

Angenäherte Berechnung der Dreizentren-Kernanziehungsintegrale in LCAO–MO-Verfahren für Koordinationsverbindungen

J. REINHOLD und E. HOYER

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig, DDR

Eingegangen am 13. August 1971

Approximation of Three-Center Nuclear Attraction Integrals in LCAO-MO-Methods for Coordination Compounds

At the calculation of non-diagonal elements in LCAO-MO-methods for coordination compounds arise three-center nuclear attraction integrals of type $\left(\chi_a \left| \frac{1}{r_c} \right| \chi_b\right)$. We give a simple method for the approximate calculation of these integrals which is based on the high symmetry of the coordination compounds. The three-center integrals are reduced to a sum of few special two-center integrals.

Bei der Berechnung der Nichtdiagonalelemente in LCAO-MO-Verfahren für Koordinationsverbindungen treten Dreizentren-Kernanziehungsintegrale vom Typ $\left(\chi_a \left| \frac{1}{r_c} \right| \chi_b\right)$ auf. Wir geben ein einfaches Verfahren zur näherungsweise Berechnung dieser Integrale an, das auf der hohen Symmetrie der Koordinationsverbindungen beruht. Die Dreizentrenintegrale werden auf eine Summe von wenigen speziellen Zweizentrenintegralen zurückgeführt.

1. Einleitung

Das von Wolfsberg u. Helmholz [1] angegebene Verfahren zur Berechnung von Übergangsmetallkomplexen wurde mannigfach modifiziert und kritisch untersucht, um seine Mängel und seinen Anwendungsbereich kennenzulernen. Es zeigte sich, daß die Resultate stark von den gewählten Parametern abhängen; das Problem der Reihenfolge und des Metall-Ligand-Charakters der Orbitale beim Permanganat-Ion ist dafür typisch (siehe etwa [2]). Will man die Rechnungen auf eine theoretisch fundiertere Stufe heben, so muß man nichtempirische Verfahren anstreben. Dies erfordert die Berechnung der Matrixelemente. Während die Behandlung der auftretenden Ein- und Zweizentrenintegrale keine prinzipiellen Schwierigkeiten bereitet, ist die der Drei- und Vierzentrenintegrale außerordentlich kompliziert und zeitaufwendig. Im allgemeinen werden sie vernachlässigt, durch Hilfsformeln berücksichtigt oder mit Hilfe der Mulliken-Näherung [3] auf Zweizentrenintegrale zurückgeführt. Fenske *et al.* [4] berechneten auch Dreizentrenintegrale und konnten die Unzulänglichkeit der einfachen Hilfsformeln für die Nichtdiagonalelemente zeigen [5].

Für exaktere, „parameterfreie“ Verfahren müssen also Mehrzentrenintegrale berechnet werden. Das schränkt die allgemeine Anwendung solcher Verfahren

ganz wesentlich ein. Wir beschreiben in der vorliegenden Arbeit ein bereits kurz vorgestelltes [6] Verfahren zur näherungsweise Berechnung der Dreizentren-Kernanziehungsintegrale vom Typ $\left(\chi_a \left| \frac{1}{r_c} \right| \chi_b\right)$ in Komplexmolekülen, das sich die hohe Symmetrie dieser Moleküle zunutze macht. Es führt die Dreizentren-Kernanziehungsintegrale auf Zweizentrenintegrale zurück und ermöglicht dadurch eine breitere Anwendung exakterer Methoden.

2. Die Dreizentren-Kernanziehungsintegrale

Für das Nichtdiagonalelement zwischen den Atomorbitalen $\chi_{k'}$ am Liganden k' und χ_M am Zentralion M schreiben wir

$$(\chi_{k'} | \mathbf{H} | \chi_M) = (\chi_{k'} | -\frac{1}{2} \Delta + V_M | \chi_M) + \sum_{k \neq k'} (\chi_{k'} | V_k | \chi_M) + (\chi_{k'} | V_{k'} | \chi_M).$$

Eine ausführliche Diskussion der einzelnen Teile des Hamiltonoperators im Hinblick auf ihre Verwendung in den Matrixelementen findet man bei Fenske *et al.* [4]. Das Potential V_k der Liganden k im zweiten Term des obigen Ausdrucks läßt sich in guter Näherung als Punktladungspotential auffassen:

$$\sum_{k \neq k'} (\chi_{k'} | V_k | \chi_M) = \sum_{k \neq k'} \left(\chi_{k'} \left| \frac{-q_k}{r_k} \right| \chi_M \right). \quad (1)$$

Das ist eine Summe von $L - 1$ Dreizentren-Kernanziehungsintegralen; L ist die Anzahl der Liganden.

