

wird. Aus den bekannten Matrizen $a_{ik}^{(e)}$ und $a_{ik}^{(u)}$ für die Fälle Ib und IIb folgt dann

für den Fall Ib:

$$\sigma_e = \frac{n}{n-1} \quad \text{und} \quad \sigma_u = -\frac{26n}{9(n-1)} \quad (14,15a)$$

und für den Fall IIb:

$$\sigma_e = \frac{3n}{4(n-1)} \quad \text{und} \quad \sigma_u = -\frac{33n}{26(n-1)}. \quad (14,15b)$$

Führt man noch die folgende Bezeichnung ein

für den Fall Ib:

$$\varepsilon_e = 9/52; \quad \varepsilon_u = -1/2 \quad (14,16a)$$

und für den Fall IIb:

$$\varepsilon_e = 13/33; \quad \varepsilon_u = -2/3, \quad (14,16b)$$

so lautet die Gl. (14,13) ausführlich

$$x_e^{-1} = \left[\frac{n+2(n-1)\varepsilon_e\sigma_e}{2(\sum_i x_i^2 + 2\sigma_e \sum_i x_i x_{i+1})} \right]^{1/2} \quad (14,13')$$

und die entsprechende Formel für x_u^{-1} geht daraus durch Ersetzen von σ_e und ε_e durch resp. σ_u und ε_u hervor. Die zugehörige Schwankung kann in entsprechender Weise nach (14,14) ausgewertet werden, was dem Leser überlassen bleiben möge.

Zur Behandlung der Zweizentren-Wechselwirkungsintegrale*

Von H. PREUSS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforsch. 10a, 211–215 [1955]; eingegangen am 15. Januar 1955)

Es werden die zur Zeit vorliegenden Möglichkeiten zur numerischen Bestimmung der Zweizentren-Wechselwirkungsintegrale diskutiert und ein neuer vereinfachender Berechnungsweg angegeben, der bei Verwendung von elektronischen Rechenmaschinen durchgeführt werden kann. Der Anwendungsbereich einer vom Verfasser früher angegebenen Abschätzung für Integrale wird erweitert. Abschließend wird eine zweckmäßige Bezeichnungsweise der Integrale vorgeschlagen und auf einen numerischen Zusammenhang zwischen Austauschintegralen und einfacheren Integraltypen hingewiesen.

In der Theorie der chemischen Bindung stellen bekanntlich die auftretenden Wechselwirkungsintegrale ein umfangreiches mathematisches und numerisches Problem dar, das zur Zeit nur in wenigen Fällen und in speziellen Bereichen für die praktische Anwendung erledigt vorliegt.

Es handelt sich vornehmlich um sieben Integraltypen, die bei der Berechnung der Energie auftreten, wenn die Gesamtmolekülfunktion als Produkt von Einelektronenfunktionen angesetzt wird¹.

Seien die Zentren mit a und b und die Einelektronenfunktionen mit Φ bezeichnet (die analytischen Unterscheidungen bezüglich der Quantenzahlen werden durch Φ' , Φ'' , Φ''' angedeutet), so ergeben sich die Integrale

$$[\Phi_a, \Phi_b] = \int \Phi_a \Phi_b d\tau, \quad (1)$$

$$[a^{-1} | \Phi_a, \Phi_b] = \int \Phi_a \frac{1}{r_a} \Phi_b d\tau;$$

$$[b^{-1} | \Phi_a, \Phi_a'] = \int \Phi_a \frac{1}{r_b} \Phi_a' d\tau, \quad (2)$$

$$[a^{-2} | \Phi_a, \Phi_b'] = \int \Phi_a \frac{1}{r_a^2} \Phi_b' d\tau;$$

$$[b^{-2} | \Phi_a, \Phi_a'] = \int \Phi_a \frac{1}{r_b^2} \Phi_a' d\tau, \quad (3)$$

