

Bemerkungen zur numerischen Berechnung von Molekülintegralen bei kleinem Kernabstand

Von WERNER BINGEL

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen
(Z. Naturforsch. **11 a**, 85–88 [1956]; eingegangen am 19. November 1955)

Für die Übergangintegrale $K_{\alpha\beta}$ wird eine neue Darstellung durch Hilfsfunktionen $C_n(\varrho)$ angegeben, die für die numerische Berechnung bei kleinem ϱ zweckmäßiger ist als die bisherigen Darstellungen. Eine neu berechnete Tabelle der C_n wird angegeben. Es wird gezeigt, daß sich auch die Interpolation der K -Integrale besser mit den C -Funktionen durchführen läßt.

Die Ergebnisse jeder quantenmechanischen Behandlung eines Moleküls lassen sich durch eine Reihe von Integralen (Coulomb-, Austausch-, Übergangsintegrale usw.) ausdrücken. Diese Integrale sind Funktionen der Kernabstände R im Molekül und der effektiven Kernladungen Z_a der verwendeten Einelektronenfunktionen ψ_a (AO's). Für diese Integrale existieren in der Literatur Formeln¹⁻⁴, durch die sie auf gewisse Hilfsfunktionen zurückgeführt werden, die tabuliert sind¹. Zum Teil sind auch die Integrale selbst tabuliert^{1, 3, 4}. Der Variabilitätsbereich von ϱ erstreckt sich bei diesen Tafeln meist von $\varrho=1$ bis etwa 10 mit einer Spanne von 0,25 oder 0,5. Im Verlaufe von Molekülberechnungen, die vom vereinigten Atom ausgehen, erwies es sich als notwendig, speziell das *Übergangsintegral* (nuclear attraction integral)

$$K_{\alpha\beta}(R) = \int \frac{a_\alpha(1) a_\beta(1)}{r_{b1}} d\tau_1 \quad (\text{in atomaren Einheiten}) \quad (1)$$

für *kleine* Werte von R zu kennen. Gl. (1) stellt anschaulich die potentielle Energie einer Ladungsverteilung $a_\alpha(1) \cdot a_\beta(1)$ um das Atom a im Coulomb-Feld einer Punktladung beim Atom b dar. R ist der Abstand der Atome a und b , r_{b1} der Abstand des Integrationspunktes 1 vom Atom b . Für $R \rightarrow 0$ geht (1) in das Einzentren-Übergangsintegral⁵

$$K_{\alpha\beta}^0 = K_{\alpha\beta}(0) = \int \frac{a_\alpha(1) a_\beta(1)}{r_{a1}} d\tau_1 \quad (1a)$$

über, für $R \rightarrow \infty$ geht $K \rightarrow 0$. Dieses Integral ist bisher so ausgewertet worden, daß man elliptische Koordinaten ξ, η mit den Zentren in a und b ein-

führt. $K_{\alpha\beta}$ läßt sich dann durch die folgenden Hilfsfunktionen ausdrücken

$$A_n(\varrho) = \int_1^\infty \xi^n e^{-\varrho \xi} d\xi = \frac{n!}{\varrho^{n+1}} e^{-\varrho} \sum_{k=0}^n \frac{\varrho^k}{k!}, \quad (2a)$$

$$B_n(\varrho) = \int_{-1}^{+1} \eta^n e^{-\varrho \eta} d\eta = -A_n(\varrho) - (-1)^n A_n(-\varrho). \quad (2b)$$

So ist z. B. K_{2s2s} bei *gleicher* effektiver Kernladung Z_{2s} der beiden Funktionen ($\zeta_{2s} = Z_{2s}/2$, $\varrho = \zeta_{2s} R$) für Slater-AO's

$$\frac{K_{2s2s}(\varrho)}{\zeta_{2s}} = \frac{4}{3} \varrho^4 \left\{ \frac{4!}{(2\varrho)^5} + A_3(2\varrho) - A_4(2\varrho) \right\}. \quad (3a)$$