Wir spalten nun die Summe (1) nicht in Einzelintegrale auf, wie es gewöhnlich getan wird; bei den hochsymmetrischen Anordnungen, an denen wir interessiert sind, ist es zweckmäßig, die Summe (1) als Ganzes zu behandeln. Zunächst formen wir (1) identisch um zu

$$\sum_{k=1}^L \left(\chi_{k'} \left| \frac{-q_k}{r_k} \right| \chi_M \right) - \left(\chi_{k'} \left| \frac{-q_{k'}}{r_{k'}} \right| \chi_M \right). \quad (2)$$

Die Summe über k enthält jetzt auch das Glied $k = k'$, das rechts wieder subtrahiert wird. Dieses Glied ist ein simples Zweizentrenintegral, das lediglich als Hilfsgröße dient. Es ist kein Zweizentren-Kernanziehungsintegral im Sinne von (1), da für den Zweizentren-Fall die Punktladungsnäherung nicht anwendbar ist. Für die Summe in (2) schreiben wir

$$\left(\chi_{k'} \left| \sum_{k=1}^L \frac{-q_k}{r_k} \right| \chi_M \right) = (\chi_{k'} | V | \chi_M). \quad (3)$$

Jede Punktladung hatte bisher ihr eigenes Koordinatensystem. Ab jetzt verwenden wir jedoch ein einheitliches Koordinatensystem mit dem Ursprung am Ort des Zentralions M. Drücken wir das Potential V in diesem Koordinatensystem aus, so haben wir die Mehrzentrenintegrale in (3) formal schon auf ein Zweizentrenintegral zurückgeführt.

3. Das Potential der Liganden

Durch die identische Umformung von (1) in (2) haben wir das Ligandenfeldpotential V (das Potential aller Liganden) in die Betrachtung einbezogen. Dadurch können wir jetzt den Formalismus der Ligandenfeldtheorie anwenden¹.

Das Potential von L Punktladungen $-q_k$ an den Orten $\mathbf{R}_k = (R_k, \Theta_k, \Phi_k)$ (Koordinatenursprung am Ort des Zentralions) ist am Aufpunkt $\mathbf{r} = (r, \vartheta, \varphi)$

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^L \frac{-q_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|}.$$

Nimmt man die Ladungen $-q_k$ und die Abstände R_k der Liganden vom Zentralion als gleich an ($q_k = q$ und $R_k = R$ für alle k) und entwickelt $|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|^{-1}$ in der üblichen Weise nach Kugelflächenfunktionen, so erhält man

$$V(\mathbf{r}) = -q \sum_{k=1}^L \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\kappa=-\lambda}^{+\lambda} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} Y_{\lambda\kappa}(\vartheta, \varphi) Y_{\lambda\kappa}^*(\Theta_k, \Phi_k).$$

Für das Potential innerhalb einer Kugel mit dem Radius R gilt (mit $r_{<} = r$ und $r_{>} = R$)

$$V^{\text{inn}}(\mathbf{r}) = -q \sum_k \sum_{\lambda} \sum_{\kappa} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{r^{\lambda}}{R^{\lambda+1}} Y_{\lambda\kappa}(\vartheta, \varphi) Y_{\lambda\kappa}^*(\Theta_k, \Phi_k).$$

Mit diesem Potential arbeitet die Ligandenfeldtheorie, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der $3d$ -Elektronen des Zentralions außerhalb R vernachlässigt werden kann. Wir benötigen das Potential V jedoch zur Bildung der Matrixelemente (3) zwischen Metall- und Ligandfunktionen, d. h. wir müssen auch das Potential außerhalb R berücksichtigen ($r_{<} = R$, $r_{>} = r$):

$$V^{\text{auß}}(\mathbf{r}) = -q \sum_k \sum_{\lambda} \sum_{\kappa} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{R^{\lambda}}{r^{\lambda+1}} Y_{\lambda\kappa}(\vartheta, \varphi) Y_{\lambda\kappa}^*(\Theta_k, \Phi_k).$$

Wir fassen V^{inn} und $V^{\text{auß}}$ zusammen zu

$$V(\mathbf{r}) = \Theta(R-r) V^{\text{inn}}(\mathbf{r}) + \Theta(r-R) V^{\text{auß}}(\mathbf{r}).$$

Dabei ist Θ eine Sprungfunktion, definiert durch

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{für } x > 0 \\ 0 & \text{für } x < 0. \end{cases}$$

$V(\mathbf{r})$ wird damit zu

$$V(\mathbf{r}) = -q \sum_k \sum_{\lambda} \sum_{\kappa} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \left[\frac{r^{\lambda}}{R^{\lambda+1}} \Theta(R-r) + \frac{R^{\lambda}}{r^{\lambda+1}} \Theta(r-R) \right] Y_{\lambda\kappa}(\vartheta, \varphi) Y_{\lambda\kappa}^*(\Theta_k, \Phi_k).$$

Das schreibt man zweckmäßig als

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\kappa=-\lambda}^{+\lambda} A_{\lambda\kappa} \left[r^{\lambda} \Theta(R-r) + \frac{R^{2\lambda+1}}{r^{\lambda+1}} \Theta(r-R) \right] Y_{\lambda\kappa}(\vartheta, \varphi) \quad (4)$$