$$[\Delta | \Phi_a \Phi_b' | \Phi_a'' \Phi_b'''] = \int \Phi_a \Phi_b' \Delta \Phi_a'' \Phi_b''' d\tau, \quad (4)$$

$$[\Phi_a \Phi_b' | \Phi_a'' \Phi_b'''] = \int \Phi_a (1) \Phi_b' (2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_a'' (1) \Phi_b''' (2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (5)$$

$$[\Phi_a \Phi_a' | \Phi_a'' \Phi_b'''] = \int \Phi_a (1) \Phi_a' (2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_a'' (1) \Phi_b''' (2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (6)$$

$$[\Phi_b \Phi_a' | \Phi_a'' \Phi_b'''] = \int \Phi_b (1) \Phi_a' (2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_a'' (1) \Phi_b''' (2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (7)$$

die man allgemein als Überlappings-, Übergangs- und Impulsintegrale (1), (2, 3), (4) und weiter als Coulomb-Ionen (Hybrid)- und Austauschintegrale bezeichnet (5), (6), (7).

Als Einelektronenfunktion Φ_λ werden fast durchweg Slater-Funktionen benutzt:

¹ H. J. Kopineck, Z. Naturforsch. 5a, 420 [1950].

* Eine Herausgabe aller am Max-Planck-Institut f. Physik (Göttingen) berechneten Integraltabellen ist in der nächsten Zeit beabsichtigt.



$$\Phi_{\lambda}(i) = C_{nlm} r_{\lambda i}^{n-1} e^{-\alpha_{\lambda i} r_{\lambda i}} P_l^m(\cos \vartheta_{\lambda}) \cdot \begin{cases} 1/\sqrt{2} & m=0, \\ \cos m\varphi & 1 \leq m \leq l, \\ \sin m\varphi & 1 \leq m \leq l, \end{cases} \quad (8)$$

$$C_{nlm} = \frac{(2\alpha_{\lambda i})^{n+1/2}}{[\pi(2n)!]^{1/2}} \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{1/2},$$

doch sind in letzter Zeit auch wasserstoffähnliche Funktionen benutzt worden, die als Linearkombinationen von (8) aufgefaßt werden können².

Die analytische Behandlung der Integrale (1) bis (4) bietet keine Schwierigkeiten, zumal man in (4) von der Tatsache Gebrauch machen kann, daß (8) Lösung eines einfachen Einzentrenproblems ist, so daß sich (4) oft als ein Aggregat von Überlappungs- und Übergangsintegralen (1), (2), (3) darstellen läßt³. Zweckmäßig werden zur Berechnung elliptische Koordinaten eingeführt

$$r_a = \frac{R}{2}(\mu + v), r_b = \frac{R}{2}(\mu - v), \varphi;$$

$$d\tau = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\mu^2 - v^2) d\mu dv d\varphi \quad (9)$$

$$1 \leq \mu \leq \infty, -1 \leq v \leq +1, 0 \leq \varphi \leq 2\pi,$$

so daß sich die Integrale (1) bis (4) auf die Funktionen

$$A_n(\sigma, \alpha) = \int_{\sigma}^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx \quad B_n(\alpha) = \int_{-1}^{+1} x^n e^{-\alpha x} dx \quad (10)$$

und

$$C_n(\beta, \alpha) = - \int_{-1}^{+1} x^n \text{Ei}(-(1+x)\beta) e^{+\alpha x} dx \quad (11)$$

zurückführen lassen, die besonders bezüglich (10) in der Literatur ausreichend genau und in großen Bereichen tabelliert vorliegen⁴. Das Integral (11) dagegen, welches nur bei der Berechnung von (3) auftritt, liegt noch nicht vollständig numerisch bestimmt vor. Einige Autoren geben daher (3) und (4) explizit an, so daß neben (10) noch Logarithmen und das Exponentialintegral auftreten⁵. Die analytischen Darstellungen von (1), (2), (3) und (4) sind in der Literatur häufig angegeben

worden^{1, 2, 6, 7}, doch sind zur Zeit Tabellen bevorzugt nur für den Fall gleicher Abschirmzahlen $\alpha_{\lambda i}$ (8) in den Φ -Funktionen zu finden, wenn man von (1) absieht, das für beliebige $\alpha_{\lambda i}$ berechnet wurde⁸, sowie von (2), das für Hydride der ersten Periode in kleinen Bereichen numerisch angegeben ist⁹.

