) schließlich den Ausdruck

$$\frac{\pi}{\sqrt{K_{x_1} \cdot K_{x_2}}} \left[1 + \left(\frac{K_{x_1} + K_{x_2}}{K_{x_1} \cdot K_{x_2}} \right) s \right]^{-1/2} \exp \left\{ - \left(\frac{s X^2}{1 + \left(\frac{K_{x_1} + K_{x_2}}{K_{x_1} \cdot K_{x_2}} \right) s} \right) \right\}. \quad (22)$$

Analoge Ausdrücke werden für die y - und z -Koordinate erhalten. Setzen wir

$$\frac{K_{x_1} + K_{x_2}}{K_{x_1} \cdot K_{x_2}} = g_1; \quad \frac{K_{y_1} + K_{y_2}}{K_{y_1} \cdot K_{y_2}} = g_2; \quad \frac{K_{z_1} + K_{z_2}}{K_{z_1} \cdot K_{z_2}} = g_3$$

und $s = u^2$ bzw. $\sqrt{s} = u$ und $ds = 2\sqrt{s} du$, so erhalten wir den endgültigen Ausdruck

$$A_{pq,rs} = 2\pi^{-1/2} \cdot S_{pq} \cdot S_{rs} \int_0^\infty \frac{\exp \left\{ -u^2 \left(\frac{X^2}{1 + g_1 u^2} + \frac{Y^2}{1 + g_2 u^2} + \frac{Z^2}{1 + g_3 u^2} \right) \right\}}{\sqrt{(1 + g_1 u^2)(1 + g_2 u^2)(1 + g_3 u^2)}} du. \quad (23)$$

Hierin sind:

$$\begin{aligned} X &= P_x - Q_x, & Y &= P_y - Q_y, & Z &= P_z - Q_z, \\ P_x &= \frac{\alpha_p x_p + \alpha_q x_q}{\alpha_p + \alpha_q}, & Q_x &= \frac{\alpha_r x_r + \alpha_s x_s}{\alpha_r + \alpha_s}, \\ P_y &= \frac{\beta_p y_p + \beta_q y_q}{\beta_p + \beta_q}, & Q_y &= \frac{\beta_r y_r + \beta_s y_s}{\beta_r + \beta_s}, \\ P_z &= \frac{\gamma_p z_p + \gamma_q z_q}{\gamma_p + \gamma_q}, & Q_z &= \frac{\gamma_r z_r + \gamma_s z_s}{\gamma_r + \gamma_s}, \\ K_{x_1} &= \alpha_p + \alpha_q, & K_{x_2} &= \alpha_r + \alpha_s, \\ K_{y_1} &= \beta_p + \beta_q, & K_{y_2} &= \beta_r + \beta_s, \\ K_{z_1} &= \gamma_p + \gamma_q, & K_{z_2} &= \gamma_r + \gamma_s. \end{aligned}$$

Das Integral in (23) ist numerisch zu lösen, z. B. nach der Simpsonschen Regel. Der Integrand ist 1 bei $u=0$ und geht proportional $1/u^3$ für $u = \infty$ gegen null, so daß das bestimmte Integral auch einen festen Wert hat. Für so große u , daß $gu^2 \gg 1$ wird die e-Funktion konstant, und man erhält, wenn u_1 dieser große Wert

für u ist, bei der Integration von u_1 bis ∞ :

$$\frac{\exp \left\{ - \left(\frac{X^2}{g_1} + \frac{Y^2}{g_2} + \frac{Z^2}{g_3} \right) \right\}}{2 \sqrt{g_1 g_2 g_3} u_1^2}. \quad (24)$$

Dieser geschlossene Ausdruck (24) für große u erleichtert die numerische Integration und trägt sehr zur schnelleren Auswertung des Integrals in (23) durch einen Computer bei. Insofern bereiten die numerischen Integrationen bei der Verwendung elliptischer Gaußfunktionen in der Quantenchemie keine allzu großen Schwierigkeiten, da auch das Kernwechselwirkungsintegral (10) bei großen Werten der Integrationsvariablen den geschlossenen Ausdruck (10a) liefert.

Literatur

1. Browne, J. C., and R. D. Poshusta: J. chem. Physics **36**, 1933 (1962).
2. Abramowitz, M., and I. A. Stegun: Handbook of mathematical functions, p. 319. New York: Dover Books 1965.
3. Shavitt, I.: In: Methods in comput. physics, Vol. 2, p. 32. New York: Academic Press 1963.

Prof. Dr. Ing. P. Drossbach
 Physikalisch-chemisches und
 Elektrochemisches Institut der
 Technischen Hochschule
 8000 München