

Symmetrie und analytische Struktur der Additionstheoreme räumlicher Funktionen und der Mehrzentren-Molekülintegrale über beliebige Atomfunktionen*

E. Otto Steinborn und Eckhard Filter

Institut für Chemie der Universität Regensburg, D-8400 Regensburg,
Bundesrepublik Deutschland

Symmetry and Analytical Structure of Addition Theorems of Spatial Functions and of Multi-Center Integrals of Arbitrary Atomic Functions

Three-dimensional functions $f(\mathbf{r}) = g(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi)$, which transform like an irreducible tensor, are transformed simultaneously under rotations and translations. The relationships governing the transformation reveal some general properties. If the addition theorem of a function $f(\mathbf{r})$ can be represented by a one-center expansion in terms of surface spherical harmonics Y_l^m , each expansion coefficient is given by a Clebsch-Gordan coefficient and a radial function.

Because of these properties, addition theorems are especially helpful for the simplification and evaluation of quantum-mechanical matrix elements and multi-center energy integrals in molecular LCAO calculations. The application of addition theorems has two major advantages: First, because addition theorems are equivalent to translation formulas, the number of centers of an integral can be reduced by translation of orbitals and operators. Second, due to the typical analytical structure of the series expansion representing the addition theorem, the dimensionality of a molecular integral can be reduced, because the integration over the angular variables can be executed. Then, a molecular multi-center integral is represented by a series of one-center integrals over functions of the radial variable only.

Key words: Addition theorems of spatial functions—One-center expansions in terms of spherical harmonics—Slater-type orbitals—Multi-center integrals, series expansions of \sim

1. Einleitung

Die Untersuchung der Änderung oder Invarianz bestimmter funktionaler Abhängigkeiten räumlicher Funktionen unter Transformationen, die auf Rotationen und

* Herrn Professor Dr. H. Hartmann zum 65. Geburtstag gewidmet.

Translationen von Koordinatensystemen beruhen, erlaubt Schlußfolgerungen über Gesetzmäßigkeiten, die insbesondere für Molekülrechnungen wesentlich sind, da zum Beispiel Atomorbitale durch bestimmte Klassen räumlicher Funktionen dargestellt werden. Als räumliche Funktion bezeichnen wir dabei eine Funktion, die von einem Ortsvektor abhängt, also auf dem dreidimensionalen Raum \mathbb{R}^3 definiert ist. Eine beliebige räumliche Funktion ist in der Regel entwickelbar nach Funktionen, bei denen die Winkelabhängigkeit in Form einer Kugelflächenfunktion gegeben ist. Wir betrachten deshalb zunächst nur solche räumliche Funktionen, die sich wie ein irreduzibler Tensor transformieren, d.h. die darstellbar sind als Produkt einer nur vom Betrage des Ortsvektors abhängigen Funktion und einer nur von der Richtung des Ortsvektors abhängigen Kugelflächenfunktion.

In dieser Arbeit untersuchen wir einige allgemeine Eigenschaften der Additionstheoreme solcher räumlichen Funktionen. Das Additionstheorem einer bestimmten räumlichen Funktion gibt an, wie diese Funktion, wenn sie von der Summe oder Differenz zweier Vektoren abhängt, durch andere bekannte Funktionen dargestellt werden kann, die nur von jeweils einem der Vektoren abhängen. Die mathematische Formel für das Additionstheorem einer räumlichen Funktion ist im allgemeinen gegeben durch die Darstellung dieser auf ein bestimmtes Zentrum bezogenen Funktion als Entwicklung nach Funktionen, die in Bezug auf ein neues Zentrum definiert sind. Ist die Winkelabhängigkeit auch dieser Funktionen in Form von Kugelflächenfunktionen separierbar, so hat – wie wir zeigen werden – die zugehörige Reihenentwicklung eine ganz charakteristische analytische Struktur. Diese Tatsache kann bei bestimmten Untersuchungen nutzbringend verwendet werden.

Mit Hilfe der gewonnenen Aussagen über die Struktur der Additionstheoreme räumlicher Funktionen geben wir einen systematischen Weg an, Mehrzentren-Molekülintegrale über beliebige, insbesondere exponentialartige Basisfunktionen auf Reihen von Einzentrum-Integralen zu reduzieren, die einer analytischen Auswertung sehr viel leichter zugänglich sind als die ursprünglichen Mehrzentren-Integrale.

2. Additionstheoreme und Einzentrum-Entwicklungen

Für eine von einem Ortsvektor $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2$ abhängige (d.h. räumliche) Funktion f gilt ein Additionstheorem, wenn sich explizit eine Darstellung

$$f(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) = \sum_{\lambda} \sum_{\mu} A_{\lambda\mu} U_{\lambda}(\mathbf{r}_1) V_{\mu}(\mathbf{r}_2) \quad (2.1)$$

angeben läßt, in der die Variablen \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 getrennt sind. Nur für wenige Funktionsklassen ist solch ein Additionstheorem bekannt. In diesem Falle lassen sich die Entwicklungskoeffizienten $A_{\lambda\mu}$ bei bekannten Funktionen U_{λ} and V_{μ} angeben. Für praktische Zwecke ist es vorteilhaft, wenn eine weitere Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen möglich ist gemäß

$$U_{\lambda}(\mathbf{r}_1) = \sum_{i,m} U_{\lambda i}(\mathbf{r}_1) Y_i^m(\theta_1, \phi_1), \quad (2.2)$$

entsprechend für $V_{\mu}(\mathbf{r}_2)$.

Für eine Funktion $f(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ stellt Gl. (2.1) eine *Einzentrum-Entwicklung* dar, die es erlaubt, eine an einem Ursprung O' definierte Funktion $f(\mathbf{r}')$ mit $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}$ darzustellen durch eine Entwicklung nach Funktionen U und V , die an *einem anderen Zentrum* O definiert sind. Dazu ist es lediglich erforderlich, in Gl. (2.1) mit $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}$ und $\mathbf{r}_2 = -\mathbf{R}$ den Vektoren folgende geometrische Bedeutung zuzuordnen (Abb. 1): Der feste Abstandsvektor \mathbf{R} verbindet die Zentren O und O' , der Ortsvektor \mathbf{r} weist von O nach P , der Ortsvektor \mathbf{r}' weist von O' zum selben Aufpunkt P .

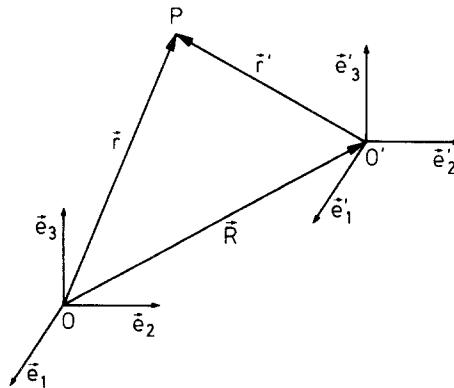


Abb. 1. Atomare Koordinatensysteme

In dieser Interpretation stellt die Entwicklung Gl. (2.1) auch eine Formel dar für die Verschiebung eines Feldes, das durch die Funktion f beschrieben wird. Ein Beispiel dafür ist die bekannte (Einzentrum-)Laplace-Entwicklung des Coulombpotentials $|\mathbf{r} - \mathbf{R}|^{-1}$: Das Potential $1/r'$ einer um \mathbf{R} aus O verschobenen Punktladung wird dargestellt durch die Potentiale der Multipole im Ursprung O .

Ähnlich wie in der Ligandenfeldtheorie [1, 2] die Untersuchung der geometrischen Symmetrie eines Feldes Rückschlüsse auf die Darstellungen der zugehörigen mathematischen Entwicklungen – etwa des Potentials – erlaubt, lassen sich durch Untersuchungen des Transformationsverhaltens räumlicher Funktionen unter Drehungen wie unter Translationen prinzipielle Aussagen über die mathematische Struktur ihrer Additionstheoreme gewinnen. Diese Struktur ist eine analytische Konsequenz des geometrischen Symmetrieverhaltens der in das Additionstheorem eingehenden, verschieden zentrierten Funktionen.

Wir untersuchen im folgenden die Form der durch Gln. (2.1,2) gegebenen Darstellung einer räumlichen Funktion, wie sie aus deren Transformationsverhalten unter Drehungen und Verschiebungen zu schließen ist. Während in der Ligandenfeldtheorie zunächst der Übergang von höherer zu niedriger Symmetrie die Betrachtungsweise bestimmt, ist hier der Umstand wichtig, daß die betrachteten Funktionen an verschiedenen Orten zentriert sind.

Oft ist es für praktische Anwendungen bereits hinreichend, eine Reihenentwicklung folgender Gestalt zu finden

$$f(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \sum_{l_1 l_2} \sum_{m_1 m_2} f_{l_1 l_2}^{m_1 m_2}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_{\mathbf{R}}), \quad (2.3)$$

bei der die Winkelvariablen vollständig separiert sind, während über die Separation von \mathbf{r} und \mathbf{R} zunächst nichts ausgesagt ist (siehe Anhang 1). Die Frage, welche Bedingungen an f zu stellen sind, damit die Existenz einer solchen Reihe gesichert ist, sowie Methoden zu ihrer Auffindung wurden von uns an anderer Stelle untersucht [3–5].