¹ Wir lehnen uns eng an das Buch von Schläfer und Gliemann „Einführung in die Ligandenfeldtheorie“ [7] an, benutzen insbesondere im wesentlichen die dortige Bezeichnungsweise.

mit

$$A_{\lambda\kappa} = -\frac{q}{R^{\lambda+1}} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \sum_{k=1}^L Y_{\lambda\kappa}^*(\Theta_k, \Phi_k). \quad (5)$$

Im Falle hochsymmetrischer Ligandenanordnungen reduziert sich die Anzahl der Summenglieder in (4). Wir greifen den Fall eines oktaedrischen Ligandenfeldes heraus, d. h. wir betrachten das Potential von $L=6$ Punktladungen $-q$, die sich im Abstand R vom Zentralion an den Ecken eines regulären Oktaeders befinden. Da das Potential (4) invariant bezüglich aller Symmetrieoperationen der Oktaedergruppe sein muß, bleiben nur folgende Terme der Potentialentwicklung:

$$\begin{aligned} V(r) = & A_{00} \left[r^0 \Theta(R-r) + \frac{R}{r} \Theta(r-R) \right] Y_{00} \\ & + A_{40} \left[r^4 \Theta(R-r) + \frac{R^9}{r^5} \Theta(r-R) \right] (Y_{40} + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_{44} + Y_{4,-4})) \\ & + \dots \end{aligned}$$

mit

$$A_{00} = -12 \sqrt{\pi} q/R, \quad A_{40} = -7 \sqrt{\pi} q/3R^5. \quad (6)$$

Der Ausdruck kann weiter vereinfacht werden, wenn man bedenkt, daß das Potential in Matrixelementen mit $\chi_{k'}$ und χ_M verwendet wird. Die Integration über φ liefert nur dann einen nichtverschwindenden Wert, wenn $\kappa=0$ ist. Damit bleibt nur

$$\begin{aligned} V(r) = & A_{00} \left[r^0 \Theta(R-r) + \frac{R}{r} \Theta(r-R) \right] Y_{00} \\ & + A_{40} \left[r^4 \Theta(R-r) + \frac{R^9}{r^5} \Theta(r-R) \right] Y_{40} \\ & + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

als wirksamer Teil der Entwicklung. Mit diesem Potential werden wir im folgenden arbeiten. In der vorliegenden Arbeit betrachten wir nur die Glieder mit $\lambda \leq 4$ ².

4. Zur Berechnung von Zweizentrenintegralen

Aus Gründen der Bezeichnungsweise muß zunächst einiges zur Berechnung von Zweizentrenintegralen in elliptischen Koordinaten gesagt werden. Sind $(r_a, \vartheta_a, \varphi_a)$ die Koordinaten eines Punktes bezüglich eines Zentrums a und $(r_b, \vartheta_b, \varphi_b)$ diejenigen bezüglich eines Zentrums b , so sind die elliptischen Ko-

² Wir bemerken, daß in der Ligandenfeldtheorie die zusätzliche Bedingung $\lambda \leq 4$ gilt. Das Potential wird dort in Matrixelementen $(3d|V|3d)$ verwendet, die als Faktor ein Integral über drei Kugelflächenfunktionen enthalten. Allgemein ist aber $(Y_{lm}|Y_{\lambda\kappa}|Y_{l'm'})$ nur dann von Null verschieden, wenn $l+l'+\lambda$ gerade und $||l-l'|\leq\lambda\leq|l+l'|$ ist. Für den Fall der Ligandenfeldtheorie ($l=l'=2$) liefert das $\lambda\leq 4$. Für unsere Zwecke ist dieser Satz nicht anwendbar. Wir brauchen V zur Bildung von Matrixelementen zwischen Metall- und Ligandfunktionen, d. h. die enthaltenen Kugelflächenfunktionen gehören zu verschiedenen Zentren; dann gilt aber der Satz nicht mehr.

ordinaten λ , μ , φ definiert als

$$\lambda = \frac{1}{R}(r_a + r_b), \quad \mu = \frac{1}{R}(r_a - r_b), \quad \varphi = \varphi_a = \varphi_b$$

mit $1 \leq \lambda < \infty$, $-1 \leq \mu \leq +1$ und $0 \leq \varphi \leq 2\pi$.

Bildet man mit Slater-Atomorbitalen

$$\chi_{nlm} = \sqrt{\frac{2^{2n+1}}{(2n)!}} \left(\frac{\zeta}{a_0}\right)^{(2n+1)/2} r^{n-1} \exp\left\{-\frac{\zeta}{a_0}r\right\} Y_{lm} \quad (8)$$

