

INTEGRALTAFELN ZUR QUANTENCHEMIE
ERSTER BAND

INTEGRALTAFELN ZUR QUANTENCHEMIE

VON

DR. H. PREUSS
MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PHYSIK
GÖTTINGEN

ERSTER BAND



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

1956

ISBN-13: 978-3-642-94681-3 e-ISBN-13: 978-3-642-94680-6
DOI: 10.1007/978-3-642-94680-6

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN
OHNE AUSDRÜCKLICHE GENEHMIGUNG DES VERLAGES IST ES AUCH NICHT GESTATTET,
DIESES BUCH ODER TEILE DARAUS AUF PHOTOMECHANISCHEM WEGE,
(PHOTOKOPIE, MIKROKOPIE) ZU VERVIELFÄLTIGEN
© BY SPRINGER-VERLAG OHG., BERLIN/GÖTTINGEN/HEIDELBERG 1956

SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 1ST EDITION 1956

Geleitwort

Die Quantenmechanik befruchtete die Theorie der chemischen Bindung in zwei Weisen. Einmal durchdrangen die neuen Begriffe die qualitative Diskussion. Gewisse Widersprüche zwischen den älteren Anschauungen, insbesondere zwischen der Theorie der Elektronenpaarung der Kovalenz und dem Valenzstrichschema der Chemie, wurden aufgelöst. Daß ein Li-Atom je nach Partner eine kovalente Einfachbindung, eine Ionenbindung, oder im Metall mit 8 nächsten Nachbarn 8 gleichberechtigte metallische Bindungen eingehen kann, wurde in der neuen Sprache auf die allen diesen Grenzfällen zugrunde liegenden tieferen Ursachen zurückgeführt und ließ sich in einheitlichen Begriffen ausdrücken. Daß Bor und andere Elemente der 3. Spalte des periodischen Systems voll abgesättigte Moleküle bilden können, die im Inneren teilweise „quasimetallische“ Bindungsformen besitzen und sich deshalb mit dem Valenzstrichschema nicht beschreiben lassen, wurde zwanglos verständlich. Begriffe wie „Resonanzstabilisierung“ von Aromaten und Radikalen, „Doppelbindungscharakter“ von im Valenzstrichschema als Einfachbindung beschriebenen Valenzen u. a. m. wurden ebenso zum Allgemeingut der Chemie wie früher etwa die Tetraedersymmetrie der Kohlenstoffvalenzen oder der Begriff der Wertigkeit. Die systematische Diskussion des großen Erfahrungsmaterials der Chemie mit Hilfe der neuen Begriffe fand ihren Niederschlag in einer Reihe von Monographien, von denen die bekannteste das Buch von L. PAULING, „Nature of Chemical Bond“ sein dürfte.

Zum anderen wies die Anwendung der Quantenmechanik erstmals den Weg zur quantitativen Berechnung von Eigenschaften wie Bindungsenergie, Kernabstand, Absorptions- und Emissionsspektren usw. von Molekülen. Die Voraussetzung ist allerdings die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung, und bereits beim Wasserstoffmolekül zeigten die mathematischen Schwierigkeiten, denen man sich hier gegenüberübersieht, ihr volles Gewicht. Dennoch begegnet jeder, der sich mit Problemen der chemischen Bindung befaßt, einer Vielzahl von Fragen, deren Beantwortung die mathematische Behandlung notwendig macht. Dies wurde erneut empfunden, als bald nach dem Kriege im Anschluß an eigene Vorlesungen über chemische Bindung Herr H. J. KOPINECK sich mit der Theorie des N_2 -Moleküls beschäftigte [Z. Naturforsch. 7a, 22 (1952); dto. 7a, 314 (1952)]. Herrn KOPINECK war es zu verdanken, daß aus diesen Arbeiten sich alsbald ein „Integralprogramm“ entwickelte, in dem die bei den Näherungsverfahren zur Lösung der Wellengleichung stets in gleicher Form auftretenden Grundintegrale tabelliert wurden. Die Voraussetzungen hierfür im Max-Planck-Institut für Physik wurden durch die Existenz der unter der Leitung von Herrn L. BIERMANN stehenden Gruppe für numerisches Rechnen begünstigt, die im Verlauf der Arbeiten mit den elektronischen Rechenmaschinen G 1 und G 2 ausgerüstet wurde. Im „Klima“ dieser Rechengruppe schuf Herr KOPINECK gemeinsam mit der eigens für dieses Programm beschäftigten Rechnerin, Frau I. FUNKE, die ersten Integraltabellen [Z. Naturforsch. 5a, 420 (1950); 6a, 177 (1951); 7a, 785 (1952)]. Nach dem Ausscheiden von Herrn KOPINECK wurde glücklicherweise in Herrn H. PREUSS ein Nachfolger gefunden, der nicht nur das Programm mit Tatkraft weiterführte und ausbaute [Z. Naturforsch. 9a, 376 (1954)], sondern sich auch der Mühe unterzog, die vorliegenden Tabellen, die zum großen Teil bisher unveröffentlichtes Material enthalten, zusammenzustellen und mit einer Einführung zu versehen.