Für die Berechnung von (5) und (6) wird die Entwicklung

$$\frac{1}{r_{12}} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{m=+n} \frac{(n-|m|)!}{(n+|m|)!} \frac{r_{<}^n}{r_{>}^{n+1}} \cdot P_n^{(m)}(\cos \vartheta_1) P_n^{(m)}(\cos \vartheta_2) e^{im(\varphi_1 - \varphi_2)} \quad (12)$$

[$r_{>}$ = größter Wert von r_1, r_2 , $r_{<}$ = kleinster Wert von r_1, r_2] verwendet, die dann, nach Übergang zu elliptischen Koordinaten, wieder im wesentlichen auf die Funktionen (10) führt⁵. Dagegen ist man bei der Behandlung der Austauschintegrale (7) auf die Entwicklung

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{2}{R} \sum_{\tau=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} C_{\tau k} Q_{\tau}^k(\mu_{>}) P_{\tau}^k(\mu_{<}) P_{\tau}^k(v_1) \cdot P_{\tau}^k(v_2) \cos k(\varphi_1 - \varphi_2), \quad (13)$$

$$C_{\tau k} = (-1)^k \varepsilon_k (2\tau + 1) \left[\frac{(\tau - k)!}{(\tau + k)!} \right]^2, \quad \varepsilon_0 = 1, \quad \varepsilon_k = 2, \quad k \geq 2,$$

($\mu_{>}$ größter Wert von μ_1, μ_2 , entspr. $\mu_{<}$)

angewiesen, die zu recht umständlichen Formeln führt und das Integral (7) zweifellos zum Schwerpunkt der Integralberechnungen werden läßt¹⁰. Von einigen Autoren sind daher andere Integrationsmethoden vorgeschlagen worden¹¹, doch ist obiger Integrationsweg der übliche und führt unter anderem auf Integrale der Form

$$H_{\tau}^k(m, \alpha; n, \beta) = \int_1^{\infty} \int_1^{\infty} Q_{\tau}^k(\mu_{>}) P_{\tau}^k(\mu_{<}) [(\mu_1^2 - 1) \cdot (\mu_2^2 - 1)]^{k/2} e^{-(\alpha\mu_1 + \beta\mu_2)} \mu_1^m \mu_2^n d\mu_1 d\mu_2, \quad (14)$$

$$G_{\tau}^k(m, \varrho) = \int_{-1}^{+1} e^{-\varrho v} P_{\tau}^k(v) v^m (1 - v^2)^{k/2} dv, \quad (15)$$

² H. J. Kopineck, Z. Naturforsch. **7a**, 785 [1952].

³ H. J. Kopineck, Z. Naturforsch. **7a**, 314 [1952].

⁴ M. Kotani, A. Amemiya u. T. Simose, Proc. Phys. Math. Soc. Japan **20**, Extra-Nr. 1 [1938]; H. Preuß, Z. Naturforsch. **9a**, 376 [1954].

⁵ Z. B. H. Hellmann „Einführung in die Quantenchemie“, Wien 1937, Tabellenanhang; C. A. Coulson, Proc. Cambridge Phil. Soc. **38**, 210 [1942].

⁶ Hilfsintegrale dazu z. B. N. Rosen, Phys. Rev. **38**, 255, 2099 [1931]; weitere Literatur in den zitierten Arbeiten.

⁷ Z. B. G. Araki u. W. Watari, Progr. Theor. Phys. **6**, 961 [1951]; M. Kotani u. Mitarbb.; G. Araki u. T. Murai, Progr. Theor. Phys. **8**, 615 [1952].