Für die Untersuchung quantentheoretischer Mehrzentrenmatrixelemente ist die Kenntnis einer Entwicklung nach Gln. (2.17,2) bzw. Gl. (2.3) für die als Integranden auftretenden Orbitale und Operatoren von großem Nutzen; sie erlaubt es, die Integrationsvariablen zu separieren. Insbesondere wird die Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen vorteilhaft sein, da dann die Orthogonalitätsrelationen der Kugelflächenfunktionen ausgenutzt werden können. Dies erfordert natürlich die Verwendung von Kugelkoordinaten r, θ, ϕ . Polarwinkel θ und Azimut ϕ werden auch als Raumrichtung Ω zusammengefaßt.

3. Die Entwicklungskoeffizienten der Additionstheoreme

Wir betrachten das Translationsproblem für Funktionen, die in Kugelkoordinaten bezüglich eines geeignet gewählten Koordinatensystems durch die Form $g(\mathbf{r}) Y_l^m(\Omega)$ dargestellt werden können. Zum einen sind solche Funktionen als Atomorbitale sehr gut geeignet, um durch Linearkombination Molekülorbitale zu konstruieren, zum anderen bilden die Y_l^m ein vollständiges Orthogonalsystem, wodurch die Möglichkeit besteht, andere Funktionen, die die Winkelabhängigkeit in komplizierterer Form enthalten, nach Funktionen dieses Typs zu entwickeln. Funktionen, für die eine Darstellung der oben genannten Art möglich ist, transformieren sich folglich unter Drehung wie ein irreduzibler Tensor l -ter Stufe, da der Radialanteil $g(\mathbf{r})$ unter Drehungen invariant ist.

Die Additionstheoreme solcher Funktionen haben zwei wichtige Eigenschaften (I, II), wie wir im folgenden zeigen werden. Die eine Eigenschaft (I) bezieht sich auf die Winkelabhängigkeit der zugehörigen Reihenentwicklung, die andere Eigenschaft (II) bezieht sich auf die Radialabhängigkeit.

(I) *Existiert für eine Funktion der Form $g(\mathbf{r}) Y_L^M(\Omega)$ ein Additionstheorem, dargestellt durch eine Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen, so muß diese Reihe die Form haben*

$$g(|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2|) Y_L^M(\Omega_{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}) = \sum_{l_1 l_2} \sum_{m_1 m_2} g_{l_1 l_2}^L(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) C_{l_1 l_2 L}^{m_1 m_2 M} \cdot Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_{\mathbf{r}_1}) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_{\mathbf{r}_2}). \quad (3.1)$$

Wesentlich hierbei ist das Auftreten des Clebsch-Gordan-Koeffizienten (CGC) $C_{l_1 l_2 L}^{m_1 m_2 M}$, denn die Auswahlregeln dieses Koeffizienten besagen, daß zu bestimmten l_1, m_1 nur solche Terme der Reihe Gl. (3.1) nicht verschwinden, für die gilt:

$$|l_1 - L| \leq l_2 \leq l_1 + L, \quad m_2 = M - m_1, \quad l_1 + l_2 + L = \text{gerade}. \quad (3.2)$$

Die Bedingung Gl. (3.2) bedeutet, daß in Gl. (3.1) die Summe über l_2 abbricht und die Summe über m_2 auf einen einzigen Term reduziert wird. Die Reihenentwicklung Gl. (3.2) kann also höchstens *eine* unendliche Summation enthalten, denn das Tensorprodukt

$$\sum_{\substack{m_1, m_2 \\ (m_1 + m_2 = M)}} C_{l_1 l_2 L}^{m_1 m_2 M} Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_{r_1}) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_{r_2}) \quad (3.3)$$

liefert für jede Ordnung l_1, l_2 gerade einen irreduziblen Tensor der Stufe L .

Die Aussage (I) bedeutet: Jeder einzelne Term der unendlichen Reihe transformiert sich unter Drehungen mit derselben Drehmatrix wie die vollständige Funktion, die durch die gesamte Reihe dargestellt wird. Der Operator der Drehung ist deshalb mit dem Summenzeichen der Reihe vertauschbar. Für numerische Anwendungen ist dies insofern wichtig, als bei jedem Abbruch der Reihe das richtige Symmetrieverhalten gewährleistet bleibt (vgl. Abschnitt 4).

Zum Beweise von (I) bzw. Gl. (3.1) gehen wir davon aus, daß nach Voraussetzung eine Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen möglich ist, d.h. eine Entwicklung der Form

$$g(|r_1 + r_2|) Y_L^M(\Omega_{r_1 + r_2}) = \sum_{l_1 l_2} \sum_{m_1 m_2} A_{l_1 l_2 L}^{m_1 m_2 M}(r_1, r_2) Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_{r_1}) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_{r_2}). \quad (3.4)$$

Inversion von $(r_1 + r_2)$ führt wegen $Y_l^m(\Omega_{-r}) = (-1)^l Y_l^m(\Omega_r)$ auf $(-1)^L = (-1)^{l_1 + l_2}$, so daß gilt $l_1 + l_2 + L = \text{gerade}$.

Unter Drehungen müssen sich linke und rechte Seite von Gl. (3.4) gleich transformieren. Wir machen eine simultane Drehung der Koordinatensysteme, in denen r_1, r_2 sowie $r_1 + r_2$ definiert sind, beschrieben durch einen Satz Eulerwinkel $\omega = (\alpha, \beta, \gamma)$. Dies entspricht einer entgegengesetzten Drehung der Vektoren selbst. Da sich alle Kugelflächenfunktionen wie irreduzible sphärische Tensoren transformieren, folgt, wenn wir mit $r'_1, r'_2, (r_1 + r_2)'$ die gedrehten Vektoren bezeichnen,

$$\begin{aligned} & g(|r'_1 + r'_2|) Y_L^M(\Omega_{r'_1 + r'_2}) \\ &= \sum_{M'} D_{M'M}^{(L)}(\omega) g(|r_1 + r_2|) Y_L^{M'}(\Omega_{r_1 + r_2}) \\ &= \sum_{M'} \sum_{l_1 l_2} \sum_{m_1 m_2} D_{M'M}^{(L)}(\omega) A_{l_1 l_2 L}^{m_1 m_2 M'}(r_1, r_2) Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_{r_1}) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_{r_2}) \\ &= \sum_{l_1 l_2} \sum_{m_1 m_2} \sum_{m'_1 m'_2} A_{l_1 l_2 L}^{m_1 m_2 M}(r_1, r_2) D_{m'_1 m_1}^{(l_1)}(\omega) D_{m'_2 m_2}^{(l_2)}(\omega) Y_{l_1}^{m'_1}(\Omega_{r_1}) Y_{l_2}^{m'_2}(\Omega_{r_2}). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Der Vergleich von Gl. (3.4) und Gl. (3.5) zeigt, daß wegen der Eindeutigkeit einer Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen gelten muß

$$\begin{aligned} & \sum_{M'} D_{M'M}^{(L)}(\omega) A_{l_1 l_2 L}^{m'_1 m'_2 M'}(r_1, r_2) \\ &= \sum_{m_1 m_2} D_{m'_1 m_2}^{(l_1)}(\omega) D_{m'_2 m_2}^{(l_2)}(\omega) A_{l_1 l_2 L}^{m_1 m_2 M}(r_1, r_2) \\ &= \sum_{m_1 m_2} \sum_j C_{l_1 l_2 j}^{m_1 m_2 M'} C_{l_1 l_2 j}^{m_1 m_2 M} D_{m_1 + m_2, m_1 + m_2}^{(j)}(\omega) A_{l_1 l_2 L}^{m_1 m_2 M}(r_1, r_2). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Hierbei wurde die Kopplungsregel für die Kreiselfunktionen verwendet [6].

Beide Seiten von Gl. (3.6) stellen eine Funktion der Eulerwinkel $(\alpha, \beta, \gamma) = \omega$ dar, die durch eine Entwicklung nach Kreiselfunktionen gegeben ist. Da die Kreiselfunktionen ein vollständiges Orthogonalsystem über dem Raum der Eulerwinkel darstellen, ist diese Entwicklung eindeutig. Also müssen die Koeffizienten paarweise gleich sein, und linke und rechte Seite von Gl. (3.6) dürfen nur Kreiselfunktionen der gleichen Ordnung enthalten. Damit verbleibt von der Summe über j nur der Term $j = L$. Weiterhin folgt:

$$M' = m'_1 + m'_2, \quad M = m_1 + m_2 \quad (3.7a, b)$$

$$\sum_{\substack{m_1, m_2 \\ (m_1 + m_2 = M)}} C_{l_1 l_2 j}^{m_1 m_2 M} A_{l_1 l_2 L}^{m_1 m_2 M}(r_1, r_2) = \delta_{j, L} A_{l_1 l_2 L}^{m'_1 m'_2 M'}(r_1, r_2) / C_{l_1 l_2 L}^{m'_1 m'_2 M'}. \quad (3.7c)$$

Nun ist die linke Seite der letzten Gleichung von m'_1, m'_2 unabhängig, also muß auch die rechte Seite unabhängig davon sein. Folglich muß $A_{l_1 l_2 L}^{m'_1 m'_2 M'}$ folgendermaßen in ein Produkt zerlegbar sein:

$$A_{l_1 l_2 L}^{m'_1 m'_2 M'} = C_{l_1 l_2 L}^{m'_1 m'_2 M'} \cdot g_{l_1 l_2}^L(r_1, r_2), \quad \text{q.e.d.} \quad (3.8)$$

Setzt man dies zur Probe wieder in Gl. (3.7) ein, so sieht man, daß Gl. (3.7) erfüllt ist, denn es gilt mit Hilfe der Orthogonalitätsrelationen für Clebsch-Gordan-Koeffizienten mit $m_1 + m_2 = M$,

$$\sum_{m_1, m_2} C_{l_1 l_2 j}^{m_1 m_2 M} C_{l_1 l_2 L}^{m_1 m_2 M} g_{l_1 l_2}^L(r_1, r_2) = \delta_{j, L} g_{l_1 l_2}^L(r_1, r_2). \quad (3.9)$$

Rein formal kann auch die Fouriertransformationemethode [7] zum Beweis von (I) bzw. Gl. (3.1) verwendet werden (vgl. Anhang 2). Dabei ist aber die Ursache für das Auftreten des Clebsch-Gordan-Koeffizienten, nämlich die Transformationseigenschaften irreduzibler Tensoren unter Drehung, nicht ersichtlich.