Überlappungsintegrale und geht zu elliptischen Koordinaten über, dann erhält man nach Integration über φ die bekannten Formeln von Mulliken *et al.* [8], Jaffé und Doak [9, 10]. Als willkürliches Anschauungsbeispiel dient

$$\begin{aligned} (2p\sigma | 1s) &= \frac{1}{8} p^4 (1+t)^{5/2} (1-t)^{3/2} \left[\int \int (1+\lambda\mu)(\lambda^2 - \mu^2) e^{-p\lambda} e^{-p\mu} d\lambda d\mu \right] \\ &= \frac{1}{8} p^4 (1+t)^{5/2} (1-t)^{3/2} [A_3 B_1 + A_2 B_0 - A_1 B_3 - A_0 B_2] \end{aligned}$$

mit

$$A_k(p) = \int_1^\infty \lambda^k e^{-p\lambda} d\lambda \quad \text{und} \quad B_k(p) = \int_{-1}^{+1} \mu^k e^{-p\mu} d\mu \quad (9)$$

und

$$p = \frac{1}{2} \frac{R}{a_0} (\zeta_a + \zeta_b), \quad t = \frac{\zeta_a - \zeta_b}{\zeta_a + \zeta_b}.$$

Wir verwenden für alle analogen Formeln die pauschale Schreibweise

$$(n_a l_a m_a | n_b l_b m_b) = F(n_a l_a m_a, n_b l_b m_b; p, t) [n_a l_a m_a, n_b l_b m_b; p, pt]. \quad (10)$$

Die Faktoren $F(n_a l_a m_a, n_b l_b m_b; p, t)$ sind Funktionen von p und t . $[n_a l_a m_a, n_b l_b m_b; p, pt]$ bezeichnet Integrale über λ und μ ; die Integranden sind Polynome in λ und μ , multipliziert mit Exponentialfunktionen. Sie lassen sich in den Hilfsintegralen (9) ausdrücken; dann sind die $[n_a l_a m_a, n_b l_b m_b; p, pt]$ Summen von Produkten $A_k(p) B_l(pt)$.

Wir werden im folgenden immer für die Ligandfunktionen das Zentrum a und für die Metallfunktionen das Zentrum b verwenden. Eine solche Vorschrift ist nicht üblich; im allgemeinen können natürlich die Zentren willkürlich gewählt werden. Für unsere Zwecke macht sich jedoch eine einheitliche Festlegung erforderlich.

5. Das Näherungspotential

Die Zweizentrenintegrale $(\chi_k | V | \chi_M)$ in (3) enthalten das exakte Potential (7). In dieser Form läßt sich das Potential nicht in geschlossener Weise durch elliptische Koordinaten ausdrücken, und der obige Lösungsformalismus (Zurückführen auf die leicht zugänglichen Hilfsintegrale (9)) ist nicht anwendbar. Wir wollen nun aber gerade eine solche Gestalt für V suchen, daß das möglich wird. Dazu müssen wir die Sprungfunktionen in (7) beseitigen und geschlossene Ausdrücke für die Klammern suchen.

Betrachten wir aber zunächst die Kugelflächenfunktionen in (7): Y_{00} ist nur eine Konstante; aus der zweiten Klammer ziehen wir r^4 heraus, denn $r^4 Y_{40}$ läßt

sich als Polynom in λ und μ schreiben:

$$\begin{aligned} r_b^4 Y_{40} &= \frac{3}{16} \frac{1}{\sqrt{\pi}} r_b^4 (8 \cos^4 \vartheta_b - 24 \cos^2 \vartheta_b \sin^2 \vartheta_b + 3 \sin^4 \vartheta_b) \\ &= y_4 V_4 \end{aligned}$$

mit

$$y_4 = \frac{3}{16} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{R}{2} \right)^4 \quad (11)$$

und

$$V_4 = 8(1 - \lambda\mu)^4 - 24(1 - \lambda\mu)^2 (\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2) + 3(\lambda^2 - 1)^2 (1 - \mu^2)^2. \quad (12)$$

(Es sei daran erinnert, daß die Metallfunktionen und somit auch das Potential V zum Zentrum b gehören sollen.)

Dann bleiben

$$\left[r^0 \Theta(R-r) + \frac{R}{r} \Theta(r-R) \right] \quad \text{und} \quad \left[r^0 \Theta(R-r) + \frac{R^9}{r^9} \Theta(r-R) \right].$$

Der gesuchte Ausdruck für diese Klammern kann Potenzen von r enthalten; in elliptischen Koordinaten ergibt das $\left(\frac{R}{2} \right)^i (\lambda - \mu)^i$. Wir können deshalb Polynome in r als Näherungsausdrücke für die Klammern ansetzen:

$$\sum_{i=0}^{n_0} \hat{b}_{0i} r^i \quad \text{und} \quad \sum_{i=0}^{n_4} \hat{b}_{4i} r^i.$$

In der vorliegenden Arbeit haben wir zunächst quadratische Polynome verwendet, d. h. $n_0 = n_4 = 2$; höhere Potenzen vergrößern den Rechenaufwand.

Eine wesentliche Verbesserung ohne Mehraufwand erreicht man aber durch einen Faktor $e^{-\hat{a}r}$. Damit kann der Abfall des Potentials für $r > R$ auf Null gut angenähert werden. Beim Übergang zu elliptischen Koordinaten wird dieser Faktor von den Exponentialfunktionen in (10) mit aufgenommen (siehe später, Abschn. 7).