Diese Darstellung ist nun aber für die numerische Berechnung bei kleinem ϱ schlecht geeignet. Wie man nämlich aus (2a) entnimmt, gehen die Funktionen $A_n(\varrho)$ für $\varrho \rightarrow 0$ wie $n!/\varrho^{n+1}$ gegen ∞ und sind daher für kleine ϱ sehr groß. K_{2s2s}/ζ_{2s} dagegen strebt für $\varrho \rightarrow 0$ dem endlichen Wert 0,5 zu. Man benötigt daher, wenn man für K_{2s2s} eine bestimmte Zahl von Dezimalstellen verlangt, eine mit abnehmendem ϱ immer größer werdende Anzahl von geltenden Ziffern für die A_n . Das gleiche Verhalten ergibt sich auch dann, wenn man in (3a) für die A_n ihre expliziten Darstellungen (2a) einsetzt. Man erhält so für das obige Beispiel

$$\frac{K_{2s2s}}{\zeta_{2s}} = \frac{1}{\varrho} \left\{ 1 - \left(1 + \frac{3}{2} \varrho + \varrho^2 + \frac{1}{3} \varrho^3 \right) e^{-2\varrho} \right\}. \quad (3b)$$

Da der zweite Term in der geschweiften Klammer für $\varrho \rightarrow 0$ gegen eins strebt, muß man denselben

¹ M. Kotani u. Mitarb., Proc. Phys. Math. Soc. Japan, Third Series, **20** [1938] u. **22** [1940].

² C. C. J. Roothaan, J. Chem. Phys. **19**, 1445 [1951].

³ H. J. Kopineck, Z. Naturforsch. **5 a**, 420 [1950]; **7 a**, 785 [1952].

⁴ M. Kotani u. Mitarb., J. Phys. Soc. Japan **8**, 463 [1953]; **9**, 553 [1954].

⁵ W. Bingel, Z. Naturforsch. **9 a**, 675 [1954], Gl. (12).



um so genauer berechnen, je kleiner ϱ ist, um immer die gleiche Zahl von Dezimalstellen für K_{2s2s} zu bekommen.

Die folgende Auswertung von (1) vermeidet diesen Nachteil. Zunächst läßt sich nach R o o t h a a n² die Ladungsverteilung $a_\alpha(1) \cdot a_\beta(1)$ in eine Summe von *Standardladungsverteilungen*

$$[NLM] = \left(\frac{2L+1}{4\pi} \right)^{1/2} \cdot \frac{2^L (2\bar{\zeta})^{N+2}}{(N+L+1)!} \cdot r^{N-1} e^{-2\bar{\zeta}r} S_{LM}(\Theta, \varphi) \quad (4)$$

entwickeln, wenn man für die a_α, a_β Slater-AO's⁵ verwendet. Dabei ist $\bar{\zeta} = \frac{1}{2}(\zeta_\alpha + \zeta_\beta)$ der mittlere „orbital exponent“, $\zeta_\alpha = Z_\alpha/n_\alpha$ und $\zeta_\beta = Z_\beta/n_\beta$. S_{LM} ist die auf Eins normierte reelle Kugelflächenfunktion

$$S_{LM}(\Theta, \varphi) = \left[\left(\frac{2L+1}{2\pi} \right) \cdot \frac{(L-|M|)!}{(L+|M|)!} \right]^{1/2} \cdot P_L^{|M|}(\cos \Theta) \cdot \begin{cases} \cos |M| \varphi, & M \geq 0 \\ \sin |M| \varphi, & M < 0 \end{cases} \quad (4a)$$

$$S_{L0}(\Theta, \varphi) = \left[\frac{2L+1}{4\pi} \right]^{1/2} \cdot P_L(\cos \Theta).$$