Die Quantenmechanik der chemischen Bindung wird die künftige Entwicklung der Molekülphysik und mit ihr zusammenhängender Gebiete wie physikalische Chemie, Biophysik und Biochemie stark beeinflussen. Im Verein mit der Entwicklung der modernen elektronischen Rechenmaschinen dürfte das Gebiet vor einer großen Entfaltung stehen. Die Arbeit, die in dem vorliegenden Buch ihren Niederschlag findet, versucht, hierzu einen Beitrag zu leisten.

Max-Planck-Institut für Physik
Göttingen, Dezember 1955

K. Wirtz

Vorwort

Die vorliegenden Tabellen sind ein Teil des im *Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen*, in Angriff genommenen Integralprogramms, dessen Ziel ist, die wichtigsten Grundintegrale und Hilfsfunktionen zur Berechnung der bei quantenchemischen Untersuchungen auftretenden Zweizentrenintegrale zu bestimmen und für die zu erwartenden Anwendungen hinreichend genau zu tabellieren. Sie schließen sich an die von KOTANI, AMEMIYA und SIMOSE (1938) berechneten Tabellen an.

Die ersten Tabellen wurden hier 1950 von Herrn Dr. H. J. KOPINECK für gleichatomige Moleküle fertiggestellt und sind in den letzten Jahren auf Integrale für heteronukleare Moleküle erweitert worden.

Der erste Teil des aus drei Teilen bestehenden vorliegenden Bandes enthält eine kurze Einführung, die die Integrale in den physikalischen Zusammenhang stellt, sowie eine Zusammenfassung der bisher tabellierten Funktionen und Integrale einschließlich der berechneten Bereiche.

Der zweite Teil enthält eine Zusammenfassung der Integralformeln für Wechselwirkungsintegrale der K- und L-Schale, wenn gleichatomige Moleküle vorliegen, sowie eine analytische Darstellung von allen Überlappings- und Übergangsintegralen im heteronuklearen Fall. Der Vollständigkeit halber sind einige Einzentrenintegrale mit aufgenommen worden. Der zweite Teil wird durch ein ausführliches Verzeichnis der bis jetzt erschienenen Literatur über die Berechnung und Tabellierung der Integrale in der Quantenchemie abgeschlossen.

Im dritten Teil sind die Tabellen der Wechselwirkungsintegrale für gleichatomige Moleküle zu finden sowie die numerischen Werte einer Reihe von Hilfsintegralen, die zur Berechnung der Wechselwirkungsintegrale für den Fall ungleichatomiger Moleküle notwendig sind. Teile der Tabellen sind elektronisch berechnet worden. Es ist beabsichtigt, die hier vorliegenden Zahlenwerte in einem zweiten Band zu vervollständigen.

Die Anregung, ein solches Programm zu beginnen und in dieser Weise auszubauen, stammt von Herrn Professor K. WIRTZ, dem ich an dieser Stelle besonders herzlich für Hilfe und Rat bei der Gestaltung des Manuskripts und der Besprechung vieler damit in Zusammenhang stehender wissenschaftlicher und technischer Fragen danken möchte.