⁸ R. S. Mulliken, C. A. Riecke, D. Orloff u. H. Orloff, J. chem. Phys. **17**, 1249 [1949]. H. H. Jaffe, J. chem. Phys. **21**, 258 [1953].

⁹ M. Kotani, A. Amemiya u. T. Simose, Proc. Phys. Math. Soc. Japan **22**, Extra-Nr. 1 [1940].

¹⁰ H. Ruedenberg, J. chem. Phys. **19**, 1549 [1951].

¹¹ M. P. Barnett u. C. A. Coulson, Phil. Mag. **38**, 634 [1947].

von denen (15) wieder ausreichend tabelliert vorliegt¹², während (14) nur für $\alpha = \beta$ numerisch berechnet ist¹². Vom Verfasser sind in letzter Zeit für (14) im Falle $\alpha \neq \beta$ Tabellen vorgelegt worden⁴.

An dieser Stelle sei auf einige wichtige Unterschiede in der Berechnung von (7) hingewiesen, die in den verwendeten Abschirmzahlen ihren Grund haben. Zu diesem Zweck erweitern wir die Bezeichnungsweise der Integrale, indem wir die $\alpha_{\lambda i}$ -Werte der Funktionen Φ (8) darüber schreiben; für (7) ergibt sich also, wenn $\gamma, \delta, \varepsilon, \omega$ bestimmte Zahlenwerte für $\alpha_{\lambda i}$ sind:

$$[\overset{\gamma}{\Phi}_b \overset{\delta}{\Phi}_a | \overset{\varepsilon}{\Phi}_a \overset{\omega}{\Phi}_b], \quad (16)$$

und wir können daher, da sich nach Einführen der elliptischen Koordinaten der Zusammenhang von α, β, ϱ in (14), (15) und $\gamma, \delta, \varepsilon, \omega$ von (16) zu

$$\alpha = \frac{R}{2}(\gamma + \varepsilon), \quad \varrho = (\gamma - \varepsilon) \frac{R}{2} \text{ bzw. } (\delta - \omega) \frac{R}{2} \quad (17)$$

$$\beta = \frac{R}{2}(\delta + \omega), \quad (\text{bezeichnet mit } \varrho_1, \varrho_2)$$

ergibt und (7) sich als eine Linearkombination der Produkte

$$H_{\tau}^k(m, \alpha; n, \beta) G_{\tau}^k(m, \varrho_1) G_{\tau}^k(n, \varrho_2) \quad (18)$$

darstellt, was man sehr leicht nachrechnen kann, folgende Feststellung treffen: Da $G_{\tau}^k(m, 0)$ für $\tau > m + k$ ab identisch verschwindet (Orthogonalität der Kugelfunktionen), so werden sich die bei einer Zweielektronenbindung vorkommenden Austauschintegrale

$$[\overset{\varepsilon}{\Phi}_b \overset{\delta}{\Phi}_a | \overset{\varepsilon}{\Phi}_a \overset{\delta}{\Phi}_b] [\overset{\varepsilon}{\Phi}_b \overset{\delta}{\Phi}_a | \overset{\delta}{\Phi}_a \overset{\delta}{\Phi}_b] [\overset{\delta}{\Phi}_b \overset{\delta}{\Phi}_a | \overset{\delta}{\Phi}_a \overset{\delta}{\Phi}_b]^{1,2,4,7}$$

geschlossen darstellen lassen, während die ersten beiden allerdings Hilfsintegrale (14) mit $\alpha \neq \beta$ verlangen. Die beiden Integrale

$$[\overset{\varepsilon}{\Phi}_b \overset{\delta}{\Phi}_a | \overset{\delta}{\Phi}_a \overset{\varepsilon}{\Phi}_b]^9, \quad [\overset{\varepsilon}{\Phi}_b \overset{\varepsilon}{\Phi}_a | \overset{\delta}{\Phi}_a \overset{\delta}{\Phi}_b]$$

dagegen führen auf eine unendliche Reihendarstellung in (18) und kommen mit $\alpha = \beta$ in (14) aus. Bei komplizierteren Bindungsverhältnissen (z. B. Mehrzentrenprobleme) und erweiterten Funktionsansätzen können dann auch Integrale vom