Das Integral (1) läßt sich dann durch die gleiche Summe von *Standardintegralen*

$$[b|NLM_a] = \int \frac{[NLM_a]}{r_{b1}} d\tau_1 \quad (5)$$

$$[b|NL\Sigma_a] = \frac{2^L (2\bar{\zeta})^{N+2}}{(N+L+1)!} \left\{ \frac{1}{R^{L+1}} \int_0^R r_a^{N+L+1} e^{-2\bar{\zeta}r_a} dr_a + R^L \int_R^\infty r_a^{N-L} e^{-2\bar{\zeta}r_a} dr_a \right\} \quad (7a)$$

$$= \frac{2^L (2\bar{\zeta})^{N+2}}{(N+L+1)!} R^{N+1} \left\{ \int_0^1 \xi^{N+L+1} e^{-2\varrho\xi} d\xi + \int_1^\infty \xi^{N-L} e^{-2\varrho\xi} d\xi \right\}, \quad \varrho = \bar{\zeta}R. \quad (7b)$$

Das zweite Integral in (7b) wird umgeformt

$$\int_1^\infty \dots = \int_0^\infty \dots - \int_0^1 \dots = \frac{(N-L)!}{(2\varrho)^{N-L+1}} - \int_0^1 \dots, \quad (8)$$

Einsetzen in (7b) gibt

$$[b|NL\Sigma_a] = \frac{2^L (2\bar{\zeta})^{N+2}}{(N+L+1)!} R^{N+1} \left\{ \frac{(N-L)!}{(2\varrho)^{N-L+1}} + \int_0^1 (\xi^{N+L+1} - \xi^{N-L}) e^{-2\varrho\xi} d\xi \right\}. \quad (7c)$$

Führt man jetzt die neue Hilfsfunktion

$$C_n(\varrho) = \int_0^1 \xi^n e^{-\varrho\xi} d\xi = \frac{n!}{\varrho^{n+1}} - A_n(\varrho) \quad (9a)$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{\varrho^k}{k!(n+k+1)} \quad (9b)$$

ausdrücken. Dieser Schritt wird auch bei der Auswertung in elliptischen Koordinaten zweckmäßigerweise zuerst vorgenommen².

Wir führen dagegen Polarkoordinaten r_a, Θ, φ mit a als Zentrum und ab als Polarachse ein. Durch die Entwicklung

$$\frac{1}{r_{b1}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_a^k}{r_{b1}^{k+1}} P_k(\cos \Theta), \quad \left. \begin{matrix} r_a < r_{b1} \\ r_a > r_{b1} \end{matrix} \right\} = \begin{matrix} \text{Minimum} \\ \text{Maximum} \end{matrix} \left\{ (r_a, R) \right\} \quad (6)$$

in Verbindung mit (4), (4a) wird (5) zu

$$[b|NLM_a] = \left(\frac{2L+1}{4\pi} \right)^{1/2} \cdot \frac{2^L (2\bar{\zeta})^{N+2}}{(N+L+1)!} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^\infty r_a^{N-1} \frac{r_a^k}{r_{b1}^{k+1}} r_a^2 dr_a \cdot \int_{\text{Winkel}} P_k(\cos \Theta) \cdot S_{LM}(\Theta, \varphi) d\Omega.$$

Das zweite Integral über die Winkel ist nur für $M=0$ von Null verschieden (φ -Integration) und hat dann den nur für $k=L$ von Null verschiedenen Wert $(4\pi/(2L+1))^{1/2}$ (Θ -Integration). Von der Summe über k bleibt daher nur ein Term übrig (für $M=0$ steht Σ)

ein, so wird endlich

$$[b|NL\Sigma_a] = \bar{\zeta} \cdot \frac{2^{L+1}}{(N+L+1)!} \left\{ (N-L)!(2\varrho)^L + (2\varrho)^{N+1} (C_{N+L+1}(2\varrho) - C_{N-L}(2\varrho)) \right\}. \quad (10)$$

$[b|NLM_a] = 0$ für $M \neq 0$.

