

Analytische Lösung des Molekülintegrals vom Drei-Zentren-Ein-Elektron-Typ über Slater-Atomorbitale und eine reguläre räumliche Kugelfunktion*

E. Otto Steinborn

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg

Eingegangen am 11. März 1974

Analytical Solution of Molecular Three-Center One-Electron Integrals over Slater-Type Atomic Orbitals and Regular Solid Spherical Harmonics

In calculations of molecular properties matrix elements of solid spherical harmonics are often needed. For the molecular three-center one-electron integral over two Slater-type orbitals of different atoms and a regular solid spherical harmonic, which is defined with respect to a third center, a completely analytical solution is given that contains only finite sums. Due to the strict observation of the concept of separate computation of the charge density distribution, and since elliptic coordinates are used, expressions can be utilized which occur in calculations of diatomic molecules. This is advantageous for practical applications.

Key words: Molecular integrals – Slater-type atomic orbitals – Solid spherical harmonics – Elliptic coordinates

1. Einleitung

Bei der Berechnung von Moleküleigenschaften und der Wechselwirkung von Molekülen mit äußeren Feldern benötigt man Matrixelemente von räumlichen Kugelfunktionen als Operatoren. Die durch solche Matrixelemente definierten Molekülintegrale vom Mehr-Zentren-Ein-Elektron-Typ sind daher in der Quantenchemie von Bedeutung.

Die reguläre räumliche Kugelfunktion l -ten Grades ist $r^l \cdot Y_l^m(\theta, \phi)$, die irreguläre vom Grade $-(l+1)$ ist $r^{-l-1} \cdot Y_l^m(\theta, \phi)$, wenn r, θ, ϕ die Kugelkoordinaten des Ortsvektors \mathbf{r} sind und Y_l^m eine Kugelflächenfunktion bezeichnet. Die reguläre räumliche Kugelfunktion l -ten Grades möge auch als $\mathcal{Y}_l^m(\mathbf{r})$, die irreguläre vom Grade $-(l+1)$ als $\mathcal{Y}_l^m(\mathbf{r})$ angegeben werden.

Viele Operatoren, die reziproke Potenzen des Elektronenabstands von einem bestimmten Ort enthalten, lassen sich durch irreguläre räumliche Kugelfunktionen \mathcal{Y}_l^m darstellen, so daß die zugehörigen Molekülintegrale relativ häufig auftreten. Zum Beispiel ergibt sich mit \mathcal{Y}_0^0 als Ein-Elektron-Operator das Elektron-Kern-Anziehungsintegral. Bei der Berechnung der Kern-Quadrupol-Kopplung bestimmt \mathcal{Y}_2^0 den Operator des Feldgradienten, dessen Matrixelement ein Drei-Zentren-Integral ist, wenn die beiden Atomorbitale im Integranden an

* Herrn Professor Dr. H. Hartmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

verschiedenen Kernen zentriert sind, von denen keiner der Kern ist, an dem der Feldgradient-Tensor zu entwickeln ist. Integrale über irreguläre räumliche Kugelfunktionen verschiedenen Grades treten z. B. auch auf bei der Berechnung der Hyperfein-Kopplungskonstanten der magnetischen Elektron-Kern-Wechselwirkungen, bei Berechnung der magnetischen Abschirmung bzw. der chemischen Verschiebung, usw.

Es zeigt sich jedoch, daß auch Integrale über reguläre räumliche Kugelfunktionen \mathcal{Y}_l^m von Bedeutung sind. Diese Integrale, die im folgenden näher untersucht werden sollen, ergeben sich natürlicherweise aufgrund der Definition von Multipolen bei der Berechnung elektrischer Multipolmomente von Molekülen. So benötigt man Integrale über \mathcal{Y}_1^0 bei der Berechnung des Dipolmoments oder des Starkeffekts, über \mathcal{Y}_2^0 für das Quadrupolmoment, über \mathcal{Y}_3^0 für das Oktupolmoment usw. Entsprechende Integrale sind u. a. in Ausdrücken für Übergangswahrscheinlichkeiten und Oszillatorenstärken gegeben.

Molekülintegrale über sowohl reguläre wie irreguläre Kugelfunktionen erhält man z. B. auch bei der Anwendung der auf Hartmann u. Ilse [1] zurückgehenden Ligandenfeldtheorie der Übergangsmetall-Komplexe. Diese untersucht die Energieterme eines Übergangsmetall-Ions im Felde von Liganden, die eine nichtkugelsymmetrische Umgebung dieses Zentralions bilden. In ihrer erweiterten Form diskutiert sie die Energieniveaus des Komplexes. Bezeichnet $\varrho(\mathbf{R})$ die Ladungsdichteverteilung des Ligandensystems, so ist die potentielle Energie eines Elektrons am Orte \mathbf{r} im Felde der Ligandenladungsverteilung gegeben durch

$$V(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{R} \cdot \varrho(\mathbf{R}) \cdot (|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)^{-1}. \quad (1)$$

Mit der Laplace-Entwicklung von $(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)^{-1}$ um den im Kern des Zentralions liegenden Ursprung wird bekanntlich [2]

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\kappa=-\lambda}^{\lambda} A_{\lambda,\kappa} \cdot f_{\lambda,\kappa}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

mit

$$A_{\lambda,\kappa} = 4\pi \cdot (2\lambda + 1)^{-1} \cdot \int d\mathbf{R} \cdot \varrho(\mathbf{R}) \cdot a_{\lambda,\kappa}^*(\mathbf{R}). \quad (3)$$

Dabei ist für Bereiche von r innerhalb des Ligandensystems

$$f_{\lambda,\kappa}(\mathbf{r}) = \mathcal{Y}_{\lambda}^{\kappa}(\mathbf{r}), \quad a_{\lambda,\kappa} = \mathcal{Z}_{\lambda}^{\kappa}(\mathbf{R}), \quad r < R, \quad (4)$$

hingegen für Bereiche von r außerhalb des Ligandensystems

$$f_{\lambda,\kappa}(\mathbf{r}) = \mathcal{Z}_{\lambda}^{\kappa}(\mathbf{r}), \quad a_{\lambda,\kappa} = \mathcal{Y}_{\lambda}^{\kappa}(\mathbf{R}), \quad r > R. \quad (5)$$