Für skalare Funktionen, d.h. für $L = 0$, gilt

$$C_{l_1 l_2 0}^{m_1 m_2 0} = (-1)^{l_2 + m_2} (2l_2 + 1)^{-1/2} \delta_{l_1, l_2} \delta_{m_1, m_2}, \quad (3.10)$$

und es ergibt sich aus (I), wenn wir mit $r_1 r_2 \cos \omega = \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2$

$$P_l(\cos \omega) = [4\pi / (2l + 1)] \sum_m Y_l^{m*}(\Omega_{r_1}) Y_l^m(\Omega_{r_2}) \quad (3.11)$$

ausnutzen, die folgende Aussage: Für ein skalares Feld hat das Additionstheorem stets die Form

$$g(|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2|) = \sum_l (-1)^l [(2l + 1) / 4\pi]^{1/2} g_{l, l}^{L=0}(r_1, r_2) P_l(\cos \omega). \quad (3.12)$$

Die Reihenentwicklung nach Kugelflächenfunktionen reduziert sich also in diesem Fall auf eine Reihe nach Legendrepolyomen, wie es sein muß.

Bisher wurde die Winkelabhängigkeit der Funktionen studiert, die in die Reihenentwicklung eingehen, welche das Additionstheorem darstellt. Wir betrachten jetzt die Radialabhängigkeit dieser Funktionen und zeigen, daß die auftretenden Radialfunktionen die folgende Eigenschaft (II) haben:

(II) *Existiert für eine reguläre räumliche Funktion $f(\mathbf{r})$ ein Additionstheorem der Form*

$$f(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) = \sum_{l_1 l_2} \sum_{m_1 m_2} (-1)^{l_2} f_{l_1 l_2}^{m_1 m_2}(r_1, r_2) Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_{r_1}) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_{r_2}), \quad (3.13)$$

so gilt in der Umgebung von

$$a) r_1 = O$$

$$f_{l_1 l_2}^{m_1 m_2}(r_1, r_2) = a_1 r_1^{l_1} + a_2 r_1^{l_1+1} + a_3 r_1^{l_1+2} + \dots, \quad (3.14a)$$

$$b) r_2 = O$$

$$f_{l_1 l_2}^{m_1 m_2}(r_1, r_2) = b_1 r_2^{l_2} + b_2 r_2^{l_2+1} + b_3 r_2^{l_2+2} + \dots. \quad (3.14b)$$

Dabei ist

$$a_i = a_i(r_2), \quad b_i = b_i(r_1), \quad i = 1, 2, \dots. \quad (3.14c)$$

Um dies zu zeigen, betrachten wir eine Funktion $f(\mathbf{r})$, die in der Umgebung des Ursprungs ($\mathbf{r} = \mathbf{0}$) regulär ist, d.h. in eine 3-dimensionale Taylorreihe entwickelt werden kann:

$$f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{0}) + \mathbf{r}(\partial f / \partial \mathbf{r})_0 + (1/2) \cdot \sum_{i,j} x_i x_j (\partial^2 f / \partial x_i \partial x_j)_0 + \dots. \quad (3.15)$$

Wir gehen in jeder Ordnung der Reihe von den kartesischen Koordinaten x_j zu Kugelkoordinaten über, indem wir x_1, x_2, x_3 durch die drei regulären Kugelfunktionen erster Ordnung $r \cdot Y_1^{-1}, r \cdot Y_1^0, r \cdot Y_1^1$ darstellen. Nachfolgende Ausreduktion der Produkte der Kugelflächenfunktionen liefert die Terme der l -ten Ordnung in der Taylorentwicklung Gl. (3.15) in der Form:

$$r^l \{c_0 Y_0(\Omega) + c_1 Y_1(\Omega) + \dots + c_l Y_l(\Omega)\}. \quad (3.16)$$

Durch anschließende Umordnung nach aufsteigenden Y_l^m erhält man

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} f_l(r) Y_l^m(\Omega), \quad (3.17)$$

wobei f_l in der Umgebung von $r = O$ die folgende Taylorreihendarstellung hat:

$$f_l(r) = C_l^{(0)} r^l + C_{l+1}^{(0)} r^{l+1} + \dots. \quad (3.18)$$

Das bedeutet, daß die Potenzreihenentwicklung von f_l keine Potenzen enthalten kann, deren Ordnung kleiner als l ist. Daraus folgt sofort die Eigenschaft (II) der Radialfunktion einer Reihenentwicklung, die ein Additionstheorem darstellt, d.h. es gelten die Gl.n. (3.14a-c).

4. Zur Konvergenz der Einzentrum-Entwicklung für skalare Slater-Funktionen

Die Brauchbarkeit der Additionstheoreme räumlicher Funktionen für numerische Berechnungen hängt von der Konvergenzgeschwindigkeit ihrer Reihenentwicklung ab. Wir haben bereits für eine Reihe von Funktionen Additionstheoreme in expliziter Form gewonnen [5]. Von besonderem Interesse für Molekülrechnungen ist das Additionstheorem für Slaterfunktionen, das die Verschiebung der Slaterorbitale (STO's) und damit bestimmte rechnerische Vereinfachungen erlaubt. Wir wollen in diesem Abschnitt als repräsentatives Beispiel die Konvergenz derjenigen Reihenentwicklung mit der durch (I) gegebenen Struktur numerisch untersuchen, die die Verschiebung skalarer Slaterfunktionen vermittelt. Da sich herausstellt, daß die das Additionstheorem repräsentierende Entwicklung, d.h. die Verschiebungsformel, die wir analytisch ableiten konnten [5], von einfacher Struktur ist und gut konver-

giert, stellt die Möglichkeit dieser Transformation des Slaterorbitals, insbesondere für hohe Quantenzahlen, einen wesentlichen Fortschritt gegenüber bisherigen Versuchen dar, Entwicklungsformeln für Slaterfunktionen aufzustellen.

Wir betrachten hier der Einfachheit halber eine unnormierte Slaterfunktion

$$(\beta r)^{n-1} e^{-\beta r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (4.1)$$

mit $n = 2, l = 0$, deren Ursprung O ist. Für das von O um R verschobene Slaterorbital lautet die Reihenentwicklung [8] nach Gl. (3.1)

$$\beta \cdot |r - R| \cdot \exp \{-\beta |r - R|\} = \lim_{L \rightarrow \infty} f_L(\beta; r, R, \cos \omega), \quad (4.2)$$

wobei die Partialsummen f_L gegeben sind durch

$$f_L(\beta; r, R, \cos \omega) = \sum_{\lambda=0}^L (2\lambda + 1)(rR)^{-1/2} \zeta_{n=2,\lambda}(\beta; r, R) P_\lambda(\cos \omega). \quad (4.3)$$

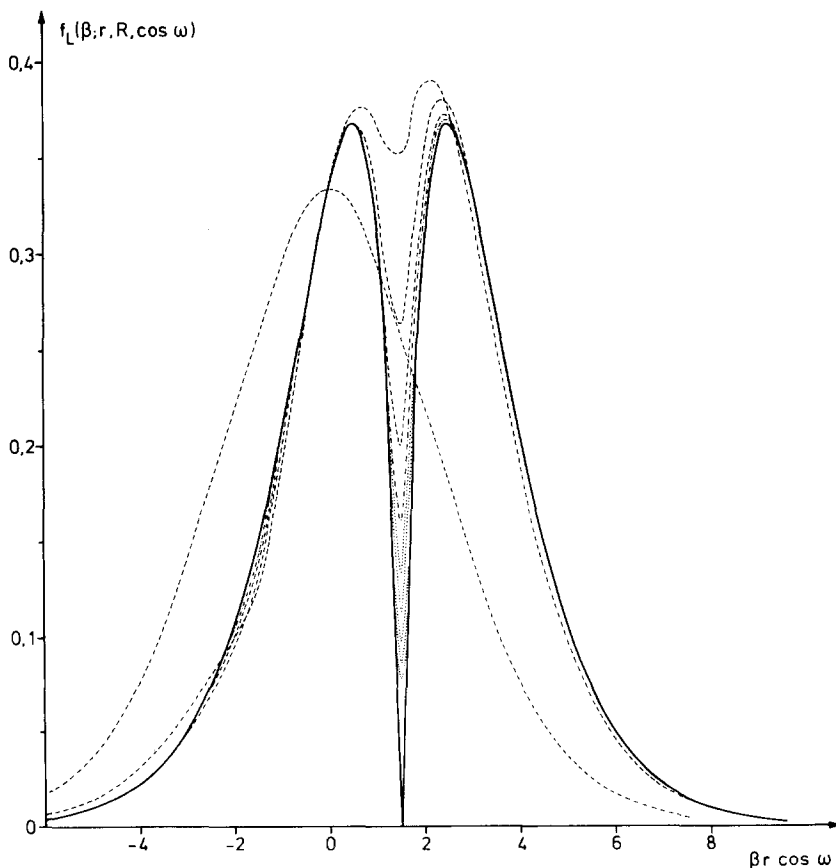


Abb. 2. Partialsummen $f_0, f_2, f_4, \dots, f_{18}$ des Additionstheorems eines an $\beta R = 1,5$ zentrierten Slater-s-Orbitals

Die Radialfunktion $\zeta_{2,\lambda}(\beta; r, R)$ ist in Ref. [8] definiert. Wir betrachten die Approximation der Slaterfunktion in Abhängigkeit von r , wenn r in die gleiche Richtung ($\cos \omega = 1$) bzw. in die entgegengesetzte Richtung ($\cos \omega = -1$) fällt wie der Kernpositionsvektor R , der die Lage des Ursprungs (Zentrums) der Slaterfunktion definiert.