Das ist die gesuchte Darstellung des Standardintegrals (5), ausgedrückt durch die Hilfsfunktionen $C_n(\varrho)$. Dieselben haben nach (9b) für $\varrho=0$ den endlichen Wert $1/(n+1)$, so daß die im Anschluß an Gl. (3a) geschilderte Schwierigkeit bei der numerischen Berechnung für kleine ϱ hier nicht auftritt. Aus (10) erhält man für $\varrho=0$ die Standardform des Einzentrenintegrals (1a)

$$[a|NLM_a] = \bar{\zeta} \cdot \frac{2}{N+1} \delta_{0,L} \delta_{0,M}. \quad (10a)$$

Der zweite Term in (10) gibt zu (10a) wegen $N \geq 1$ keinen, der erste nur für S-artige Ladungsverteilungen ($L=0$) einen Betrag.

Gl. (10) ist wegen (9b) eine Entwicklung nach positiven Potenzen des Kernabstandes R ($\varrho = \zeta R$), was für kleine R natürlich die geeignetste Darstellung ist. Gl. (10) zeigt ferner, daß in der Entwicklung der ursprünglichen Ladungsverteilung $a_\alpha(1) \cdot a_\beta(1)$ nur die Σ -Terme ($M=0$) zum Übergangsintegral (1) beitragen. Die folgenden Formeln geben alle von Null verschiedenen Übergangsintegrale $K_{\alpha\beta}$ zwischen allen AO's mit den Hauptquantenzahlen $n=1$ und 2. Dabei ist $K_{\alpha\beta}$ zuerst durch die Standardintegrale (5) und an zweiter Stelle mittels (10) durch die Hilfsfunktionen C_n ausgedrückt. Für $L=0, 1, 2, \dots$ stehen die üblichen aus der Theorie der Atomspektren bekannten Bezeichnungen S, P, D...; (p, q) ist eine Abkürzung für

$$(\zeta_\alpha/\zeta)^p (\zeta_\beta/\zeta)^q \text{ mit } \zeta = \frac{1}{2}(\zeta_\alpha + \zeta_\beta),$$

das nicht jedesmal angegebene Argument von C_n ist 2ϱ .

$$\begin{aligned} K_{1s1s'} &= \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) \cdot [b | 1S\Sigma_a] \\ &= \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) \cdot \zeta \cdot [1 - 4\varrho^2(C_1 - C_2)], \\ K_{1s2s} &= \left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right) \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} [b | 2S\Sigma_a] \\ &= \left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right) \cdot \frac{\zeta}{\sqrt{3}} \cdot [1 - 4\varrho^3(C_2 - C_3)], \\ K_{2s2s'} &= \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right) \cdot [b | 3S\Sigma_a] \\ &= \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right) \cdot \frac{\zeta}{2} \cdot [1 - \frac{8}{3}\varrho^4(C_3 - C_4)], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_{1s2p\sigma} &= \left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right) \cdot [b | 2P\Sigma_a] \\ &= \left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right) \cdot \frac{\zeta}{3} \cdot [\varrho - 4\varrho^3(C_1 - C_4)], \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} K_{2s,2p\sigma} &= \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right) \frac{5}{2\sqrt{3}} [b | 3P\Sigma_a] \\ &= \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right) \cdot \frac{2\zeta}{15} \cdot [\varrho - 4\varrho^4(C_2 - C_5)], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_{2p\sigma 2p\sigma'} &= \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right) \cdot \left([b | 3S\Sigma_a] + \left\{ \begin{matrix} 3 \\ -3/2 \end{matrix} \right\} [b | 3D\Sigma_a] \right) \\ K_{2p\pi 2p\pi'} &= \left(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right) \cdot \zeta \cdot \left\{ \begin{aligned} &\frac{1}{2} + \frac{2}{15}\varrho^2(1 + C_1 - C_6) - \frac{4}{3}\varrho^4(C_3 - C_4), \\ &\frac{1}{2} - \frac{1}{15}\varrho^2(1 + C_1 - C_6) - \frac{4}{3}\varrho^4(C_3 - C_4). \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Die von ϱ unabhängigen Terme in (11) geben gleichzeitig die Einzentren-Übergangsintegrale (1a).