Wir setzen damit für das Potential (7) folgende Näherung an:

$$\begin{aligned} V(r) &= A_{00} [e^{-\hat{a}or} (\hat{b}_{00} + \hat{b}_{01} r + \hat{b}_{02} r^2)] Y_{00} \\ &\quad + A_{40} [e^{-\hat{a}4r} (\hat{b}_{40} + \hat{b}_{41} r + \hat{b}_{42} r^2)] r^4 Y_{40} \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (13)$$

Die Koeffizienten \hat{a}_0 , \hat{b}_{0i} , \hat{a}_4 und \hat{b}_{4i} sind so zu bestimmen, daß (13) mit (7) bestmöglich übereinstimmt.

6. Bestimmung der Koeffizienten des Näherungspotentials

Zur Bestimmung der Koeffizienten in (13) verwenden wir die Methode der kleinsten Quadrate. Für die erste Klammer fordern wir, daß das Integral

$$M = \int_0^{3R/2} \left[e^{-\hat{a}or} (\hat{b}_{00} + \hat{b}_{01} r + \hat{b}_{02} r^2) - \left(\Theta(R-r) + \frac{R}{r} \Theta(r-R) \right) \right]^2 dr$$

einen minimalen Wert annimmt.

Das Potential V wird in Matrixelementen $\langle \chi_{k'} | V | \chi_M \rangle$ verwendet. Da unser Ziel die näherungsweise Berechnung dieser Integrale und nicht die des Potentials ist, müßten wir die Ausdrücke im Integranden von M eigentlich mit dem r -abhängigen Teil des Produkts $\chi_{k'} \chi_M$ wichten. Dann würde aber für jedes spezielle Funktionenpaar $\chi_{k'}, \chi_M$ ein neues Problem entstehen. Wir verwenden deshalb einheitlich für alle $\chi_{k'}, \chi_M$ für $0 \leq r \leq \frac{3}{2}R$ das Gewicht 1 und für $r > \frac{3}{2}R$ das Gewicht 0 (dort verschwindet das Produkt $\chi_{k'} \chi_M$ im wesentlichen). Wir versuchen also, im Intervall $0 \leq r \leq \frac{3}{2}R$ das Potential (13) möglichst gut an (7) anzunähern, um damit auch gute Übereinstimmung der Matrixelemente zu erzielen.

Das Extremalproblem liefert ein nichtlineares Gleichungssystem für die optimalen Koeffizienten \hat{a}_0, \hat{b}_{0i} . Durch Übergang zu neuen Koeffizienten

$$a_0 = \frac{R}{2} \hat{a}_0, \quad b_{0i} = \left(\frac{R}{2}\right)^i \hat{b}_{0i} \quad (14)$$

kann man erreichen, daß die Gleichungen R nicht mehr explizit enthalten. Man braucht also das Extremalproblem nur einmal zu lösen; das Ergebnis gilt für jeden Metall-Ligand-Abstand R . Die optimalen Koeffizienten sind

$$\begin{aligned} a_0 &= 0,981, \\ b_{00} &= 1,0478, \\ b_{01} &= 0,5485, \\ b_{02} &= 1,1288. \end{aligned} \quad (15)$$

Die Beziehungen zu den eigentlichen Potentialkoeffizienten \hat{a}_0, \hat{b}_{0i} sind durch (14) gegeben.

Wir bestimmen nun die Koeffizienten der zweiten Klammer in (13). Dazu verwenden wir das Integral

$$M = \int_0^{3R/2} \left[e^{-\hat{a}_4 r} (\hat{b}_{40} r^4 + \hat{b}_{41} r^5 + \hat{b}_{42} r^6) - \left(r^4 \Theta(R-r) + \frac{R^9}{r^5} \Theta(r-R) \right) \right]^2 dr.$$

Den Faktor r^4 im Potential (7) und (13) können wir als Gewicht verwenden, da er keine Schwierigkeiten bereitet; im übrigen gelten die Bemerkungen zum ersten Problem. Wir benutzen den gleichen Lösungsformalismus wie oben, d. h. wir führen die R -unabhängigen Koeffizienten

$$a_4 = \frac{R}{2} \hat{a}_4, \quad b_{4i} = \left(\frac{R}{2}\right)^i \hat{b}_{4i} \quad (16)$$

ein. Als optimale Werte erhalten wir

$$\begin{aligned} a_4 &= 4,012, \\ b_{40} &= 1025,7, \\ b_{41} &= -2516,3, \\ b_{42} &= 1482,0. \end{aligned} \quad (17)$$

Einen Vergleich zwischen den korrekten Potentialtermen in (7) und den Näherungen in (13) zeigt die Fig. 1. Man sieht, daß das Potential (7) mit dem Ansatz (13) gut angenähert werden kann.