Die Partialsummen für $L = 0, 2, 4, \dots, 18$ sind aufgetragen als Funktionen von βR für $\beta R = 1,5$ (Abb. 2) und für $\beta R = 5,0$ (Abb. 3). Der Vergleich mit dem ebenfalls dargestellten exakten Verlauf der Slaterfunktion Gl. (4.2) zeigt, daß die das Additionstheorem repräsentierende Reihe in beiden Fällen rasch gegen die exakten Funktionswerte konvergiert. Weitere numerische Nachprüfungen ergaben, daß der hier dargestellte Fall repräsentativ ist für beliebige Werte von R und ω .

Es fällt auf, daß die einzelnen Partialsummen nicht – wie die Funktion selbst – nur von $|r - R|$ abhängen, sondern erst im Grenzübergang $L \rightarrow \infty$ dieses Verhalten zeigen. Dieser Sachverhalt ist bei unendlichen Reihen nicht verwunderlich.

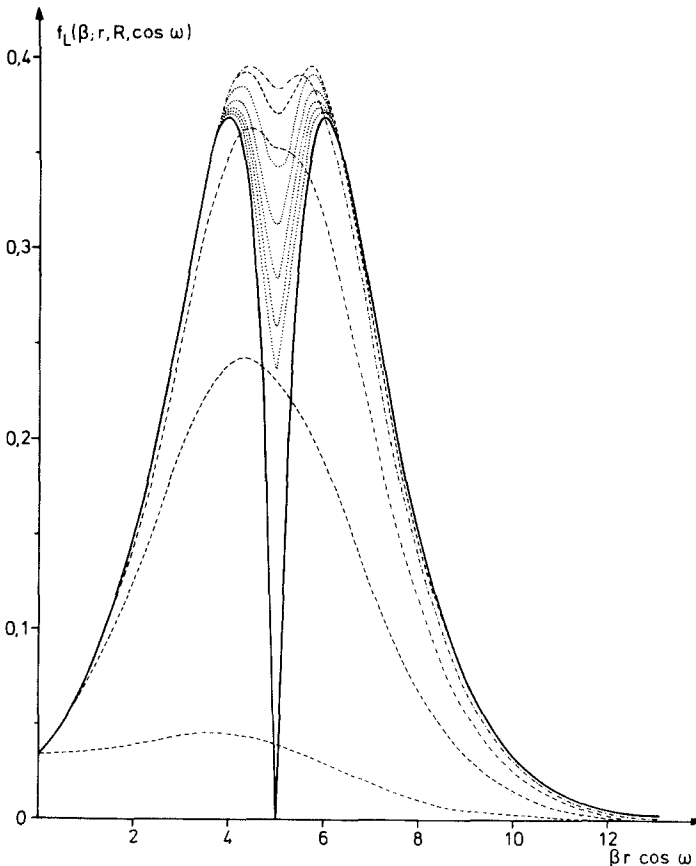


Abb. 3. Partialsummen $f_0, f_2, f_4, \dots, f_{18}$ des Additionstheorems eines an $\beta R = 5,0$ zentrierten Slater- s -Orbitals

Besonders bemerkenswert ist deshalb die Tatsache, daß bei Transformation unter Drehung – wie durch (I) gezeigt – jeder einzelne Term der unendlichen Reihe dasselbe Verhalten zeigt wie die entwickelte Funktion. Daraus folgt: Der Operator der Drehung ist mit den Summationszeichen der unendlichen Entwicklung vertauschbar. Jede Approximation ist unabhängig von der Orientierung des Koordinatensystems, in dem sie berechnet wird.

5. Reduktion von Mehrzentren- auf Einzentrum-Integrale

Bei den heute üblichen LCAO-MO-SCF-Methoden zur *ab initio*-Berechnung von Molekülen stellt die Auswertung der auftretenden Mehrzentren-Molekülintegrale nach wie vor ein zentrales Problem dar, wenn man den Rechnungen keine Gaußsche Basis zugrunde legt. Für die Berechnung größerer Moleküle oder bestimmter Eigenschaften ist es aber gerade wünschenswert, nicht-Gaußsche, etwa exponentialartige, Basisfunktionen zu benutzen, nicht zuletzt wegen der immens großen Zahl der bei Verwendung einer Gauß-Basis auftretenden Molekülintegrale und wegen des unphysikalischen Verhaltens einer Gauß-Funktion in Kernnähe und in großem Abstand vom Kern. Die allgemeine Verwendung nicht-Gaußscher Basisfunktionen scheiterte bisher an den auftretenden Mehrzentren-Molekülintegralen, die nicht auswertbar waren oder zumindest nicht mit angemessenem Aufwand. Die Untersuchung der bei der Auswertung solcher Mehrzentren-Integrale auftretenden Schwierigkeiten zeigt, daß das Problem schrittweise einer Lösung nähergebracht werden kann.

In Molekülrechnungen (im Rahmen der LCAO-Theorie) benutzt man Orbitale und Operatoren, die in verschiedenen Koordinatensystemen definiert sind. Da als Atomorbitale zweckmäßigerweise solche Funktionen gewählt werden, die die Winkelabhängigkeit in Form von Kugelflächenfunktionen enthalten, ist es vorteilhaft, Kugelkoordinaten zu verwenden. Das jeweilige Koordinatensystem, in dem z.B. ein Orbital definiert ist, ist im zugehörigen Atomkern verankert. Man kann daher von "atomaren Kugelkoordinatensystemen" sprechen; ein Begriff, der sich selbst erklärt.

Die Atomfunktionen sollen die folgende Form haben:

$$\chi_{\alpha}(\mathbf{r}) = g_{N_{\alpha}}(|\mathbf{r}|) Y_{L_{\alpha}}^{M_{\alpha}}(\Omega_{\mathbf{r}}), \quad (5.1)$$

wobei α für den Satz aller die Funktion charakterisierenden Quantenzahlen und sonstigen Parameter steht. Über die funktionale Form der Radialfunktionen wird zunächst nichts vorausgesetzt. Soll $\chi_{\alpha}(\mathbf{r})$ ein Slater-Orbital (STO) repräsentieren, so steht α für

$$\alpha = (N_{\alpha}, L_{\alpha}, M_{\alpha}, \zeta_{\alpha}), \quad (5.2)$$

und es ist

$$g_{N_{\alpha}}(|\mathbf{r}|) = C_{N_{\alpha}} r^{N_{\alpha}-1} \exp(-\zeta_{\alpha} r) \quad (5.3a)$$

mit der Normierungskonstante

$$C_{N_{\alpha}} = (2\zeta_{\alpha})^{N_{\alpha}+1/2} [(2N_{\alpha})!]^{-1/2}. \quad (5.3b)$$

Eine Funktion $\chi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$ hat in einem im Endpunkt A des Ortsvektors \mathbf{R}_A verankerten Koordinatensystem dieselbe Gestalt wie die Funktion $\chi_\alpha(\mathbf{r})$ in einem im Ursprung O verankerten Koordinatensystem. Deshalb ist $\chi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$ eine an A "zentrierte" Funktion, $\chi_\alpha(\mathbf{r})$ ist eine an O "zentrierte" Funktion. Wir nehmen im folgenden stets an, daß alle atomaren Koordinatensysteme an den verschiedenen Zentren in allen sich entsprechenden Achsen parallel sind, d.h. wir betrachten "parallele atomare Kugelkoordinatensysteme". Das Additionstheorem für ein Orbital der Form Gl. (5.1) hat dann nach (I) folgendes Aussehen:

$$\chi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \sum_{l_1 l_2} \sum_{m_1 m_2} (-1)^{l_2} g_{l_1 l_2}^{N_\alpha L_\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_A) C_{l_1 l_2 L_\alpha}^{m_1 m_2 M_\alpha} Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_{\mathbf{r}_A}). \quad (5.4)$$

Bei der Berechnung der Matrixelemente ist jeweils über den gesamten Raum zu integrieren. Dabei hat man die Freiheit, das zur Integration verwendete Koordinatensystem völlig willkürlich zu wählen, denn die Matrixelemente sind invariant gegen beliebige Translationen des zur Integration verwendeten Koordinatensystems. Das bedeutet:

$$\int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' f(\mathbf{r}' - \mathbf{R}), \quad (5.5)$$

wobei \mathbf{R} beliebig gewählt werden kann. Die Schwierigkeit, die einer Auswertung solcher Integrale über nicht-Gaußsche Basisfunktionen entgegensteht, ist bekanntlich dadurch bedingt, daß die Atomorbitale und Operatoren an verschiedenen Zentren definiert sind, man aber im Raume eines jeden Elektrons in einem einheitlichen Koordinatensystem integrieren muß. Eine Vereinfachung des Problems wird erreicht durch Verminderung der Zahl der Zentren und/oder der Dimensionalität des Integrals.