Typ (16) ($\gamma, \delta, \varepsilon, \omega$ untereinander ungleich) auftreten, wobei

$$[\overset{\gamma}{\Phi}_b \overset{\delta}{\Phi}_a | \overset{\varepsilon}{\Phi}_a \overset{\delta}{\Phi}_b]$$

beispielsweise noch durch eine endliche Reihe angegeben werden könnte.

Die Erfahrungen, wie weit man die auftretenden unendlichen Reihen aufsummieren muß, um ausreichende Genauigkeit zu erhalten, sind gering; sie hängen zum Teil auch von den Größenverhältnissen aller vorkommenden Integrale ab. Bei gemeinsamem Auftreten von 1s-, 2s- sowie 2p-Funktionen in (7) zeigte sich, daß Glieder mit $\tau \geq 4$ in (18) vernachlässigt werden können⁹, dagegen wird über eine schlechte Konvergenz bei Verwendung von nur 1s-Funktionen berichtet¹³. In allen diesen Fällen wäre beispielsweise vorzuschlagen, eine von den in (7) nach Einführen der elliptischen Koordinaten auftretenden Exponentialfunktionen $\exp(-\alpha r)$ durch ein Polynom im Bereich $-1 \leq v \leq +1$ anzunähern und damit wieder Endlichkeit der Reihen zu erzwingen.

Zur Zeit liegen in der Literatur, mit wenigen Ausnahmen⁹, nur die Integrale (5), (6), (7) mit Funktionen gleicher effektiver Abschirmzahlen tabelliert vor^{1, 2, 7, 12, 14}.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Schwierigkeiten zu umgehen, die sich besonders noch durch die Menge der erforderlichen Integrale ergeben und durch die Genauigkeit, mit der sie zuweilen bestimmt werden müssen. So sind die Integrale (2), (4), (5), (6) zum großen Teil auf solche vom Typ (1) und ähnliche zurückgeführt worden¹⁵.

In den letzten Jahren zeichnet sich eine Wandlung der Situation ab, die durch das Aufkommen schneller elektronischer Rechenmaschinen bedingt ist. So erscheint es angebracht, sich über die einzelnen Schritte der Durchführung eines Integralprogramms klar zu werden, nachdem die Analytik vorliegt¹⁶. Andererseits sind dadurch Verfahren in den Bereich möglicher Durchführung gekommen, die zwar einfacher sind, aber früher aus arbeitszeitlichen Gründen außerhalb des Interesses standen. Im Hinblick darauf soll ein neuer Weg zur Berechnung der Austauschintegrale vorgeschlagen werden.

Als expliziter Ausdruck für r_{12} ergibt sich

¹² M. Kotani u. Mitarbb.⁴

¹³ H. Hellmann, Acta Physicochimica URSS 1, 913 [1935].

¹⁴ H. J. Kopineck, Z. Naturforschg. 6a, 177 [1951].

¹⁵ C. C. Roothaan, J. chem. Phys. 19, 1445 [1951].