In der Näherung der Kristallfeldtheorie untersucht man die Störungen der Energieterme des Zentralions unter dem Einfluß der durch Punktladungen repräsentierten Liganden und beschränkt sich auf den Innenbereich. Die durch Integrale über $\mathcal{Z}_{\lambda}^{\kappa}$ gegebenen Koeffizienten $A_{\lambda,\kappa}$ werden dann einfache Zahlen, während die Matrixelemente mit $V(\mathbf{r})$ als Operator auf Ein-Zentrum-Integrale über $\mathcal{Y}_{\lambda}^{\kappa}$ führen, da nur die Atomfunktionen des Zentralions berücksichtigt werden. Bei Beschränkung auf die d -Elektronen des Zentralions gibt es nur nichtverschwindende Matrixelemente für $\lambda = 0, 2, 4$, so daß Gl. (2) eine kurze endliche Entwicklung ist.

In der erweiterten Ligandenfeldtheorie konstruiert man jedoch Ein-Elektron-Molekülorbitale des Komplexes aus Linearkombinationen von Atomorbitalen des zentralen Metallions einerseits und Atomorbitalen der verschiedenen Liganden andererseits, die jeweils passende Symmetrie haben, so daß sich das Molekülorbital nach einer irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe des Komplexes transformiert. Berechnet man mit diesem Ansatz Erwartungswerte der Energie, so treten Mehr-Zentren-Molekülintegrale vom hier diskutierten Typ auf, deren Kenntnis wünschenswert ist, um nicht allein auf Parametrisierung angewiesen zu sein.

Anstatt Gl. (2) zu benutzen, kann man versuchen, die potentielle Energie des Elektrons im Ligandensystem aufzuspalten in Anteile, die den einzelnen Liganden zugeordnet sind. Hat der Ligand L , dessen Kern die Lage des Zentrums L definiert, die von den anderen Liganden abgegrenzte Ladungsdichteverteilung ϱ_L , so ist

$$V = \sum_L V_L, \quad V_L = \int dr'_L \cdot \varrho_L(r'_L) \cdot (|r'_L - r_L|)^{-1}. \quad (6)$$

Die Laplace-Entwicklung von $(|r'_L - r_L|)^{-1}$ um Zentrum L , auf das auch der Ortsvektor r_L des Elektrons bezogen ist, liefert analoge Ausdrücke wie oben, jedoch ist jetzt Zentrum L ausgezeichnet und die Bereichseinteilung des Raumes ist anders. Die Mehr-Zentren-Molekülorbitale führen bei der Berechnung der Energieerwartungswerte wieder auf Mehr-Zentren-Molekülintegrale über räumliche Kugelfunktionen.

Slaterische Atomorbitale bilden eine gute Basis für Molekülberechnungen, da sie aufgrund physikalischer Gesichtspunkte besonders vorteilhaft sind. Leider führen die mit ihnen berechneten Matrixelemente in der Regel auf mathematisch außerordentlich komplizierte Molekülintegrale. Man hat deshalb immer wieder Gaußsche Atomorbitale benutzt, da sie leicht integrierbar sind. Für die Berechnung größerer Moleküle benötigt man aber eine so große Zahl von ihnen, daß andere Nachteile überwiegen. Das Interesse wendet sich daher verstärkt der Auswertung von Molekülintegralen über Slater-Funktionen zu. Dabei ist es jedoch wichtig, bereits bei der analytischen Auswertung, soweit diese möglich ist, praktische Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Ruedenberg [3] hat gezeigt, daß es zur ökonomischen Berechnung und Handhabung der Vielzahl der bei einer Rechnung auftretenden Molekülintegrale wesentlich ist, zunächst Ausdrücke für die Elektronendichte zu entwickeln, die zur Berechnung verschiedener Integrale wiederholt gebraucht werden. Stehen diese Ausdrücke zur Verfügung, so läßt sich auf sie stets zurückgreifen, so daß sie nicht in jedem Integral neu entwickelt zu werden brauchen. Unter Beachtung dieses „Konzepts der wiederholten Verwendung der Ladungsdichteverteilung“ wird im folgenden das Ein-Elektron-Molekülintegral

$$J_{A,B,C} = (\chi_A(\mathbf{r}_A) | \varrho_L^m(\mathbf{r}_C) | \chi_B(\mathbf{r}_B)) \quad (7)$$

untersucht. Die Verwendung elliptischer Koordinaten und die Verschiebung der Kugelfunktion auf einen Brennpunkt ermöglichen die vollständig analytische Lösung des Integrals. Diese Methode hat den zusätzlichen praktischen Vorteil, daß bestimmte Ausdrücke und Unterprogramme benutzt werden können, die bei der Berechnung zweiatomiger Moleküle auftreten. Die Verschiebung der als

Operator auftretenden Kugelfunktion ist außerdem wesentlich einfacher und führt daher auf einfachere Resultate als etwa die Verschiebung eines Slater-Orbitals, wie es manche Autoren versuchen, da das Slater-Orbital zusätzlich zu einem Kugelfunktionenanteil eine Exponentialabhängigkeit hat.

Bei den bisher beschrittenen Lösungswegen sind die hier erwähnten Gesichtspunkte und Vorteile nicht berücksichtigt worden. In einer interessanten Arbeit erhalten Silverstone u. Todd [4] einen analytischen Ausdruck durch ausgiebige Benutzung von Fourier-Transformationen und der Theorie komplexer Variablen. Ihre Endformeln enthalten jedoch noch Differentiationsvorschriften, d. h. Ableitungen nach dem Exponentialparameter der Slater-Funktionen. Andere Methoden sind stets auf numerische Integration angewiesen, wobei insbesondere diejenige nach Shavitt u. Karplus [5, 6] wichtig ist, bei der die Slater-Funktion bzw. deren Exponentialanteil durch eine Integraltransformation in eine Gauß-Funktion überführt wird. Schließlich hat man versucht, die Drei-Zentren-Integrale durch Verschiebung der Orbitale oder des Operators und anschließende Laplace-Entwicklung [7] oder durch eine Ein-Zentrum-Entwicklung aller Orbitale [8] zu lösen.