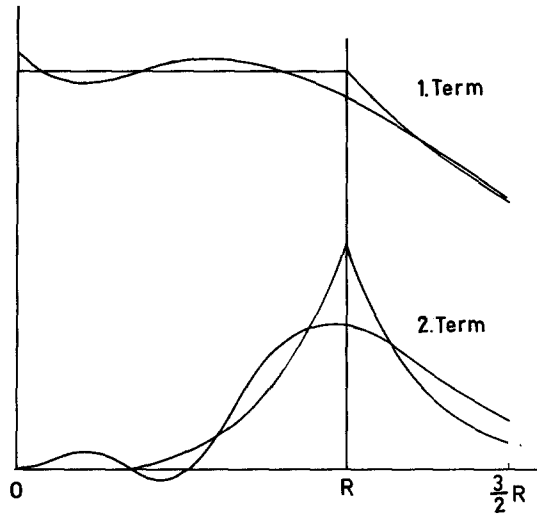


Fig. 1. Vergleich zwischen den exakten Termen der Potentialentwicklung und den Näherungen mit den Koeffizienten (15) und (17)

7. Die Integrale $(\chi_{k'} | V | \chi_M)$

Wir sind nun – mit dem Potentialausdruck (13) – in der Lage, die Integrale $(\chi_{k'} | V | \chi_M)$ in (3) in geschlossener Form in elliptischen Koordinaten auszudrücken und auf die Hilfsintegrale (9) zurückzuführen. Allgemein schreiben wir

$$\begin{aligned} (\chi_a | V | \chi_b) = & (\chi_a | A_{00} [e^{-\hat{a}or_b} (\hat{b}_{00} + \hat{b}_{01} r_b + \hat{b}_{02} r_b^2)] Y_{00} | \chi_b) \\ & + (\chi_a | A_{40} [e^{-\hat{a}ar_b} (\hat{b}_{40} + \hat{b}_{41} r_b + \hat{b}_{42} r_b^2)] r_b^4 Y_{40} | \chi_b) \\ & + \dots \end{aligned} \quad (18)$$

Diese Ausdrücke zerfallen in Einzelintegrale, die r_b^i als Faktor enthalten. Da die Funktion χ_b zur Hauptquantenzahl n die Potenz r_b^{n-1} enthält (zufolge (8)), so bewirkt der Faktor r_b^i eine formale Erhöhung der Hauptquantenzahl von χ_b um i (bei unverändertem Orbitalexponent).

Beim Übergang zu elliptischen Koordinaten wird aus jedem r_b ein $\frac{R}{2}(\lambda - \mu)$. $r_b^4 Y_{40} = y_4 V_4$ ist in (11) und (12) gegeben. Analog dazu schreiben wir auch für die Konstante Y_{00}

$$Y_{00} = y_0 V_0, \quad \text{mit } y_0 = 1/2\sqrt{\pi} \quad \text{und } V_0 = 1.$$

Wir betrachten nun die Exponentialfunktionen in (18). Ihr Produkt mit den Exponentialfunktionen aus χ_a und χ_b ergibt

$$\exp \left\{ -\hat{a} \frac{R}{2} (\lambda - \mu) \right\} \exp \{ -p\lambda \} \exp \{ -pt\mu \} = \exp \{ -(p+a)\lambda \} \exp \{ -(pt-a)\mu \}. \quad (19)$$

Die Einführung von $e^{-\hat{a}r}$ in den Näherungsausdruck (13) bewirkt also lediglich eine Verschiebung der p - und pt -Werte.

In einer Schreibweise, entsprechend der bei den Überlappungsintegralen in Abschn. 4 eingeführten, wird damit aus (18)

$$\begin{aligned} & (n_a l_a m_a | V | n_b l_b m_b) \\ &= A_{00} y_0 \sum_{i=0}^2 \left(\frac{R}{2}\right)^i \hat{b}_{0i} F(n_a l_a m_a, n_b l_b m_b; p, t) [n_a l_a m_a, (n_b + i) l_b m_b; p + a_0, pt - a_0] \quad (20) \\ &+ A_{40} y_4 \sum_{i=0}^2 \left(\frac{R}{2}\right)^i \hat{b}_{4i} F(n_a l_a m_a, n_b l_b m_b; p, t) [n_a l_a m_a, V_4, (n_b + i) l_b m_b; p + a_4, pt - a_4] \\ &+ \dots \end{aligned}$$

Ziehen wir aus $A_{\lambda 0} y_\lambda$ einen Faktor $-q/R$ heraus, so erhalten wir konstante, symmetrietytische Vorfaktoren $s_\lambda = -\frac{R}{q} A_{\lambda 0} y_\lambda$. Für das Oktaeder wird mit (6) und (11)

$$s_0 = 6, \quad s_4 = \frac{7}{256}. \quad (21)$$

Damit nimmt (20) folgende endgültige Form an:

$$\begin{aligned} (n_a l_a m_a | V | n_b l_b m_b) &= -\frac{q}{R} F(n_a l_a m_a, n_b l_b m_b; p, t) \\ &\times \left\{ s_0 \sum_{i=0}^2 b_{0i} [n_a l_a m_a, (n_b + i) l_b m_b; p + a_0, pt - a_0] \quad (22) \right. \\ &\quad + s_4 \sum_{i=0}^2 b_{4i} [n_a l_a m_a, V_4, (n_b + i) l_b m_b; p + a_4, pt - a_4] \\ &\quad \left. + \dots \right\}. \end{aligned}$$