Tab. 1 gibt Zahlenwerte von $C_n(\varrho)$ für $n=0, 1 \dots 6$ und $\varrho=0(0,1)1$. Sie wurden folgendermaßen berechnet. Aus (9a) läßt sich leicht die folgende Rekursionsformel für die $C_n(\varrho)$ ableiten

$$C_{n+1}(\varrho) = \frac{1}{\varrho} \{ (n+1) C_n(\varrho) - e^{-\varrho} \}, \text{ speziell}$$

$$C_0(\varrho) = \frac{1}{\varrho} \{ 1 - e^{-\varrho} \}. \quad (12a, b)$$

Man könnte daher daran denken, zunächst C_0 nach (12b) zu berechnen, um dann hieraus die höheren C_n durch die Rekursionsformel (12a) schrittweise zu bestimmen. Es zeigt sich jedoch, daß für das hier benötigte ϱ -Intervall der Abrundungsfehler sehr schnell mit n anwächst, so daß man auf diese Weise die höheren C_n mit geringerer Stellenzahl erhält als die niederen. Wir sind daher so vorgegangen, daß wir das höchste in der Tabelle vorkommende C ,

ϱ	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
0	1.000000	0.500000	0.333333	0.250000	0.200000	0.166667	0.142857
	48374	32116	24027	19190	15973	13679	11961
0,1	0.951626	467884	309306	230810	184027	152988	130896
	45280	29807	22186	17659	14663	12534	10944
0,2	906346	438077	287120	213151	169364	140454	119952
	42407	27673	20491	16254	13462	11488	10016
0,3	863939	410404	266629	196897	155902	128966	109936
	39739	25704	18931	14963	12363	10528	9166
0,4	824200	384700	247698	181934	143539	118438	100770
	37261	23884	17495	13778	11354	9651	8391
0,5	786939	360816	230203	168156	132185	108787	992379
	34959	22201	16173	12690	10430	8849	7680
0,6	751980	338615	214030	155466	121755	099938	084699
	32816	20646	14954	11690	9582	8113	7032
0,7	719164	317969	199076	143776	112173	091825	077667
	30825	19207	13831	10770	8803	7423	6438
0,8	688339	298762	185245	133006	103370	084402	071229
	28972	17876	12798	9927	8095	6840	5896
0,9	659367	280886	172447	123079	095275	077562	065333
	27246	16645	11844	9150	7439	6260	5399
1,0	632121	264241	160603	113929	087836	071302	059934

Tab. 1. Hilfsfunktionen $C_n(\varrho)$.

nämlich C_6 , direkt aus seiner Potenzreihenentwicklung (9b) berechnet haben, und dann die niederen C_n durch Anwendung der Rekursionsformel (12a) in umgekehrter Richtung, also in der Form

$$C_{n-1}(\varrho) = \frac{1}{n} (\varrho C_n + e^{-\varrho}) \quad (12c)$$

bestimmen. Eine Probe bezüglich der Genauigkeit der so erhaltenen Werte ergab sich daraus, daß die so berechneten C_0 bis auf wenige Einheiten der 7. Dezimale mit den nach (12b) direkt berechneten übereinstimmten. Alle Zahlen wurden dann auf sechs Dezimalen abgerundet. Zur Erleichterung der Interpolation sind in der Tabelle auch die ersten Differenzen mit angegeben.