2. Atomorbitale und Operator

Nach dem einleitend dargelegten Konzept ist vor Auswertung des Integrals zunächst die Ladungsdichteverteilung $\chi_A\chi_B$, die durch das Produkt der beiden Atomorbitale $\chi_A(\mathbf{r}_A)$ und $\chi_B(\mathbf{r}_B)$ gebildet wird, gesondert zu berechnen. Das betrachtete Elektron, über dessen Koordinatenraum später zu integrieren ist, befinde sich im Aufpunkt P . Der Vektor \mathbf{r}_A weist von A nach P , ist also der auf den Punkt A bezogene Ortsvektor. Entsprechend ist \mathbf{r}_B der vom Punkt B zum selben Aufpunkt P weisende Vektor. Der Verbindungsvektor \mathbf{R} der um R voneinander entfernten Punkte A und B weise von A nach B , so daß $\mathbf{r}_A = \mathbf{R} + \mathbf{r}_B$ gilt. Die Funktion χ_A mit dem Quantenzahlensatz (n, l, m) ist am Punkt A zentriert, d. h. ihre funktionale Gestalt wird angegeben in Koordination des Aufpunktes P bezüglich eines sog. atomaren Koordinatensystems mit dem Ursprung A . Analog wird die an B zentrierte Funktion χ_B mit dem Quantenzahlensatz (n', l', m') angegeben in Koordinaten des Aufpunktes P im atomaren Bezugssystem mit Ursprung B . Über die Ausrichtung der Achsen der orthogonalen atomaren Koordinatensysteme ist zunächst nichts ausgesagt.

Im an A zentrierten atomaren Koordinatensystem hat der durch den Ortsvektor \mathbf{r}_A charakterisierte Aufpunkt P die kartesischen Koordinaten (x_A, y_A, z_A) bzw. die sphärischen Koordinaten (r_A, θ_A, ϕ_A) . Entsprechend ist P bzw. \mathbf{r}_B im an B zentrierten System durch (x_B, y_B, z_B) bzw. durch (r_B, θ_B, ϕ_B) festgelegt.

Als Atomorbitale werden Slater-Funktionen mit positiven ganzzahligen Exponenten n bzw. n' angenommen:

$$\chi_A(\mathbf{r}_A) = C_n \cdot r_A^{n-1} \cdot \exp(-\zeta r_A) \cdot \mathcal{P}_l^m(\cos \theta_A) \cdot \Phi_m(\phi_A), \quad (8)$$

$$\chi_B(\mathbf{r}_B) = C_{n'} \cdot r_B^{n'-1} \cdot \exp(-\zeta' r_B) \cdot \mathcal{P}_{l'}^{m'}(\cos \theta_B) \cdot \Phi_{m'}(\phi_B) \quad (9)$$

mit der Normierungskonstante

$$C_n = (2 \cdot \zeta)^{n+(1/2)} \cdot [(2n)!]^{-1/2}. \quad (10)$$

Die $\mathcal{P}_l^m(t)$, $t = \cos \theta$, sind die normierten zugeordneten Legendreschen Funktionen in Phasen nach Condon u. Shortley [9]:

$$\mathcal{P}_l^m(t) = \varepsilon_m \cdot N_l^{|m|} \cdot P_l^{|m|}(t); \quad l \geq |m|; \quad (11)$$

$$\varepsilon_m = \begin{cases} (-1)^m & \text{für } m \geq 0 \\ 1 & \text{für } m < 0 \end{cases}; \quad (12)$$

$$N_l^m = \left[\frac{2 \cdot l + 1}{2} \cdot \frac{(l - m)!}{(l + m)!} \right]^{1/2}. \quad (13)$$

Die nicht-normierten zugeordneten Legendreschen Funktionen sind:

$$P_l^{|m|}(t) = (1 - t^2)^{|m|/2} \cdot \left(\frac{d}{dt} \right)^{|m|} P_l(t); \quad (14)$$

die Legendreschen Polynome folgen aus der Formel von Rodrigues

$$P_l(t) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \left(\frac{d}{dt} \right)^l (t^2 - 1)^l; \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (15)$$

Für das Folgende sollen komplexe Atomorbitale vorausgesetzt werden, so daß gilt

$$\Phi_m(\phi) = (2\pi)^{-1/2} \cdot e^{im\phi}, \quad (16)$$

$$\mathcal{P}_l^m(\cos \theta) \cdot \Phi_m(\phi) = Y_l^m(\theta, \phi), \quad (17)$$

$$Y_l^{m*}(\theta, \phi) = (-1)^m \cdot Y_l^{-m}(\theta, \phi). \quad (18)$$

Die $Y_l^m(\theta, \phi)$ sind die Kugelflächenfunktionen, die gleichzeitig Eigenfunktionen sind des Operators L^2 , des Quadrates des Bahndrehimpulses, und des Operators L_z , der z -Komponente des Bahndrehimpulses:

$$L^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l + 1) Y_l^m; \quad L_z Y_l^m = \hbar m Y_l^m. \quad (19)$$

Die Wahl komplexer Atomorbitale erweist sich in vielfacher Hinsicht als vorteilhaft. Dieser Punkt und die Überführung von Integralen über komplexe Atomorbitale in solche über reelle Atomorbitale und umgekehrt ist von uns an anderer Stelle diskutiert worden [10]. Dort wird auch $\Phi_m(\phi)$ für den Fall reeller Atomorbitale spezifiziert.