Eine Verminderung der Zentrenzahl ist erreichbar durch sukzessive Anwendung des Additionstheorems für die entsprechende Funktion (falls dieses verfügbar ist), d.h. durch *Verschiebung* der Atomorbitale bzw. Operatoren von einem Zentrum auf ein anderes. Die Dimensionalität der Molekülintegrale läßt sich reduzieren durch Berücksichtigung der aus der *Drehsymmetrie* folgenden Struktur der Additionstheoreme, wie sie in Abschnitt 3 diskutiert wurde. Wenn die Atomorbitale an jedem Atomkern des Moleküls in parallelen atomaren Kugelkoordinatensystemen definiert sind, können die Aussagen über die Additionstheoreme dazu benutzt werden, die Winkelabhängigkeiten der in Mehrzentrenintegralen auftretenden "Ladungsdichten" zu separieren, denn die Additionstheoreme Gln. (2.1–3) haben die Gestalt von Reihenentwicklungen, bei denen die Winkelabhängigkeiten in Form von Kugelflächenfunktionen von den Radialabhängigkeiten getrennt sind. Die Integration über die Winkelvariablen kann dann ausgeführt werden, wodurch das Molekülintegral auf Radialintegrale reduziert wird. Die Molekülintegrale werden daher dargestellt als Reihen, deren Terme nur noch Einzentrum(Radial-)Integrale enthalten sowie Kugelflächenfunktionen, deren Argumente die Orientierungen der Kernpositionsvektoren sind. Frühere Autoren, die ebenfalls versuchten, Additionstheoreme zur Berechnung von Mehrzentren-Molekülintegralen zu verwenden, hatten keine expliziten Formeln zur Verfügung und waren deshalb gezwungen, einen wesentlich komplizierteren Formalismus zu verwenden [14].

Die Mehrzentren-Molekülintegrale sind die Matrixelemente der Wechselwirkungsenergien, die in den Molekülrechnungen auftreten. Sie werden im allgemeinen in fünf (unten als a–e bezeichnete) Haupttypen eingeteilt. Diese Klassifizierung berücksichtigt die physikalische Bedeutung des Operators, die Zahl der Elektronen (1 oder 2) sowie die Anzahl der Zentren (2, 3 oder 4) der im Integranden enthaltenen Funktionen, d.h. der Atomorbitale und des Operators. Dabei sind die Einzentrum-Integrale, bei denen alle Funktionen bzw. Operatoren im Integranden am selben Punkt zentriert sind, außer acht gelassen. Da diese Integrale in der Regel für jeden Basissatz leicht berechenbar sind, werden sie in dieser Arbeit nicht gesondert betrachtet. Im folgenden untersuchen wir, wie sich die Zwei- und Mehrzentren-Molekülintegrale mit Hilfe der oben erhaltenen Resultate vereinfachen lassen.

a) *Überlappintegral (2-Zentren-1-Elektron-Integral):*

$$\langle A\alpha|B\beta\rangle = \int dr \chi_\alpha^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \chi_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B). \quad (5.6)$$

Hier sind \mathbf{R}_A bzw. \mathbf{R}_B die Ortsvektoren, die die Position der beiden Kerne A und B festlegen. Verwenden wir Gl. (5.5) und setzen $\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B = \mathbf{R}_{AB} = \mathbf{R}$, so folgt, wenn das Orbital χ_β mit Hilfe des Additionstheorems nach (I) bzw. (3.1) ausgedrückt und die Winkelintegration ausgeführt wird,

$$\langle A\alpha|B\beta\rangle = \sum_{l=|L_\alpha - L_\beta|}^{L_\alpha + L_\beta} (-1)^l \left[\int_0^\infty dr r^2 g_{N_\alpha}(r) g_{L_\alpha l}^{N_\beta L_\beta}(r, R) \right] C_{L_\alpha l L_\beta}^{M_\alpha(M_\beta - M_\alpha)M_\beta} Y_l^{M_\beta - M_\alpha}(\Omega_R). \quad (5.7)$$

Wegen des Clebsch-Gordan-Koeffizienten und der Orthonormierungsrelation folgt also eine *endliche* Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen¹.

b) *Kernanziehungsintegral mit gemischter Dichte (2-Zentren-1-Elektron-Integral):*

$$\langle A\alpha|r_A^{-1}|B\beta\rangle = \int dr \chi_\alpha^*(\mathbf{r}) r^{-1} \chi_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AB}). \quad (5.8)$$

Für dieses Integral erhalten wir ein analoges Ergebnis wie unter (a), wenn wir das Produkt $r^{-1} \chi_{N_\alpha, L_\alpha}^{M_\alpha}(\mathbf{r})$ als "effektives Orbital" betrachten und das zugehörige Additionstheorem verwenden. Offenbar ist $\langle A\alpha|r_B^{-1}|B\beta\rangle$ und das obige Integral äquivalent, wie man durch Vertauschen von A und B sieht. Äquivalente Integrale werden unten nicht mehr gesondert betrachtet.

c) *Kernanziehungsintegral mit Einzentrum-Dichte (2-Zentren-1-Elektron-Integral):*

$$\langle A\alpha|r_B^{-1}|A\beta\rangle = \int dr \chi_\alpha^*(\mathbf{r}) |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AB}|^{-1} \chi_\beta(\mathbf{r}). \quad (5.9)$$

¹ Falls im Additionstheorem für das Orbital die Radialfunktion $g_{L_\alpha l}^{N_\alpha}(r, R)$ separierbar ist, so daß $g_{L_\alpha l}^{N_\alpha}(r, R) = f(r) \cdot h(R)$ gilt, so läßt sich in Gl. (5.7) auch die Abhängigkeit von R abseparieren. Dies ist jedoch bei den üblichen Orbitalen nicht der Fall. Zwar enthalten die Additionstheoreme die Radialfunktion im allgemeinen in der obigen Form, aber genauer in der Form $f(r_{<}) \cdot h(r_{>})$ [3–5], so daß das Radialintegral an der Stelle R aufgetrennt werden muß, weshalb eine echte Separation der R -Abhängigkeit nicht möglich ist.

Bei diesem Integral kann für den Operator die entsprechende Reihe eingesetzt werden. Dies ist die bekannte Laplace-Entwicklung [3]. Es folgt:

$$\left\langle A\alpha \left| \frac{1}{r_B} \right| A\beta \right\rangle = \sum_{l=|L_\alpha-L_\beta|}^{L_\alpha+L_\beta} \frac{4\pi}{2l+1} \left[\int_0^\infty dr r^2 r^l r^{l-1} g_{N_\alpha}(r) g_{N_\beta}(r) \right] \cdot \langle L_\alpha M_\alpha | l, M_\alpha - M_\beta | L_\beta M_\beta \rangle Y_l^{m_{2\alpha} - M_\beta}(\Omega_R). \tag{5.10}$$

Der Gaunt-Koeffizient $\langle l_1 m_1 | l_2 m_2 | l_3 m_3 \rangle$ ist in Anhang 2 durch G 1. (A2.6) definiert.

Alle 2-Zentren-1-Elektron-Integrale sind also von dieser Winkelstruktur, und zwar unabhängig von der Wahl der Orbitalbasis. Sie sind grundsätzlich durch eine endliche Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen darstellbar.

d) Kernanziehungintegral (3-Zentren-1-Elektron-Integral):

$$\langle A\alpha | r_B^{-1} | C\beta \rangle = \int dr \chi_\alpha^*(r) |r - R_{AB}|^{-1} \chi_\beta(r - R_{AC}). \tag{5.11}$$

Zur Berechnung dieses Integrals kann für den Operator die Laplace-Entwicklung und für das rechts stehende Orbital das entsprechende Additionstheorem benutzt werden. Damit folgt unter Berücksichtigung der Auswahlregeln, die die Clebsch-Gordan-Koeffizienten liefern:

$$\begin{aligned} \langle A\alpha | r_B^{-1} | C\beta \rangle = & \sum_{l=0}^\infty \sum_{l_1=|L_\alpha-l|}^{L_\alpha+l} \sum_{l_2=|L_\beta-l_1|}^{L_\beta+l_1} \frac{4\pi}{2l+1} \left[\int_0^\infty dr r^2 \frac{r^{l_1}}{r^{l_1+l_2}} g_{N_\alpha}(r) g_{N_\beta}^{l_1 l_2}(r, R_{AC}) \right] \\ & \cdot \sum_{m_2} \langle L_\alpha M_\alpha | l, M_\alpha - M_\beta + m_2 | l_1, M_\beta - m_2 \rangle \\ & \cdot C_{l_1 l_2 l}^{(M_\beta - m_2) m_2 M_\beta} Y_l^{M_\alpha + m_2 - M_\beta}(\Omega_{R_B}) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_{R_C}). \end{aligned} \tag{5.12}$$

Hierbei gilt:

$$r_{<}^B = \text{Min}(r, R_{AB}), \quad r_{>}^B = \text{Max}(r, R_{AB}). \tag{5.13}$$

Die Summationen über l_1 und l_2 laufen wegen des CGC in Zweierschritten. Das Integral ist damit dargestellt durch eine unendliche Reihe, deren Koeffizienten durch endliche Summen geliefert werden.