Der Faktor $F(n_a l_a m_a, n_b l_b m_b; p, t)$ hat die gleiche Gestalt wie bei den Überlappungsintegralen. $[n_a l_a m_a, (n_b + i) l_b m_b; p + a_0, pt - a_0]$ hat ebenfalls die gleiche Gestalt wie bei den Überlappungsintegralen, lediglich die Exponentialfunktionen ändern sich gemäß (19), d. h. die Hilfsintegrale (9) sind zu bilden als $A_k(p + a_0)$ und $B_k(pt - a_0)$. $[n_a l_a m_a, V_4, (n_b + i) l_b m_b; p + a_4, pt - a_4]$ hat, als Integral über λ und μ ausgedrückt, eine Form wie in den Formeln (10), nur werden alle Integranden mit (12) multipliziert; die Hilfsintegrale sind zu bilden als $A_k(p + a_4)$ und $B_k(pt - a_4)$.

Man sieht in (19) und (20), daß die R -abhängigen Koeffizienten \hat{a}_0 , \hat{b}_{0i} , \hat{a}_4 und \hat{b}_{4i} beim Übergang zu elliptischen Koordinaten gerade so mit Potenzen von $R/2$ multipliziert werden, daß die R -unabhängigen Koeffizienten (14) und (16) entstehen. Für die Berechnung der Matrixelemente $(\chi_k | V | \chi_M)$ werden also nicht die im Potentialansatz (13) befindlichen R -abhängigen Koeffizienten verwendet, sondern die R -unabhängigen Koeffizienten (14) und (16) mit den für alle Fälle konstanten Werten (15) und (17).

Mit (22) als Näherungsausdruck für (3) können also die Dreizentren-Kernanziehungsintegrale (1) in den Nichtdiagonalelementen auf Zweizentrenintegrale zurückgeführt werden, die nicht schwieriger handhabbar sind als Überlappungsintegrale.

8. Genauigkeit des Näherungsverfahrens

Da uns kein Rechenprogramm für Dreizentrenintegrale zur Verfügung stand, überprüfen wir die Genauigkeit der Näherung (22) an den von Fenske, Caulton, Radtke und Sweeney [4] durchgeführten Berechnungen der Dreizentren-Kernanziehungsintegrale beim $[\text{TiF}_6]^{3-}$. In Tabelle 3 von [4] sind die Werte der Integrale $(\chi_{k'} | r_k^{-1} | \chi_M)$ für die bei der Behandlung des $[\text{TiF}_6]^{3-}$ benötigten Funktionen $\chi_{k'}$ und χ_M gegeben. Die Werte für die Dreizentrenintegrale ($k \neq k'$) haben wir addiert zu

$$I_{\text{exakt}} = \sum_{k \neq k'} \left(\chi_{k'} \left| \frac{1}{r_k} \right| \chi_M \right). \quad (23)$$

Das entspricht, bis auf $-q_k$, dem Ausdruck (1) in den Nichtdiagonalelementen. Mit der Näherungsformel (22) für den ersten Term in (2) berechneten wir

$$I_{\text{approx}} = -\frac{1}{q} (\chi_{k'} | V | \chi_M) - \left(\chi_{k'} \left| \frac{1}{r_{k'}} \right| \chi_M \right). \quad (24)$$

Um mit I_{exakt} vergleichen zu können, benutzen wir die gleichen Basisfunktionen $\chi_{k'}$ und χ_M wie in [4], Ti^{2+} -Funktionen von Richardson *et al.* [11, 12] und F^- -Funktionen von Sugano und Shulman [13]. Die für I_{approx} berechneten Werte werden in der Tabelle 1 mit den exakten verglichen.

Die Übereinstimmung ist – unter Beachtung der für I_{approx} gemachten Annahmen und Vernachlässigungen, besonders bezüglich der Gewichte in Abschn. 6 – überraschend gut.

Es gibt zwei Möglichkeiten zur Verbesserung des Verfahrens. Einmal kann man die Potentialterme durch höhere als quadratische Polynome annähern. Jeder optimale Koeffizientensatz b_{00}, \dots, b_{0n_0} bzw. b_{40}, \dots, b_{4n_4} erfordert die (einmalige) Lösung eines Extremalproblems in der in Abschn. 6 angegebenen Weise. Eine zweite Möglichkeit zur Steigerung der Genauigkeit besteht in der Berücksichtigung höherer Glieder der Potentialentwicklung (7). Dazu müssen (wiederum einmalig) Koeffizientensätze b_{6i}, b_{8i}, \dots berechnet werden. Die Formel (22) wird entsprechend erweitert; d. h. die Anzahl der entstehenden Zweizentrenintegrale steigt. Gegenwärtig untersuchen wir systematisch den Einfluß dieser beiden Wege.