Herrn Professor L. BIERMANN danke ich für die Bereitstellung der Göttinger elektronischen Rechenmaschine G 1, Frau I. FUNKE für die umfangreichen, mit großer Sorgfalt durchgeführten numerischen Rechnungen und ihre Hilfe bei der Herstellung der Tabellen und beim Lesen der Korrekturen.

Herrn Professor W. HEISENBERG sei besonders für die gebotenen Möglichkeiten und für das Interesse, das er diesen Arbeiten zuteil werden ließ, gedankt.

Max-Planck-Institut für Physik

Göttingen, Dezember 1955

H. Preuss

Inhaltsverzeichnis

Erster Teil

Einführung in die Integrationsprobleme der Quantenchemie		Seite
1.1	Einleitung und grundsätzliche Fragen der Quantenchemie	1
1.2	Mathematische Formulierung und Lösungsmethoden	2
1.3	Die Bezeichnung der Integrale	5
1.4	Berechnung der Zweizentrenintegrale	7
1.5	Die Integrale der K -Schale	12
1.6	Die Integrale der L -Schale	14
1.7	Übersicht über die bisher tabellierten Funktionen und Integrale einschließlich der im Teil 3 angegeben	15

Zweiter Teil

Integralformeln und Literaturverzeichnis		
2.1	Einführung	21
2.2	Einzentrenintegrale der K - und L -Schale für verschiedene effektive Abschirmzahlen in den SLATER-Funktionen	22
2.3	Wechselwirkungsintegrale der K - und L -Schale für gleiche effektive Abschirmzahlen in den SLATER-Funktionen	22
2.4	Übergang von den mit ψ_s gebildeten Integralen zu denen mit ψ_k und ψ_s	41
2.5	Überlappungs- und Übergangsintegrale der K - und L -Schale für ungleiche effektive Abschirmzahlen in den SLATER-Funktionen	43
2.6	Literaturverzeichnis	46

Dritter Teil

Tabellen

	Einteilung der tabellierten Funktionen und Integrale	49
3.1	Einzentrenintegrale mit verschiedenen Abschirmzahlen α, β in den Funktionen	51
3.2	Wechselwirkungsintegrale der K - und L -Schale mit gleichen Abschirmzahlen δ in den Funktionen	66
3.3	Hilfsfunktionen	78
3.4	Integrale der K -Schale für verschiedene Werte p_1, p_2, p_3, p_4 und $\alpha = \beta R$	145

Benutzungsanweisung

Alle hier auftretenden Formeln und Gleichungen werden im ersten Teil behandelt und numeriert. Diese Numerierung geschieht durch zwei in Klammern gesetzte Ziffern, von denen die erste den Abschnitt angibt, in welchem die Formel das erste Mal auftritt, während die zweite die laufende Numerierung innerhalb des Abschnittes anzeigt. Somit sind alle im Teil 2 und 3 auftretenden Gleichungen schon im Teil 1 erwähnt und führen auch die im ersten Teil erhaltene Numerierung.

Die Hilfsfunktionen werden im Teil 1, Abschnitt 4 analytisch eingeführt, während die Zahlenwerte von einigen davon im Teil 3, Abschnitt 3, Tabellen 19—93 zu finden sind. Hinweise zur Benutzung der Tabellen sind an Ort und Stelle angegeben.

Bei den Hauptintegralen wird im allgemeinen auch in den Formeln und Tabellen die im Teil 1, Abschnitt 3 vorliegende Reihenfolge beibehalten.

Da für Hauptintegrale gleichatomiger Moleküle neben unserer Bezeichnungsweise auch die von KOPINECK (1950) beibehalten wurde, sei auf die in Form einer Tabelle dargestellten Zusammenhänge am Anfang des zweiten Teils verwiesen. Die für heteronukleare Integrale verwendete Bezeichnung ist im Teil 1, Abschnitt 3 erklärt.