Wir betrachten jetzt Spezialfälle von Gl. (5.11), die häufig auftreten; zunächst beschränken wir uns auf *s*-Orbitale. Dann ist

$$L_\alpha = M_\alpha = L_\beta = M_\beta = 0.$$

Für *s*-Orbitale folgt wegen des CGC und des Gaunt-Koeffizienten

$$\begin{aligned} \langle A\alpha | r_B^{-1} | C\beta \rangle = & \sum_{l=0}^\infty (-1)^l (4\pi)^{1/2} (2l+1)^{-3/2} \left[\int_0^\infty dr r^2 r^{l_1} r^{l_2} r^{l-1} g_{N_\alpha}(r) g_{l_1 l_2}^{N_\beta 0}(r, R_{AC}) \right] \\ & \cdot \sum_{m_2} Y_l^{m_2}(\Omega_{R_{AB}}) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_{R_{AC}}). \end{aligned} \tag{5.14}$$

Verwenden wir jetzt das Additionstheorem für Legendre-Polynome und den Kosinussatz, so folgt

$$\langle A\alpha | r_B^{-1} | C\beta \rangle = \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l [4\pi(2l+1)]^{-1/2} \left[\int_0^{\infty} dr r^2 r_{<}^{B_l} r_{>}^{B^{-l-1}} g_{N_\alpha}(r) g_{ii}^{N_\beta 0}(r, R_{AC}) \right] \\ \cdot P_l \left[\frac{R_{AB}^2 + R_{AC}^2 - R_{BC}^2}{2R_{AB}R_{AC}} \right]. \quad (5.15)$$

Damit ist das Integral durch die Abstände der drei Zentren dargestellt. Weitere Vereinfachungen sind erst möglich, wenn das Radialintegral berechnet ist und es sich zeigen sollte, daß die unendliche Reihe durch bekannte Funktionen darstellbar ist.

Einen weiteren Spezialfall der Gl. (5.11) erhält man, wenn man die lineare Anordnung betrachtet, d.h. $\Omega_{R_{AB}} = \Omega_{R_{AC}} = \Omega_R$. In diesem Fall haben in Gl. (5.10) die Kugelflächenfunktionen gleiches Argument und können ausreduziert werden. Die verbleibende Summation über m_2 liefert einen Racah-Koeffizienten W [9]. Also folgt, falls alle drei Zentren auf einer Geraden liegen,

$$\langle A\alpha | r_B^{-1} | C\beta \rangle \\ = \sum_{j=|L_\alpha-L_\beta|}^{L_\alpha+L_\beta} \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l_1=|L_\alpha-l|}^{L_\alpha+l} \sum_{l_2=|L_\beta-l_1|}^{L_\beta+l_1} [(2l_1+1)(2l_2+1)]^{1/2} C_{l_1 l_\alpha}^{000} C_{l_2 l_\beta}^{000} \right. \\ \left. \left[\int_0^{\infty} dr r^2 r_{<}^{B_l} r_{>}^{B^{-l-1}} g_{N_\alpha}(r) g_{i_1 i_2}^{N_\beta L_\beta}(r, R_{AC}) \right] W(L_\alpha, l, L_\beta, l_2; l, j) \right\} \\ \cdot C_{L_\alpha j L_\beta}^{M_\alpha(M_\beta-M_\alpha)M_\beta} Y_j^{M_\beta-M_\alpha}(\Omega_R). \quad (5.16)$$

Wir können daher feststellen, daß ein 3-Zentren-Kernanziehungsintegral im Falle der linearen Anordnung dieselbe Struktur bezüglich einer Reihenentwicklung nach Kugelflächenfunktionen aufweist wie die 2-Zentren-1-Elektron-Integrale. Die Reihe über die Kugelflächenfunktionen, die die Orientierung der Zentren beschreiben, bricht ab.

e) 2-Elektronen-Integrale

Der allgemeinste Typ des 2-Elektronen-Integrals ist das 4-Zentren-Integral

$$\langle A\alpha B\beta | r_{12}^{-1} | C\gamma D\delta \rangle = \int dr_1 \int dr_2 \chi_\alpha^*(r_1) \chi_\beta^*(r_2 - R_{AB}) \\ \cdot |r_1 - r_2|^{-1} \chi_\gamma(r_1 - R_{AC}) \chi_\delta(r_2 - R_{AD}). \quad (5.17)$$

Mit Hilfe der entsprechenden Additionstheoreme können die drei Orbitale und der Operator verschoben werden. Nach der Ausreduktion der Produkte der Kugel-

flächenfunktionen können die Integrationen über die Winkel ausgeführt werden. Es folgt:

$$\begin{aligned}
& \langle A\alpha B\beta | r_{12}^{-1} | C\gamma D\delta \rangle \\
&= \sum_{\substack{l_1 l_2 \\ m_1 m_2}} \sum_{l, m} \sum_{\substack{l_3 l_4 \\ m_3 m_4}} \sum_{\substack{l_5 l_6 \\ m_5 m_6}} (2l + 1)[(2l_3 + 1)(2L_\alpha + 1)]^{-1/2} \\
&\cdot C_{l_3 l_\alpha}^{000} C_{l_1 l_5}^{000} C_{l_3 l_\alpha}^{m_3 m M_\alpha} C_{l_1 l_5}^{m_1 m m_5} C_{l_1 l_2 L_\beta}^{m_1 m_2 M_\beta} C_{l_3 l_4 L_\gamma}^{m_3 m_4 M_\gamma} C_{l_5 l_6 L_\delta}^{m_5 m_6 M_\delta} \\
&\cdot \left[\int_0^\infty d\rho_1 \rho_1^2 g_{N_\alpha}(\rho_1) g_{l_3 l_4}^{N_\gamma L_\gamma}(\rho_1, R_{AC}) \int_0^\infty d\rho_2 \rho_2^2 \rho^l < \rho >^{-l-1} g_{l_1 l_2}^{N_\beta L_\beta}(\rho_2, R_{AB}) g_{l_5 l_6}^{N_\delta L_\delta}(\rho_2, R_{AD}) \right] \\
&\cdot Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_{R_{AB}}) Y_{l_4}^{m_4}(\Omega_{R_{AC}}) Y_{l_6}^{m_6}(\Omega_{R_{AD}}). \tag{5.18}
\end{aligned}$$

Spezialfälle des 4-Zentren-Integrals sind die folgenden: Für s -Orbitale erhalten wir mit Hilfe der Auswahlregeln, die die CGC liefern

$$\begin{aligned}
& \langle A\alpha B\beta | r_{12}^{-1} | C\gamma D\delta \rangle \\
&= \sum_{\substack{l_2 l_4 l_6 \\ m_2 m_4 m_6}} (-1)^{l_2 + l_4 + l_6} [(2l_6 + 1)(2l_4 + 1)]^{-1} C_{l_2 l_4 l_6}^{000} \\
&\cdot \left[\int_0^\infty d\rho_1 \rho_1^2 g_{N_\alpha}(\rho_1) g_{l_4 l_4}^{N_\gamma 0}(\rho_1, R_{AC}) \int_0^\infty d\rho_2 \rho_2^2 \rho^l < \rho >^{-l-1} g_{l_2 l_2}^{N_\beta 0}(\rho_2, R_{AB}) g_{l_6 l_6}^{N_\delta 0}(\rho_2, R_{AD}) \right] \\
&\cdot C_{l_2 l_4 l_6}^{m_2 m_4 m_6} Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_{R_{AB}}) Y_{l_4}^{m_4}(\Omega_{R_{AC}}) Y_{l_6}^{m_6}(\Omega_{R_{AD}}). \tag{5.19}
\end{aligned}$$

Hierbei bricht eine der Summen wegen des CGC ab, da z.B. $|l_2 - l_4| \leq l_6 \leq l_2 + l_4$; die beiden anderen Summen bleiben unendlich.

Andere Spezialfälle kann man erhalten, wenn zwei oder mehr Zentren zusammenfallen, oder auch, wenn mehrere Richtungen übereinstimmen. Zum Beispiel ergibt sich für den Fall $R_{AC} \parallel R_{AD}$:

$$\begin{aligned}
& \langle A\alpha B\beta | r_{12}^{-1} | C\gamma D\delta \rangle \\
&= (4\pi)^{-3/2} \sum_{\substack{l_2 l_4 l_6 \\ m_2 m_4 m_6}} (-1)^{l_4} C_{l_2 l_4 l_6}^{000} C_{l_6 l_4 l_2}^{000} (2l_4 + 1)^{-1/2} \\
&\cdot \left[\int_0^\infty d\rho_1 \rho_1^2 g_{N_\alpha}(\rho_1) g_{l_4 l_4}^{N_\gamma 0}(\rho_1, R_{AC}) \int_0^\infty d\rho_2 \rho_2^2 \rho^l < \rho >^{-l-1} g_{l_2 l_2}^{N_\beta 0}(\rho_2, R_{AB}) g_{l_6 l_6}^{N_\delta 0}(\rho_2, R_{AD}) \right] \\
&\cdot P_{l_2}(\cos \omega). \tag{5.20}
\end{aligned}$$

Hierbei sind zwei der drei Summen unendlich (z.B. die Summen über l_2 und l_4), während die dritte Summe wegen der Auswahlregel $|l_2 - l_4| \leq l_6 \leq l_2 + l_4$ endlich bleibt.