Tabelle 1. Vergleich der näherungsweise berechneten Integrale mit den exakten Werten von Fenske *et al.* [4]

	I_{exakt}	I_{approx}	Δ	Δ (%)
$(2s V 4s)$	6,083	5,871	-0,212	-3,5
$(2s V 4p\sigma)$	9,632	9,239	-0,393	-4,1
$(2s V 3d\sigma)$	3,989	3,809	-0,180	-4,5
$(2p\sigma V 4s)$	4,769	4,805	+0,036	+0,8
$(2p\sigma V 4p\sigma)$	5,395	5,427	+0,032	+0,6
$(2p\sigma V 3d\sigma)$	3,703	3,708	+0,005	+0,1
$(2p\pi V 4p\pi)$	5,465	5,435	-0,030	-0,5
$(2p\pi V 3d\pi)$	3,120	3,129	+0,009	+0,3

9. Anwendungsmöglichkeiten

Die Näherungsformel (22) mit den Koeffizienten (15) und (17) wurde zunächst nur für sechs oktaedrisch angeordnete Punktladungen $-q$ abgeleitet. Sie gilt aber unverändert auch für vier tetraedrisch angeordnete Punktladungen, da sich die Form der Potentialentwicklung (7) nicht ändert. Mit

$$A_{00}(\text{Tetr.}) = -8 \sqrt{\pi} q/R, \quad A_{40}(\text{Tetr.}) = 28 \sqrt{\pi} q/27R^5 \quad (25)$$

erhält man lediglich andere symmetrietytische Koeffizienten

$$s_0 = 4, \quad s_4 = -\frac{7}{576}. \quad (26)$$

Für vier Punktladungen an den Ecken eines Quadrates (D_{4h} -Symmetrie) ist in der Potentialentwicklung (4) auch $A_{20} \neq 0$. Das erfordert die Bestimmung eines optimalen Koeffizientensatzes b_{20}, b_{21}, \dots ; die Näherungsformel (22) ist um ein Glied

$$s_2 \sum_{i=0}^{n_2} b_{2i} [n_a l_a m_a, V_2, (n_b + i) l_b m_b; p + a_2, p - a_2]$$

zu erweitern.

Das angegebene Näherungsverfahren für die Dreizentren-Kernanziehungsintegrale eignet sich naturgemäß – Entwicklung des Ligandenfeldpotentials nach Kugelflächenfunktionen – nur für hochsymmetrische Anordnungen der Liganden. Insbesondere sollen alle Liganden gleich und (wenigstens näherungsweise) als Punktladungen auffaßbar sein. Wir hoffen aber, daß das Verfahren auch bei solchen Koordinationsverbindungen Dienste leisten kann, bei denen wenigstens die Ligatoren die obigen Bedingungen erfüllen, außerhalb aber noch Chelatringe oder andere symmetrieeerniedrigende Gruppen vorhanden sind.

Für den praktischen Gebrauch der Methode hat man ein Computer-Programm zur Berechnung von Überlappungsintegralen gemäß den Erläuterungen zu Formel (22) zu modifizieren. Wir hoffen, daß das Verfahren wegen seiner Unkompliziertheit der breiteren Anwendung exakterer Methoden dienen kann.

Dank. Wir danken Herrn Professor Dr. G. Weber (Jena) für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Literatur

1. Wolfsberg, M., Helmholz, L.: J. chem. Physics **20**, 837 (1952).
2. Canadine, R. M., Hillier, I. H.: J. chem. Physics **50**, 2984 (1969).
3. Mulliken, R. S.: J. Chim. physique **46**, 497, 675 (1949).
4. Fenske, R. F., Caulton, K. G., Radtke, D. D., Sweeney, C. C.: Inorg. Chem. **5**, 951 (1966).
5. Radtke, D. D., Fenske, R. F.: J. Amer. chem. Soc. **89**, 2292 (1967).
6. Reinhold, J., Hoyer, E.: Proceedings of the XIIIth International Conference on Coordination Chemistry, Cracow-Zakopane, Poland, Sept. 14–22, 1970, No. 356.
7. Schläfer, H. L., Gliemann, G.: Einführung in die Ligandenfeldtheorie. Frankfurt am Main: Akademische Verlagsgesellschaft 1967.

8. Mulliken, R. S., Rieke, C. A., Orloff, D., Orloff, H.: J. chem. Physics **17**, 1248 (1949).
9. Jaffé, H. H.: J. chem. Physics **21**, 258 (1953).
10. — Doak, G. O.: J. chem. Physics **21**, 196 (1953).
11. Richardson, J. W., Nieuwpoort, W. C., Powell, R. R., Edgell, W. F.: J. chem. Physics **36**, 1057 (1962).
12. — Powell, R. R., Nieuwpoort, W. C.: J. chem. Physics **38**, 796 (1963).
13. Sugano, S., Shulman, R. G.: Physic. Rev. **130**, 517 (1963).

Dr. J. Reinhold
Sektion Chemie
Karl-Marx-Universität
DDR-701 Leipzig, Liebigstraße 18