¹⁶ K. Ruedenberg, "On the Two-Centre Exchange Integrals", Preprint.

$$r_{12} = \frac{1}{R} \sqrt{2 r_{a1} r_{a2} r_{b1} r_{b2} A_1 A_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) - \frac{1}{2} \{ R^4 - R^2 (r_{a1}^2 + r_{a2}^2 + r_{b1}^2 + r_{b2}^2) + (r_{a1}^2 - r_{b1}^2)(r_{a2}^2 - r_{b2}^2) \}},$$

$$A_i = \sqrt{1 - \frac{(R^2 - r_{ai}^2 - r_{bi}^2)^2}{4 r_{ai}^2 r_{bi}^2}}, \quad (19)$$

der nach Einführen von elliptischen Koordinaten übergeht in

$$r_{12} = \frac{R}{\sqrt{2}} \sqrt{a \cos(\varphi_1 - \varphi_2) + b} \quad (20)$$

$$a = \sqrt{(\mu_1^2 - 1)(\mu_2^2 - 1)(1 - \nu_1^2)(1 - \nu_2^2)};$$

$$b = \frac{1}{2}(\mu_1^2 + \mu_2^2 + \nu_1^2 + \nu_2^2) - \mu_1 \mu_2 \nu_1 \nu_2 - 1.$$

Damit erhält man

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\sqrt{2}}{R} \frac{1}{\sqrt{b}} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{a}{b} \right)^k \left(-\frac{1}{k} \right) \cos^k(\varphi_1 - \varphi_2); \quad \frac{a}{b} \leq 1. \quad (21)$$

Bei Verwendung von 1s-, 2s- und 2p-Funktionen ergeben sich bezüglich der φ_1, φ_2 -Integrationen die Integrale

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^k(\varphi_1 - \varphi_2) \begin{pmatrix} 1 \\ \cos^2 \varphi_1 \\ \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 \\ \cos \varphi_1 \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 \sin \varphi_2 \\ \cos^2 \varphi_1 \cos^2 \varphi_2 \\ \cos^2 \varphi_1 \sin^2 \varphi_2 \end{pmatrix} d\varphi_1 d\varphi_2, \quad (22)$$

die man dann auf

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^m \varphi \sin^n \varphi \quad (22a)$$

$$= \frac{[1 + (-1)^m][1 + (-1)^n]}{2} \frac{\Gamma\left(\frac{m+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{m+n+2}{2}\right)}$$

zurückführt.

Die Integration der übrigbleibenden vierfachen Integrale $(\mu_1, \mu_2, \nu_1, \nu_2)$ wäre dann, eventuell nach Transformation in μ_1, μ_2 auf endliche Bereiche, maschinell durchzuführen, wobei es zweckmäßig erscheint, alle erforderlichen Integrale (5), (6), (7) bei vorgegebenem Kernabstand zusammenfassend zu berechnen, indem zuerst die Summe aller in (5), (6), (7) stehenden Integranden als Funktionsaggregate von μ_1, μ_2, ν_1 und ν_2 tabelliert werden und dann die Integration vorgenommen wird, zumal dann noch bei der Berechnung von (21) (nach der φ_1, φ_2 -Integration) Einsparungen möglich sind. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens besteht in der Möglichkeit, vom Produktansatz der Gesamtmolekülfunktion abgehen zu können, weil eine Beschränkung auf die Integraltypen (5), (6), (7)

nach diesem Berechnungsweg nicht mehr unbedingt erforderlich ist.

Ehe abschließend auf verschiedene Verfahren zur Abschätzung der Wechselwirkungsintegrale eingegangen wird, soll noch eine hier seit einiger Zeit Verwendung findende, vereinfachende Schreibweise der Integrale mitgeteilt werden. Wir numerieren die Slater-Funktionen (normiert) mit 1s beginnend fortlaufend etwa

$$1) \varphi(1s) = \left(\frac{\alpha^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\alpha r}, \quad 4) \varphi(2p\pi) = \left(\frac{\alpha^5}{\pi} \right)^{1/2} \cdot r e^{-\alpha r} \sin \vartheta \cos \varphi,$$

$$2) \varphi(2s) = \left(\frac{\alpha^5}{3\pi} \right)^{1/2} r e^{-\alpha r}, \quad 5) \varphi(2p\pi') = \left(\frac{\alpha^5}{\pi} \right)^{1/2} \cdot r e^{-\alpha r} \sin \vartheta \sin \varphi,$$