Als Beispiel der Überlegenheit der Darstellung (10) berechnen wir den Wert des Integrals K_{2s2s} für $\varrho = \frac{1}{8}$ und $\varrho = \frac{1}{4}$ mit den A -Funktionen (3a), mit der expliziten Darstellung (3b) und mit den C -Funktionen (10). In allen Fällen wird mit fünf geltenden Ziffern gerechnet. Man erhält dann

	K_{2s2s}/ζ_{2s}		
	nach (3a)	nach (3b)	nach (10)
$\varrho = \frac{1}{8}$	0,49993	0,5000	0,49997628
$\varrho = \frac{1}{4}$	0,4998	0,49980	0,4998126
	$(\zeta_a = \zeta_\beta = \zeta = \zeta_{2s})$		

Beide Male gibt (10) einen wesentlich genaueren Wert des Integrals. Oder, wollte man die gleiche Genauigkeit mit (3a,b) erreichen, so müßte man

dort die Ausgangswerte mit wesentlich mehr als fünf geltenden Ziffern in die Rechnung einführen.

Es kommt häufig vor, daß man die Übergangs-Integrale für Werte der Variablen ϱ benötigt, die nicht in den Tabellen enthalten sind.

Man muß also interpolieren. Nun zeigen aber (10), (11), daß in der Potenzreihenentwicklung nach ϱ am Anfang eine Reihe von Potenzen fehlen. So verhält sich z. B. K_{2s2s} in der Umgebung von $\varrho = 0$ wie

$$K_{2s2s} = C_1 - C_2 \varrho^4 + \dots, \quad (13)$$

die Kurve $K_{2s2s}(\varrho)$ verläuft also dort sehr flach. Das hat zur Folge, daß zwar die *ersten* Differenzen sehr klein sind, die *zweiten und höheren* Differenzen dagegen immer größer werden. Eine normale Interpolation ist hier gar nicht möglich, da diese voraussetzt, daß die höheren Differenzen sehr schnell kleiner werden, so daß man sie von einer gewissen Ordnung ab vernachlässigen kann. Die Darstellung (10) zeigt, wie man diese Schwierigkeiten vermeiden kann. Man interpoliert nicht die Standardintegrale selbst, sondern in den C -Funktionen, die sich gemäß (9b) mit ihren Differenzen normal verhalten, was man auch aus der obigen Tabelle der $C_n(\varrho)$ durch Bildung der zweiten Differenzen sieht. Bei fünf Dezimalen Genauigkeit wird man dabei im allgemeinen mit quadratischer Interpolation auskommen. Mit den so bestimmten C_n berechnet man dann das gesuchte Integral nach (10) und (11).

Das Auflösungsvermögen des Feldionenmikroskopes

VON ERWIN W. MÜLLER

Field Emission Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, U.S.A.

(Z. Naturforsch. **11 a**, 88—94 [1956]; eingegangen am 17. November 1955)

Eine Betrachtung des Auflösungsvermögens des Feldemissionsmikroskopes läßt den Betrieb mit Ionen an Stelle von Elektronen als vorteilhaft erscheinen. Einige Daten der Felddesorption und der Feldionenemission werden mitgeteilt und der Mechanismus dieser Effekte wird erläutert. Daraus ergibt sich eine Beziehung für das Auflösungsvermögen, die experimentell bestätigt wird. Helium erweist sich als besonders günstig für die Abbildung hochfester Metalloberflächen. Kühlung des Mikroskopes mit festem Stickstoff oder flüssigem Wasserstoff zur Erhöhung des Akkomodationskoeffizienten läßt die atomare Struktur des Objektes sichtbar werden. Benachbarte Wolframatomte von 2,74 Å Abstand werden klar getrennt.

1. Das Auflösungsvermögen des Feldelektronenmikroskopes

Der kleinste Streukreisdurchmesser oder das Auflösungsvermögen^{1,2} eines Feldelektronenmikroskopes (FEM) ist durch die Tangentialgeschwindig-

keit und die Beugung der Elektronen begrenzt. Die Wirkung der Beugung kann auch durch die Heisen-

¹ E. W. Müller, Z. Phys. **120**, 270 [1943].

² E. W. Müller, Ergebn. Exak. Naturw. **XXVII**, 290 [1953]. Siehe auch R. H. Good, jr. u. E. W. Müller, Handbuch der Physik, 2. Auflage, Band 21, 1956.