Der Ein-Elektron-Operator ist im Integranden des hier diskutierten Drei-Zentren-Molekülintegrals

$$J_{A,B,C} = \int dV \cdot \chi_A(\mathbf{r}_A) \cdot \chi_B(\mathbf{r}_B) \cdot \mathcal{Y}_l^m(\mathbf{r}_C) \quad (20)$$

gegeben durch die reguläre räumliche Kugelfunktion l -ten Grades

$$\mathcal{Y}_l^m(\mathbf{r}_C) = r_C^l \cdot Y_l^m(\theta_C, \phi_C), \quad (21)$$

die bezogen ist auf ein Zentrum C , das von A und B verschieden ist.

Das Integral $(\chi_A | \mathcal{Y}_l^m | \chi_B)$ über Slater-Orbitale war Gegenstand einer früheren Untersuchung (Steinborn u. Ruedenberg [11]). Der Operator war dabei die irreguläre räumliche Kugelfunktion

$$\mathcal{Z}_l^m(\mathbf{r}_C) = r_C^{-(l+1)} \cdot Y_l^m(\theta_C, \phi_C). \quad (22)$$

Wegen der strikten Beachtung des Konzepts der separaten Behandlung der Ladungsdichteverteilung kann an die Auswertung des Integrals über $\mathcal{Z}_l^m(\mathbf{r}_C)$

sowie an Untersuchungen über zwei-atomige Moleküle, insbesondere von Mehler u. Ruedenberg [12], angeknüpft werden. Diese Möglichkeit ist gerade ein angestrebter Vorteil des Konzepts der Ladungsdichteverteilung, der vor allem für die praktische Rechnung von Bedeutung ist.

Die in ihrer Radialabhängigkeit voneinander wesentlich verschiedenen räumlichen Kugelfunktionen $\mathcal{Y}_l^m(\mathbf{r})$ und $\mathcal{Z}_l^m(\mathbf{r})$ sind die zwei unabhängigen homogenen Lösungen der Laplace-schen Potentialgleichung

$$\Delta V = 0, \quad (23)$$

deren allgemeinste Lösung gegeben ist durch

$$V = \sum_{l,m} (a_{lm} \mathcal{Y}_l^m + b_{lm} \mathcal{Z}_l^m). \quad (24)$$

Offenbar entstehen die zwei unabhängigen Lösungen aufgrund der Tatsache, daß $l(l+1)$ ungeändert bleibt, wenn l durch $-(l+1)$ ersetzt wird.

3. Ladungsdichteverteilung in atomaren Koordinatensystemen mit koaxialen z -Achsen

Die Zwei-Zentren-Ladungsdichteverteilung, d. h. das Produkt zweier Atomorbitale an verschiedenen Zentren, werde zunächst angegeben für eine Anordnung der beiden zugehörigen atomaren Koordinatensysteme, wie sie bei der Untersuchung zwei-atomiger Moleküle üblich ist. Dabei sind die Atomorbitale $\tilde{\chi}_A$ bzw. $\tilde{\chi}_B$ gemäß Gln. (8), (9), aber in Kugelkoordinaten der folgenden atomaren Systeme mit orthogonalen x, y, z -Achsen definiert: Das System mit Ursprung A ist ein Rechtssystem, das System mit Ursprung B ist ein Linkssystem. Die x_B -Achse ist mit gleichem Richtungssinn parallel zur x_A -Achse, entsprechend ist y_B gleichgerichtet-parallel zu y_A , dagegen ist die z_B -Achse koaxial mit der z_A -Achse, aber ihr entgegengerichtet. Das Zentrum B liegt also im Abstand R von A auf der z_A -Achse. Die Dichteverteilung wird ausgedrückt durch räumliche elliptische Koordinaten ξ, η, ϕ , wie sie bei der Untersuchung zwei-atomiger Moleküle zweckmäßig und üblich sind. In einem räumlichen elliptischen Koordinatensystem mit den Brennpunkten A und B ist die Lage des Aufpunktes P festgelegt durch den Azimutwinkel ϕ und die Koordinaten

$$\xi = (r_A + r_B)/R, \quad \eta = (r_A - r_B)/R, \quad 1 \leq \xi < \infty, \quad -1 \leq \eta \leq 1. \quad (25)$$

Da das Volumenelement gegeben ist durch

$$dV = (R/2)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi, \quad (26)$$

untersucht man als Anteil des späteren Integranden zweckmäßig die Größe

$$(R/2)^3 (\xi^2 - \eta^2) \cdot \tilde{\chi}_A \tilde{\chi}_B = w_{AB}^{m,m'} \cdot \{\varepsilon_m \varepsilon_{m'} \Phi_m(\phi) \Phi_{m'}(\phi)\}. \quad (27)$$

Durch die endliche Entwicklung verschiedener Terme, die Legendresche Funktionen enthalten, nach Potenzen von ξ bzw. η , gelingt es nach Mehler u. Ruedenberg [12], folgenden Ausdruck für $w_{AB}^{m,m'}$ zu finden:

$$w_{AB}^{m,m'} = (\xi^2 - 1)^{M/2} \cdot \exp(-\alpha\xi) \cdot \exp(-\beta\eta) \cdot \sum_{k=q(M)}^{n+n'-M} (\xi - 1)^k \cdot \sum_{L=M}^{n+n'} b_{Lk}(n, l, |m|, n', l', |m'|, M) \cdot P_L^M(\eta). \quad (28)$$

Die Koeffizienten b_{Lk} hängen nur von den Quantenzahlen, aber nicht von den Variablen ab. Die explizite Gestalt der b_{Lk} , die endliche Summen sind, kann man [11] entnehmen. Die weiteren Größen haben bei Benutzung des Kronecker-Deltas ($\delta_{1,-1} = 0$, $\delta_{-1,-1} = 1$) die folgende Bedeutung:

$$\alpha = (R/2)(\zeta + \zeta'), \quad \beta = (R/2)(\zeta - \zeta'), \quad (29)$$

$$M = |m + m'|, \quad (30)$$

$$q(M) = \delta_{p,-1} \cdot \min(|m|, |m'|), \quad (31)$$

$$p = \text{sign}(m) \cdot \text{sign}(m'), \quad (32)$$

$$\text{sign}(m) = \begin{cases} 1 & \text{für } m \geq 0 \\ -1 & \text{für } m < 0. \end{cases} \quad (33)$$