$$3) \varphi(2p\sigma) = \left(\frac{\alpha^5}{\pi} \right)^{1/2} r e^{-\alpha r} \cos \vartheta, \quad \text{usw.}$$

und verwenden die Nummern ihrer Reihenfolge zusammen mit der Bezeichnungsweise von (1) bis (7) und erhalten z. B. für ein Coulomb-Integral

$$[\varphi_a(1s) \varphi_b(2p\pi) | \varphi_a(2p\pi), \varphi_b(1s)] = [1_a 4_b | 4_a 1_b];$$

falls erwünscht, werden die Abschirmzahlen α darübergeschrieben (16).

Wegen der oben schon erwähnten Schwierigkeiten ist schon früher versucht worden, die Wechselwirkungsintegrale, besonders die von (5), (6) und (7), abzuschätzen und anzunähern. Zur Zeit liegt noch kein allgemeines, brauchbares Verfahren vor. Der von einigen Autoren eingeschlagene Weg¹⁷ beruht darauf, wie später allgemeiner gezeigt wurde¹⁸, eine Funktion um das Zentrum a in solche um das Zentrum b zu entwickeln. Damit können dann Austauschintegrale durch Ionen- und Coulomb-Integrale dargestellt werden. Es ist bis jetzt nicht möglich gewesen, Fehlergrenzen anzugeben. Nachprüfungen ergaben, besonders bei großen Atomabständen, nicht mehr zu vernachlässigende Abweichungen¹⁹.

Vor einiger Zeit gab der Verfasser eine Abschätzung für Integrale mit 1s-Funktionen nach

¹⁷ R. S. Mulliken, J. chim. physique **46**, 500 [1949]. — A. L. Sklar, J. chem. Phys. **7**, 984 [1939]. — M. Goeppert-Mayer u. K. J. Mc Callum, Rev. Mod.

Phys. **14**, 248 [1942]. — P. Löwdin, J. chem. Phys. **21**, 374 [1953].

¹⁸ K. Ruedenberg, J. chem. Phys. **19**, 1434 [1951].

¹⁹ G. Araki u. T. Murai⁷.

unten und oben an, sowie eine daraus zu bildende Näherung²⁰:

$$\frac{1}{2 \cos(\varepsilon R)} \left\{ [1_b 1_a | 1_a 1_b] + [1_b 1_a | 1_a 1_b] \right\} \quad (23)$$

$$\leq [1_b 1_a | 1_a 1_b] \leq \frac{1}{2} \left\{ [1_b 1_a | 1_a 1_b] + [1_b 1_a | 1_a 1_b] \right\},$$

$$[1_b 1_a | 1_a 1_b] \cong \frac{1 + \mathfrak{Cof}(\varepsilon R)}{4 \mathfrak{Cof}(\varepsilon R)} \left\{ [1_b 1_a | 1_a 1_b] + [1_b 1_a | 1_a 1_b] \right\}.$$

Die neu entstehenden Integrale sind Ionenintegrale und lassen sich bekanntlich leichter auswerten. Allgemeiner läßt sich (23) noch schreiben

$$\frac{1}{2 \mathfrak{Cof}(\varepsilon R)} \left\{ [1_b \lambda_a | 1_a \lambda_b'] + [1_b \lambda_a | 1_a \lambda_b'] \right\} \quad (23a)$$

$$\leq [1_b \lambda_a | 1_a \lambda_b'] \leq \frac{1}{2} \left\{ [1_b \lambda_a | 1_a \lambda_b'] + [1_b \lambda_a | 1_a \lambda_b'] \right\},$$

$$[1_b \lambda_a | 1_a \lambda_b'] \cong \frac{1 + \mathfrak{Cof}(\varepsilon R)}{4 \mathfrak{Cof}(\varepsilon R)} \left\{ [1_b \lambda_a | 1_a \lambda_b'] + [1_b \lambda_a | 1_a \lambda_b'] \right\},$$