6. Diskussion

Für eine räumliche Funktion $f(\mathbf{r})$ existiert ein Additionstheorem, wenn es möglich ist, die von der Differenz zweier Ortsvektoren \mathbf{r} und \mathbf{R} abhängige Funktion $f(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ auszudrücken durch neue Funktionen, die jeweils nur von \mathbf{r} oder \mathbf{R} abhängen. Das

Additionstheorem wird dann durch eine Einzentrum-Entwicklung der Funktion f um O repräsentiert, wenn R einen festen Abstand zweier Zentren O und A charakterisiert, so daß die an A zentrierte Funktion f ausgedrückt wird durch am Ursprung O zentrierte Funktionen $h(\mathbf{r})$.

In dieser Arbeit haben wir die analytische Struktur der Additionstheoreme räumlicher Funktionen $f(\mathbf{r})$ studiert, die sich wie irreduzible Tensoren transformieren. Es genügt, zunächst solche Funktionen

$$f(\mathbf{r}) = g(r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi) \quad (6.1)$$

zu untersuchen, da sich räumliche Funktionen in der Regel nach diesen entwickeln lassen.

Das Additionstheorem der nach Gl. (6.1) definierten Funktion $f(\mathbf{r})$ wird zweckmäßig als Reihenentwicklung nach Kugelflächenfunktionen dargestellt, wie sie durch Gl. (2.3) gegeben ist. Wir haben gezeigt, daß eine solche Reihenentwicklung eine ganz charakteristische Struktur besitzt. Die eine in Abschnitt 3 formulierte Eigenschaft (I) sagt aus, daß die Koeffizienten der Reihe die "magnetischen Quantenzahlen" stets nur in Form eines Clebsch-Gordan-Koeffizienten enthalten. Das Auftreten dieses Koeffizienten hat die weitere wichtige Konsequenz, daß statt einer – eigentlich zu erwartenden – doppelt unendlichen Reihe nur eine einfach unendliche Reihe auftritt, wie sie durch Gln. (3.1,2) gegeben ist. Die Entwicklungskoeffizienten dieser Reihe enthalten neben den Clebsch-Gordan-Koeffizienten noch eine Radialfunktion, die nur von den Kernabständen abhängt. Die andere, ebenfalls in Abschnitt 3 untersuchte Eigenschaft (II) betrifft den Verlauf dieser Radialfunktion für kleine Abstände vom Ursprung. Die Radialfunktion nach Gl. (3.4) verhält sich für kleines r_1 bzw. r_2 wie ein Atomorbital, d.h. wie die exakte Lösung des Wasserstoffproblems. Dies erleichtert es zum Beispiel, Potenzreihenentwicklungen für diese Radialfunktionen zu ermitteln.

Unter Verwendung dieser Resultate werden Reihenentwicklungen für die bei LCAO-MO-Rechnungen auftretenden Mehrzentren-Molekülintegrale abgeleitet, die nur noch Radialintegrale enthalten. Als Operator wird dabei nur der Coulomb-Operator $1/r$ betrachtet, da dies der in der Quantenchemie wesentliche Operator ist. Matrixelemente anderer Operatoren sind in der Regel auf die hier betrachteten Matrixelemente zurückführbar. So lassen sich etwa die Matrixelemente des Laplace-Operators, d.h. die Erwartungswerte der kinetischen Energie, bei Verwendung der üblichen Basissätze auf eine Linearkombination von Überlappintegralen reduzieren. Die Ausnutzung der allgemein Struktur (I) der Additionstheoreme macht es möglich, und zwar unabhängig von der speziellen Form des verwendeten Basissatzes, die Dimensionalität der Molekülintegrale zu reduzieren: a) die 3-dimensionale Integration der 1-Elektron-Integrale wird auf mehrere eindimensionale Integrationen und b) die 6-dimensionale Integration der 2-Elektronen-Integrale wird auf zweidimensionale Integrationen reduziert. Es verbleiben nur Integrationen über die Radialvariablen, und nur diese hängen von der speziellen Wahl des Basissatzes der Form Gl. (5.1) ab.

Jedes Mehrzentren-Molekülintegral läßt sich stets als Funktion der Kernpositionsvektoren auffassen; es hängt ab von der Richtung der Kernpositionsvektoren (Winkelabhängigkeit) und von deren Länge bzw. vom Abstand der Zentren (Radialabhängigkeit). Die hier gefundenen Darstellungen der Mehrzentrenintegrale sind Entwicklungen nach dem vollständigen Orthogonalsystem der Kugelflächenfunktionen, die als Argumente die Winkelvariablen der Kernpositionsvektoren enthalten. Wir haben gezeigt, daß diese Reihentwicklungen der Integrale – ähnlich wie die der Additionstheoreme – eine ganz charakteristische Form der Winkelabhängigkeit haben müssen, die nur durch den Typ des Integrals, nicht aber durch die Wahl des Basissatzes bestimmt wird, wenn die Basisfunktionen die Form Gl. (5.1) haben. Für jedes Mehrzentrenintegral wird durch diese Reihenentwicklung die Winkelabhängigkeit von der Radialabhängigkeit separiert. Da sich die Kugelflächenfunktionen nach den irreduziblen Darstellungen der Kugeldrehgruppe transformieren, bieten solche Reihenentwicklungen einen günstigen Ausgangspunkt zur Ausnutzung räumlicher Symmetrien bei der Berechnung quantenmechanischer Matrixelemente [10].

Zur zahlenmäßigen Auswertung der Molekülintegrale sind Reihenentwicklungen der angegebenen Form ebenfalls gut geeignet, denn die auftretenden Größen wie z.B. Kugelflächenfunktionen, Clebsch-Gordan-Koeffizienten, Racah-Koeffizienten usw. lassen sich mit Hilfe von Standardprogrammen leicht und schnell berechnen. Die hier angegebenen Resultate sind allgemein gültig, wurden aber insbesondere im Hinblick auf eine Basis entwickelt, deren Radialfunktionen exponentialartiges Verhalten zeigen, etwa Slaterfunktionen (Slater-Type-Orbitals, STO's) oder reduzierte Besselfunktionen (RBF's) [11]. Für diese beiden Funktionsklassen ist uns das Additionstheorem in einer Form bekannt, die es ermöglicht, die in Abschnitt 5 auftretenden Radialintegrale analytisch auszuwerten und in eine Form zu bringen, die auch eine numerische Auswertung zuläßt [5, 12]. Die Konvergenzgeschwindigkeit der Reihe, die ein Molekülintegral repräsentiert, wird offensichtlich durch die Schnelligkeit bestimmt, mit der die das Additionstheorem der Orbitale darstellende Reihe konvergiert. In Abschnitt 4 haben wir an einem Beispiel gezeigt, daß das Additionstheorem für STO's rasch konvergiert, so daß auch eine schnelle Konvergenz der hier abgeleiteten Reihenentwicklungen für die Mehrzentrenintegrale zu erwarten ist. Für einige Typen der in Abschnitt 5 diskutierten Molekülintegrale (nämlich für Überlapp-, Kernanziehungs- und Coulomb-Integrale) ist es uns bereits gelungen, extrem kompakte Darstellungen abzuleiten, die die diskutierte Winkelstruktur besitzen [13]. Die in der vorliegenden Arbeit nicht weiter untersuchten Radialintegrale konnten dabei in analytischer Form durch einfache Linearkombinationen bzw. Reihenentwicklungen von reduzierten Besselfunktionen dargestellt werden, deren rasche und genaue numerische Auswertung unproblematisch ist.

In der Literatur finden sich viele Versuche früherer Autoren, Mehrzentrenintegrale über Slaterfunktionen ebenfalls durch Reihenentwicklungen nach Kugelflächenfunktionen darzustellen [14]. Die bisher erzielten Resultate lassen sich aber meist nur als formale Lösungen des Problems auffassen, denn die meisten der von früheren Autoren angegebenen Ausdrücke für die Mehrzentrenintegrale sind so

kompliziert, daß eine numerische Auswertung mit vertretbarem Aufwand kaum möglich erscheint. Der Grund dafür ist darin zu sehen, daß die allgemeine Struktur der Integrale, die in dieser Arbeit diskutiert wird, bei Verwendung anderer Methoden nicht zu Tage tritt.

In früheren Arbeiten gelang es verschiedenen Autoren [15], Zweizentren-Integrale über STO's unter Verwendung elliptischer Koordinaten analytisch zu berechnen; eine Verallgemeinerung der dabei angewendeten Methoden auf den Mehrzentrenfall erwies sich aber als sehr schwierig und war bisher nur in Einzelfällen möglich [16]. Selbst im Zweizentren-Fall sind die nach unserer Methode erzielten Resultate aber sehr viel übersichtlicher und leichter anwendbar als diejenigen, die unter Verwendung elliptischer Koordinaten erzielt wurden. Die Darstellung von Mehrzentren-Molekülintegralen über exponentialartige Basisfunktionen durch Reihenentwicklungen nach Kugelflächenfunktionen, wie sie in dieser Arbeit diskutiert wird, scheint daher die dem Problem am besten angepaßte Form zu sein. Die effektive Auswertung der in den Reihenentwicklungen auftretenden und noch nicht behandelten Radialintegrale soll an anderer Stelle diskutiert werden.