4. Ladungsdichteverteilung in parallelen versetzten atomaren Koordinatensystemen

Bei mehratomigen Molekülen hat in jedem der Kerne $A, B, C \dots$ ein atomares Koordinatensystem seinen Ursprung, in dem die am betreffenden Kern zentrierten Atomorbitale definiert sind. Man benötigt Ausdrücke für die Ladungsdichte, die aus zwei Atomorbitalen gebildet wird, welche an beliebigen Kernen zentriert sind. Deshalb darf die relative Lage der beiden zugehörigen atomaren Koordinatensysteme nicht auf die bisher diskutierte koaxiale Anordnung beschränkt bleiben, denn das Ergebnis soll für mehr-atomige Moleküle mit verschiedenen Kernkonfigurationen verwendbar sein, doch können dann i.a. nicht mehr als zwei Systeme koaxial sein.

Obwohl die relative Lage aller im Molekül definierten atomaren Koordinatensysteme zueinander willkürlich ist, erweist es sich für Molekülberechnungen als vorteilhaft [13], atomare Rechtssysteme zu wählen, deren sich entsprechende Achsen mit gleichem Richtungssinn parallel sind, so daß x_A gleichgerichtet-parallel zu x_B sowie x_C usw. ist, entsprechend y_A gleichgerichtet-parallel zu y_B und zu y_C usw. Diese Anordnung "paralleler versetzter Systeme" wird im folgenden vorausgesetzt, insbesondere sind jetzt $\chi_A(r_A, \theta_A, \phi_A)$ und $\chi_B(r_B, \theta_B, \phi_B)$, vgl. Gl. (8), (9), in diesen Systemen definiert. Die Voraussetzung parallel versetzter Systeme beinhaltet keine Beschränkung der Allgemeinheit, da alle gegeneinander verdrehten rechtwinkligen Koordinatensysteme durch Drehung stets in die parallele Lage gebracht werden können.

Die durch die Geometrie des Moleküls festgelegten Kugelkoordinaten des Endpunktes B des Vektors R bezüglich des in A zentrierten Systems seien $(R, \theta_{AR}, \phi_{AR})$. Mit dieser Festsetzung erhält man den schon früher von uns [11] abgeleiteten Ausdruck für die Ladungsdichteverteilung:

$$\begin{aligned} & (R/2)^3 (\xi^2 - \eta^2) \cdot \chi_A \chi_B \quad (34) \\ & = \sum_{\mu=-l}^l \sum_{\mu'=-l'}^{l'} T_{l,\mu}^{m,m',\mu,\mu'}(\theta_{AR}, \phi_{AR}) \cdot (-1)^{\mu+\mu'} \cdot (2\pi)^{-1} \exp[i(\mu + \mu')\phi] \cdot \varepsilon_{\mu} \varepsilon_{\mu'} \cdot w_{AB}^{\mu,\mu'}. \end{aligned}$$

Diese Beziehung, die der weiteren Rechnung zugrundegelegt wird, folgt aus Gl. (27) durch die simultane Drehung Ω^{-1} der atomaren Koordinatensysteme A und B

aus der ursprünglichen „koaxialen“ in die neue „parallel-versetzte“ Lage. Der Radialanteil der Atomorbitale ist invariant gegen Drehungen; deshalb transformiert sich die Ladungsdichte wie das Produkt zweier Kugelflächenfunktionen. Da das Transformationsverhalten einer Kugelflächenfunktion unter Drehungen durch die – hier nach Rose [14] definierte – Rotationsmatrix \mathcal{D} bestimmt wird, gilt

$$T_{l,l'}^{m,m',\mu,\mu'}(\theta_{AR}, \phi_{AR}) = \mathcal{D}_{m\mu}^{(l)*}(\Omega) \mathcal{D}_{m'\mu'}^{(l')*}(\Omega), \quad (35)$$

ein Ausdruck, der durch Kopplung der \mathcal{D} -Matrizen weiter vereinfacht wird.

$\Omega = [\phi_{AR}, \theta_{AR}, \pi]$ ist hier diejenige Operation, die ausgehend von der „parallel-versetzten“ Lage der Systeme A und B deren „koaxiale“ Lage herbeigeführt, also bei festgehaltenen Kernen A und B die Drehung (a) um den Winkel ϕ_{AR} um die z_A - bzw. die parallel-versetzte z_B -Achse, (b) um den Winkel θ_{AR} um die neu entstandene jeweilige y -Achse, (c) um π um die neue jeweilige z -Achse, die mit R gleichgerichtet ist. Der Faktor $(-1)^{l'+\mu'}$ in Gl. (34) berücksichtigt, daß in B ursprünglich ein Linkssystem definiert war.

5. Translation der Kugelfunktion

Mit der Ladungsdichteverteilung Gl. (34) läßt sich das gesuchte Molekülintegral Gl. (20) schreiben als

$$J_{AB,C} = \sum_{\mu=-l}^l \sum_{\mu'=-l'}^{l'} T_{l,l'}^{m,m',\mu,\mu'}(\theta_{AR}, \phi_{AR}) \cdot (-1)^{l'+\mu'} \cdot \varepsilon_{\mu} \varepsilon_{\mu'} \cdot \sum_{k=q(M)}^{n+n'-M} \sum_{L=M}^{n+n'} b_{Lk}(n, l, |\mu|, n', l', |\mu'|, M) \cdot I_{k,L}^{\mu+\mu'}(t, \tau; C), \quad (36)$$

wobei $M = |\mu + \mu'|$ gilt und

$$I_{k,L}^{\mu+\mu'}(t, \tau; C) = \iiint d\xi d\eta d\phi \cdot \{(\xi^2 - 1)^{M/2} (\xi - 1)^k \cdot \exp(-\alpha\xi - \beta\eta) \cdot P_L^M(\eta) \cdot \mathcal{Y}_t^{\tau}(\mathbf{r}_C) \cdot \exp[i(\mu + \mu')\phi]/2\pi\}. \quad (37)$$