Günstiger ist es, die Austauschintegrale mit Hilfe der Übergangs- und Überlappungsintegrale anzunähern. Diesen Weg hat Hellmann¹⁴ eingeschlagen und erhält für $0 \leq \varepsilon < 1, 2 \leq R \leq 12,0$ die Approximation

$$[1_b 1_a | 1_a 1_b] \cong \frac{5}{8} \frac{R + \frac{1}{2}\varepsilon}{R + 2} \left\{ [a^{-1} | 1_a 1_b] + [b^{-1} | 1_a 1_b] \right\} [1_a 1_b], \quad (24)$$

die gute Übereinstimmung zeigt. Man erhält sie, wenn man

$$\frac{[1_b 1_a | 1_a 1_b]}{[1_a 1_b] [a^{-1} | 1_a 1_b] + [b^{-1} | 1_a 1_b]} \quad (24a)$$

für $\varepsilon=0$ und 1 streng berechnet und, da die beiden Ausdrücke numerisch nicht sehr verschieden sind, dann in ε linear interpoliert. Dieses Verfahren wäre prinzipiell noch für

$$[\lambda_b' 1_a | 1_a \lambda_b']$$

anwendbar, solange nicht die Funktionen 1 und λ' orthogonal sind. Man hätte dann nur ein Coulomb-

R (at. E.)	$\frac{1 \delta \delta 1}{[1_b 3_a 3_a 1_b]}$	$\frac{1 \delta \delta 1}{[1_b 3_a 2_a 1_b]}$	$\frac{1 \delta \delta 1}{[1_b 2_a 2_a 1_b]}$
	$\frac{1 \delta}{[1_a 3_b]} \{ [a^{-1} 1_a 3_b] + [b^{-1} 1_a 3_b] \}$	$\frac{1 \delta}{[1_a 3_b]} \{ [a^{-1} 1_a 2_b] + [b^{-1} 1_a 2_b] \}$	$\frac{1 \delta}{[1_a 2_b]} \{ [a^{-1} 1_a 2_b] + [b^{-1} 1_a 2_b] \}$
2,0	0,4704	0,4369	0,3832
2,25	0,4713	0,4431	0,3920
2,5	0,4741	0,4495	0,4008
2,75	0,4781	0,4560	0,4096
3,0	0,4828	0,4625	0,4183

Tab. 1.

wobei λ, λ' (entsprechend S. 214) an Stelle beliebiger positiver Funktionen stehen. Für Mehrzentrenintegrale gestattet (23) ebenfalls eine Erweiterung, z. B.

$$[1_b \lambda_c | 1_a \lambda_c'] \cong \frac{1 + \mathfrak{Cof}(\varepsilon R_{ab})}{4 \mathfrak{Cof}(\varepsilon R_{ab})} \left\{ [1_b \lambda_c | 1_a \lambda_c'] + [1_b \lambda_c | 1_a \lambda_c'] \right\} \quad (23b)$$

Eine Prüfung von (23) ergab 2–3% Abweichung, die nicht immer zu vernachlässigen sein wird.

²⁰ H. Preuß, Z. Naturforschg. 8a, 270 [1953].

Integral ($\varepsilon=0$) und ein einfaches Austauschintegral ($\varepsilon=\delta$) mit gleichen Abschirmzahlen in den Funktionen zu berechnen.

Erstaunlicherweise scheinen ähnliche numerische Verhältnisse wie (24a) auch bei Verwendung von 2s- und 2p-Funktionen in den Integralen vorzuliegen. Tab. 1 gibt einige Zahlenbeispiele an ($\delta=1$). Leider gestatten die zur Berechnung verwendeten Tabellen⁹ keine Bestimmung der obigen Ausdrücke für $\delta \neq 1$ im selben R -Bereich und somit keine Möglichkeit zur Herleitung einer (24) analogen Beziehung durch lineare Interpolation in δ .