Da die Struktur der Reihe, die ein Mehrzentrenintegral darstellt, nur vom Typ des Integrals, nicht aber von der speziellen Form der benutzten Atomorbitale abhängt, sind die Ergebnisse für jeden Basissatz der Form Gl. (5.1), also auch für Gaußfunktionen gültig. Für diese sind aber bekanntlich die Molekülintegrale mit Hilfe des Produkttheorems der Gaußfunktionen [17] relativ leicht berechenbar, so daß die Verwendung des vergleichsweise komplizierten Additionstheorems nicht nötig ist. Für andere, etwa exponentialartige Atomfunktionen steht jedoch kein vergleichbarer Königsweg offen, so daß sich die Verwendung der hier diskutierten Eigenschaften der Additionstheoreme räumlicher Funktionen anbietet. Während die meisten der bisher in der Literatur verwendeten Auswertungsmethoden auf sehr unterschiedliche und äußerst komplizierte Endformeln für Molekülintegrale führten, hat die hier diskutierte Methode der systematischen Anwendung der Additionstheoreme räumlicher Funktionen den Vorteil, daß alle Integraltypen in gleicher Weise behandelt werden können, und daß die Ergebnisse einen gleichartigen Charakter besitzen.

Anhang 1: Mehrzentren-Entwicklungen

Eine Verallgemeinerung von Gl. (3.3) auf den Fall, daß die Funktion f als Argument die Summe von mehr als zwei Vektoren enthält, ist möglich. Man erhält dann im Falle von drei Vektoren eine sogenannte Bipolarentwicklung der Form [21, 22]:

$$\begin{aligned}
 & f(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3) \\
 &= \sum_{l_1 l_2 l_3} \sum_{m_1 m_2 m_3} f_{l_1 l_2 l_3}^{m_1 m_2 m_3}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_{\mathbf{r}_1}) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_{\mathbf{r}_2}) Y_{l_3}^{m_3}(\Omega_{\mathbf{r}_3}) \quad (\text{A1.1})
 \end{aligned}$$

Solche Reihen sind zur Behandlung der Wechselwirkung zwischen Molekülen [18], für thermodynamische Fragen [19] sowie zur Berechnung von Mehrteilchen-

matrixelementen von Vorteil [20]. Die Verallgemeinerung auf n Vektoren ergibt die Polypolarentwicklungen [21, 22]

$$\begin{aligned}
 & f(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \dots + \mathbf{r}_n) \\
 &= \sum_{l_1 l_2 \dots l_n} \sum_{m_1 m_2 \dots m_n} f_{l_1 l_2 \dots l_n}^{m_1 m_2 \dots m_n}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_{\mathbf{r}_1}) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_{\mathbf{r}_2}) \dots Y_{l_n}^{m_n}(\Omega_{\mathbf{r}_n})
 \end{aligned} \tag{A1.2}$$

Anhang 2: Beweis von (I) mittels Fouriertransformation

Es gilt [23]:

$$\begin{aligned}
 & f(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \\
 &= 4(2\pi)^{1/2} \sum_{l_1 l_2} \sum_{m_1 m_2} i^{l_1 + l_2} Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_{\mathbf{r}_1}) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_{\mathbf{r}_2}) \int dk \bar{f}(\mathbf{k}) j_{l_1}(kr_1) j_{l_2}(kr_2) Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_{\mathbf{k}}) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_{\mathbf{k}})
 \end{aligned} \tag{A2.1}$$

Falls nun f die folgende Gestalt hat

$$f(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) = g(|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2|) Y_L^M(\Omega_{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}), \tag{A2.2}$$

so ist die Fouriertransformierte

$$\bar{f}(\mathbf{k}) = (2\pi)^{-3/2} \int d\mathbf{r} g(r) Y_L^M(\Omega_{\mathbf{r}}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \tag{A2.3}$$

Mit Hilfe der Rayleigh-Entwicklung der ebenen Welle [24] folgt

$$\bar{f}(\mathbf{k}) = (2\pi)^{-3/2} 4\pi i^L \left[\int dr r^2 j_L(kr) g(r) \right] Y_L^M(\Omega_{\mathbf{k}}) \cdot (-1)^L. \tag{A2.4}$$

Einsetzen von Gl. (A2.4) in Gl. (A2.1) ergibt

$$\begin{aligned}
 g(|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2|) Y_L^M(\Omega_{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}) &= 8 \sum_{l_1 l_2} i^{l_1 + l_2 - L} \langle LM | l_1 m_1 | l_2 m_2 \rangle \int_0^\infty dr r^2 g(r) \\
 &\quad \cdot \int_0^\infty dk k^2 j_L(kr) j_{l_1}(kr_1) j_{l_2}(kr_2) Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_{\mathbf{r}_1}) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_{\mathbf{r}_2}).
 \end{aligned} \tag{A2.5}$$

Hierbei ist der Gaunt-Koeffizient gegeben durch

$$\begin{aligned}
 \langle LM | l_1 m_1 | l_2 m_2 \rangle &= \int d\Omega Y_L^{M*}(\Omega) Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) \\
 &= [(2l_2 + 1)(2l_1 + 1)]^{1/2} [4\pi(2L + 1)]^{-1/2} C_{l_1 l_2 L}^{000} C_{l_1 l_2 L}^{m_1 m_2 M}.
 \end{aligned} \tag{A2.6}$$

Damit folgt Gl. (4.1), wenn wir setzen

$$\begin{aligned}
 g_{l_1 l_2}^L(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= 4\pi^{-1/2} [(2l_2 + 1)(2l_1 + 1)/(2L + 1)]^{1/2} i^{l_1 + l_2 - L} C_{l_2 l_1 L}^{000} \int_0^\infty dr r^2 g(r) \\
 &\quad \cdot \int_0^\infty dk k^2 j_L(kr) j_{l_1}(kr_1) j_{l_2}(kr_2).
 \end{aligned} \tag{A2.7}$$

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. Steinborn, E. O., Filter, E.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **38**, 247 (1975)
4. Steinborn, E. O., Filter, E.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **38**, 261 (1975)
5. Steinborn, E. O., Filter, E.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **38**, 273 (1975)
6. Rose, M. E.: *Elementary theory of angular momentum*, S.58, Gl. (4.25). New York: Wiley 1967
7. Siehe Ref. [3], Abschnitt 4
8. Siehe Ref. [5], Gl. (4.1)
9. Siehe Ref. [6], Gl. (6.5b)
10. Fieck, G.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **49**, 199 (1978)
11. Filter, E., Steinborn, E. O.: *J. Math. Phys.* **19**, 79 (1978)
12. Das Additionstheorem für nicht-skalare Slaterfktn. wird an anderer Stelle publiziert
13. Filter, E., Steinborn, E. O.: *Phys. Rev.* **A18**, 1 (1978)
14. Barnett, M. P., Coulson, C. A.: *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* **A243**, 221 (1951); Silverstone; H. J.: *J. Chem. Phys.* **45**, 4377 (1966); **46**, 4368 (1967); **47**, 537 (1967); **48**, 4098, 4106, 4108 (1968); Harris, F. E., Michels, H. H.: *Advan. Chem. Phys.* **13**, 205 (1967)
15. Roothaan, C. C. J.: *J. Chem. Phys.* **19**, 1445 (1951); **24**, 947 (1951); Ruedenberg, K., Roothaan, C. C. J., Jaunzemis, W.: *J. Chem. Phys.* **24**, 201 (1956); Ruedenberg, K., O-Ohata, K.: *J. Math. Phys.* **7**, 539 (1966); Wahl, A. C., Cade, P. E., Roothaan, C. C. J.: *J. Chem. Phys.* **41**, 2578 (1964); O-Ohata, K., Ruedenberg, K.: *J. Math. Phys.* **7**, 547 (1966); Christoffersen, R. E., Ruedenberg, K.: *J. Chem. Phys.* **49**, 4301 (1968); Silver, D. M., Ruedenberg, K.: *J. Chem. Phys.* **49**, 4301, 4306 (1968); Mehler, E. L.: *J. Chem. Phys.* **53**, 2581 (1970); Shibuya, T., Wulfman, C.: *Proc. Roy. Soc. (London)* **A286**, 376 (1966)
16. Steinborn, E. O., Ruedenberg, K.: *Intern. J. Quantum Chem.* **6**, 413 (1972)
17. Shavitt, I.: *Methods in computational physics*, Alder, B., Fernbach, S., Rotenberg, M. (Eds.), Vol. 2, S.3. New York: Academic Press 1963
18. Hirschfelder, J. O.: *Advan. Chem. Phys.* **12**, 1 (1967)
19. Yasuda, H. Y., Yamamoto, T.: *Progr. Theoret. Phys.* **45**, 1485 (1968)
20. Salmon, L. S., Birss, F. W., Ruedenberg, K.: *J. Chem. Phys.* **49**, 4293 (1968)
21. Steinborn, E. O.: *Chem. Phys. Letters* **3**, 671 (1969)
22. Steinborn, E. O., Ruedenberg, K.: *Advan. Quantum Chem.* **7**, 1 (1973)
23. Siehe Ref. [3], Gl. (4.7)
24. Siehe Ref. [3], Gl. (4.6)

Received February 26, 1979