Die Integration erstreckt sich über den ganzen Raum. Geht man i.a. davon aus, daß $\mathcal{Y}_t^{\tau}(\mathbf{r}_C)$ in einem Koordinatensystem S_C mit Ursprung C definiert ist, welches „parallel“ ist zu den in A bzw. B parallel-versetzten Systemen, so kann es vermöge

$$[\mathcal{Y}_t^{\tau}(\mathbf{r}_C)]_{S_C} = \sum_{\gamma=-t}^t \mathcal{D}_{\tau\gamma}^{(t)*}(\Omega) \cdot [\mathcal{Y}_t^{\gamma}(\mathbf{r}_C)]_{S_C} \quad (38)$$

durch solche $\mathcal{Y}_t^{\gamma}(\mathbf{r}_C)$ ausgedrückt werden, die in einem System S'_C an C definiert sind, welches parallel zu den in koaxialer Lage in A und B definierten Systemen ist. Dann gilt

$$I_{k,L}^{\mu+\mu'}(t, \tau; C) = \sum_{\gamma=-t}^t \mathcal{D}_{\tau\gamma}^{(t)*}(\Omega) \cdot I_{k,L}^{\mu+\mu'}(t, \gamma; C). \quad (39)$$

Das Drei-Zentren-Integral Gl. (20) läßt sich jetzt mit der bisher diskutierten Entwicklung für die Ladungsdichteverteilung in räumlichen elliptischen Koordinaten lösen, wenn die räumliche Kugelfunktion, die den Operator repräsentiert, vom Zentrum C an eines der Zentren A oder B , d.h. in einen der Brennpunkte

des elliptischen Koordinatensystems, verschoben wird. Diese Translation läßt sich ausführen mit Hilfe der endlichen Entwicklung [13]

$$\mathcal{Y}_t^\gamma(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) = \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} Q_{t,\varrho}^{\gamma,\sigma} \cdot \mathcal{Y}_\varrho^\sigma(\mathbf{r}_1) \cdot \mathcal{Y}_{t-\varrho}^{\gamma-\sigma}(\mathbf{r}_2). \quad (40)$$

Die Kugelfunktionen sind in parallelen Koordinatensystemen definiert. Die Summenindices laufen über die Werte

$$0 \leq \varrho \leq t, \quad (41)$$

$$\text{Max}(-\varrho, \varrho - t + \gamma) \leq \sigma \leq \text{Min}(\varrho, -\varrho + t + \gamma). \quad (42)$$

Die Koeffizienten sind

$$Q_{t,\varrho}^{\gamma,\sigma} = W_t^\gamma \cdot [W_\varrho^\sigma \cdot W_{t-\varrho}^{\gamma-\sigma}]^{-1} \quad (43)$$

mit

$$W_t^\gamma = [(2t+1) \cdot (t-\gamma)! \cdot (t+\gamma)! / 4\pi]^{1/2}. \quad (44)$$

Werden die W -Faktoren in die Kugelfunktionen einbezogen, kann man Gl. (40) als faktorlose Entwicklung schreiben [13].

Wegen $\mathbf{r}_C = \mathbf{r}_B - \mathbf{R}_{BC}$ vermittelt Gl. (40) eine Verschiebung der an C zentrierten Funktion $\mathcal{Y}_t^\gamma(\mathbf{r}_C)$ nach B für $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_B$ und $\mathbf{r}_2 = -\mathbf{R}_{BC}$, wenn \mathbf{R}_{BC} den von B nach C weisenden Abstandsvektor bezeichnet. Analog könnte man eine Verschiebung von C nach A vornehmen.

Das Integral $I_{k,L}^{\mu+\mu'}(t, \gamma; C)$ zerfällt in eine Summe von Teilintegralen $I_{k,L}^{\mu+\mu'}(\varrho, \sigma; B)$, wenn $\mathcal{Y}_t^\gamma(\mathbf{r}_C)$ gemäß Gln. (40)–(44) nach B verschoben wird:

$$I_{k,L}^{\mu+\mu'}(t, \gamma; C) = \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} Q_{t,\varrho}^{\gamma,\sigma} \cdot (-1)^{t-\varrho} \cdot \mathcal{Y}_{t-\varrho}^{\gamma-\sigma}(\mathbf{R}_{BC}) \cdot I_{k,L}^{\mu+\mu'}(\varrho, \sigma; B). \quad (45)$$

$\mathcal{Y}_{t-\varrho}^{\gamma-\sigma}(\mathbf{R}_{BC})$ ist dabei auf das System S'_C bezogen, das im Anschluß an Gl. (38) definiert ist. Die Summengrenzen sind durch Gln. (41, 42) gegeben. $I_{k,L}^{\mu+\mu'}(\varrho, \sigma; B)$ folgt aus Gl. (37), wenn dort t, τ, C durch ϱ, σ, B ersetzt wird. Mit den bisher u.a. in Gln. (11)–(18) und Gl. (25) eingeführten Größen kann man die im Integranden von $I_{k,L}^{\mu+\mu'}(\varrho, \sigma; B)$ enthaltene Kugelfunktion $\mathcal{Y}_\varrho^\sigma(\mathbf{r}_B)$ in elliptischen Koordinaten ausdrücken gemäß

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_\varrho^\sigma(\mathbf{r}_B) &= (R/2)^\varrho \cdot N_\varrho^{|\sigma|} \cdot (-1)^{e+\sigma} \cdot \varepsilon_\sigma \\ &\cdot (2\pi)^{-1/2} \cdot \exp(i\sigma\phi) \cdot [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{(1/2)|\sigma|} \\ &\cdot (\xi - \eta)^{e-|\sigma|} \cdot P_\varrho^{(\sigma)}\left(\frac{1 - \xi\eta}{\xi - \eta}\right). \end{aligned} \quad (46)$$

Mit der getroffenen Wahl der Koordinaten und Koordinatensysteme ist die geschlossene Integration über ϕ möglich, die auf ein Kronecker-Delta δ_{σ,σ^*} führt, d.h. die Integration über ϕ liefert nur nichtverschwindende Beiträge, wenn σ einen bestimmten Wert $\sigma = \sigma^*$ annimmt mit

$$\sigma^* + \mu + \mu' = 0, \quad |\sigma^*| = |\mu + \mu'| = M. \quad (47)$$

Die Summe über σ in Gl. (45) reduziert sich damit auf den mit σ^* indizierten Term. Da andererseits nach Gln. (41), (42) jedes σ im Bereich

$$-\frac{1}{2}(t - \gamma) \leq \sigma \leq \frac{1}{2}(t + \gamma) \quad (48)$$

liegen muß, beschränkt sich die Summe über q in Gl. (45) auf die Glieder mit

$$|\mu + \mu'| \leq q \leq t - |\gamma + \mu + \mu'|. \quad (49)$$

6. Trennung der Variablen

Die Trennung der Variablen im Integranden kann erreicht werden durch endliche Entwicklung der in ξ und η gemischten Terme nach Potenzen von $(\xi - 1)$, $(1 + \eta)$ und $(1 - \eta)$, wenn man berücksichtigt

$$P_l^{(m)}(\zeta) = \frac{(l+m)!}{2^l \cdot l!} \sum_{v=0}^{l-m} \binom{l}{v} \binom{l}{v+m} (\zeta - 1)^v \cdot (\zeta + 1)^{l-m-v}; \quad (50)$$

$$\zeta = -\frac{r_B \cdot R}{r_B R} = \frac{1 - \xi \eta}{\xi - \eta}, \quad \binom{l}{v} = \frac{l!}{v!(l-v)!}, \quad (51)$$

$$\zeta \pm 1 = \frac{(1 \pm \xi)(1 \mp \eta)}{\xi - \eta}. \quad (52)$$

Die Anwendung des Binomialsatzes auf $(\xi - 1 + 2)$ und eine Summenvertauschung ergeben

$$\begin{aligned} & (\xi - \eta)^{l-m} \cdot P_l^{(m)} \left(\frac{1 - \xi \eta}{\xi - \eta} \right) \\ &= \frac{(l+m)!}{l!} \sum_{\lambda=0}^{l-m} (\xi - 1)^\lambda \sum_{v=0}^{\lambda} (-1)^v \cdot 2^{-m-\lambda} \cdot \binom{l}{v} \binom{l}{m+v} \binom{l-m-v}{\lambda} \\ & \quad \cdot (1 + \eta)^v \cdot (1 - \eta)^{l-m-v}. \end{aligned} \quad (53)$$

Damit erhält man schließlich, wenn man $(-1)^{\sigma^*} \cdot \varepsilon_{\sigma^*} = \varepsilon_{\mu+\mu'}$ beachtet,

$$\begin{aligned} I_{k,L}^{\mu+\mu'}(\varrho, \sigma; B) &= (R/2)^{\varrho} \cdot N_{\varrho}^M \cdot \varepsilon_{\mu+\mu'} \cdot (-1)^{\varrho} \cdot (2\pi)^{-1/2} \cdot (\varrho + M)! (\varrho!)^{-1} \\ & \quad \cdot \sum_{\lambda=0}^{\varrho-M} \sum_{v=0}^{\lambda} (-1)^v \cdot 2^{-M-\lambda} \binom{\varrho}{v} \binom{\varrho}{M+v} \binom{\varrho-M-v}{\lambda} \\ & \quad \cdot \Xi_{\alpha}(M; k + \lambda) \cdot \Xi_{\beta}(L, M; \varrho, v) \cdot \delta_{\sigma, \sigma^*}. \end{aligned} \quad (54)$$

Die noch verbleibenden Integrale Ξ_{α} und Ξ_{β} ergeben sich wie folgt. Es ist

$$\Xi_{\alpha}(M; k + \lambda) = \int_1^{\infty} d\xi \cdot e^{-\alpha \xi} \cdot (\xi^2 - 1)^M \cdot (\xi - 1)^{k+\lambda}. \quad (55)$$

Die Substitution $u = \xi - 1$ führt mit der Binomialentwicklung von $(u + 2)^M$ auf eine Summe von Gamma-Funktionen:

$$\begin{aligned} \Xi_{\alpha}(M; k + \lambda) &= e^{-\alpha} \cdot \sum_{\omega=0}^M \binom{M}{\omega} \cdot 2^{M-\omega} \\ & \quad \cdot \alpha^{-(\omega+M+k+\lambda+1)} \cdot \Gamma(\omega + M + k + \lambda + 1). \end{aligned} \quad (56)$$

Dabei kann jede Gamma-Funktion

$$\Gamma(n+1) = \int_0^{\infty} dt \cdot e^{-t} \cdot t^n \quad (57)$$

durch die Fakultät von $n = \omega + M + k + \lambda$ ausgedrückt werden, da sie im Argument ganze Zahlen enthält:

$$\Gamma(n+1) = n!. \quad (58)$$

Das Integral

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_\beta(L, M; \varrho, \nu) &= \int_{-1}^1 d\eta \cdot \exp(-\beta\eta) \cdot (1-\eta^2)^{M/2} \cdot P_L^M(\eta) \\ &\cdot (1+\eta)^\nu (1-\eta)^{\varrho-M-\nu} \end{aligned} \quad (59)$$

läßt sich wie folgt umformen. Mit Hilfe der Formel von Rodrigues Gl. (15) findet man [15, 16]

$$(1-\eta^2)^{M/2} \cdot P_L^M(\eta) = (-1)^M \cdot \frac{1}{2^L \cdot L!} \cdot \frac{(L+M)!}{(L-M)!} \left(\frac{d}{d\eta} \right)^{L-M} (\eta^2-1)^L \quad (60)$$

$$= \sum_{\lambda=0}^L K_\lambda^{LM} \cdot (1-\eta)^{\lambda+M}; \quad (61)$$

$$K_\lambda^{LM} = \frac{(-1)^\lambda (L+M)! (L+\lambda)!}{2^\lambda \cdot \lambda! (L-M)! (L-\lambda)! (\lambda+M)!}. \quad (62)$$

Setzt man dies in den Integranden von \mathcal{E}_β ein und entwickelt mit Hilfe des Binomialsatzes die Potenzen von $(1-\eta)$ nach solchen von $(1+\eta)$, so folgt nach einigen einfachen Umformungen

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_\beta(L, M; \varrho, \nu) &= e^\beta \cdot \sum_{\lambda=0}^L K_\lambda^{LM} \cdot 2^{\lambda+\varrho+1} \\ &\cdot \sum_{n=\nu}^{\lambda+\varrho} (-1)^{n-\nu} \binom{\lambda+\varrho-\nu}{\lambda+\varrho-n} \cdot q_n(2\beta), \end{aligned} \quad (63)$$

wobei $q_n(2\beta)$ eine unvollständige Gamma-Funktion bezeichnet, die definiert ist gemäß [17, 18]

$$q_n(z) = \int_0^1 dt \cdot \exp(-zt) \cdot t^n. \quad (64)$$

Da im vorliegenden Fall n eine natürliche Zahl ist, gilt [17, 18]

$$q_n(z) = n! \exp(-z) \cdot \sum_{\sigma=0}^{\infty} z^\sigma / (n+\sigma+1)!, \quad (65)$$

$$q_n(z) = z^{-n-1} \cdot n! \left(1 - \exp(-z) \cdot \sum_{\mu=0}^n z^\mu / \mu! \right), \quad (66)$$

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Diese Funktionen können mit Hilfe der Rekursionsbeziehung [15, 17, 18]

$$z \cdot q_{n+1}(z) = (n+1) \cdot q_n(z) - \exp(-z), \quad (67)$$

$$q_0(z) = (1 - \exp(-z))/z, \quad (68)$$

berechnet werden. Damit ist das vorgelegte Molekülintegral Gl. (20) analytisch gelöst.

7. Zwei-Zentren-Spezialfall $B = C \neq A$

Liegt der spezielle Fall vor, daß das Zentrum C mit einem der anderen Zentren A bzw. B zusammenfällt, vereinfacht sich die Rechnung, da die reguläre räumliche Kugelfunktion nicht erst verschoben zu werden braucht. Nimmt man ohne Verlust an Allgemeinheit an, daß C mit B zusammenfällt, gilt nunmehr für das Integral $J_{A,B,B}$ die Gl. (36), wenn dort sowie in den Gln. (37)–(39) C durch B ersetzt wird. Die $\mathcal{Y}_l^\gamma(\mathbf{r}_B)$ in Gl. (38) sind bezogen auf das System in B , das mit dem System in A koaxial ist. Die $I_{k,L}^{\mu+\mu'}(t, \gamma; B)$ in Gl. (39) entnimmt man unmittelbar Gl. (54), wenn man dort ϱ durch t und σ durch γ substituiert.

Literatur

1. Ilse, F. E., Hartmann, H.: Z. Physik. Chem. **197**, 239 (1951); Z. Naturforsch. **6a**, 751 (1951)
2. Schläfer, H. L., Gliemann, G.: Einführung in die Ligandenfeldtheorie, S. 332. Frankfurt am Main: Akademische Verlagsgesellschaft 1967
3. Ruedenberg, K.: J. Chem. Phys. **19**, 1459 (1951)
4. Silverstone, H. J., Todd, H. D.: Int. J. Quantum Chem. **4**, 371 (1971)
5. Shavitt, I., Karplus, M.: J. Chem. Phys. **36**, 550 (1962)
6. Shavitt, I.: Methods in computational physics, Alder, B., Fernbach, S., Rotenberg, M. (Eds.), Vol. **2**, p. 1. New York: Academic Press 1963
7. Pitzer, R. M., Kern, C. W., Lipscomb, W. N.: J. Chem. Phys. **37**, 267 (1962)
8. Barnett, M. P.: Methods in computational physics, Alder, B., Fernbach, S., Rotenberg, M. (Eds.), Vol. **2**, p. 95. New York: Academic Press 1963
9. Condon, E. U., Shortley, G. H.: The theory of atomic spectra, p. 52. Cambridge: University Press 1953
10. Steinborn, E. O.: Advan. Quantum Chem. **7**, 83 (1973)
11. Steinborn, E. O., Ruedenberg, K.: Int. J. Quantum Chem. **6**, 413 (1972)
12. Mehler, E. L., Ruedenberg, K.: J. Chem. Phys. **50**, 2575 (1969)
13. Steinborn, E. O., Ruedenberg, K.: Advan. Quantum Chem. **7**, 1 (1973)
14. Rose, M. E.: Elementary theory of angular momentum, p. 60. New York: Wiley 1957
15. Ruedenberg, K.: Molecular orbitals in chemistry, physics, and biology, Löwdin, P.-O., Pullman, B. (Eds.), p. 215. New York: Academic Press 1964
16. Rose, M. E.: Elementary theory of angular momentum, p. 241. New York: Wiley 1957
17. Erdélyi, A., Magnus, W., Oberhettinger, F., Tricomi, F. G.: Higher transcendental functions, Vol. II, p. 133. New York: McGraw-Hill 1953
18. Gradshteyn, I. S., Ryzhik, I. M.: Table of integrals, series, and products, p. 940. New York: Academic Press 1965

Prof. Dr. E. Otto Steinborn
 Fachbereich Chemie
 Universität Regensburg
 D-8400 Regensburg
 Bundesrepublik Deutschland