

三中心、四中心积分的 r_{12}^{-1} 展开式*

陈 治 融

(西北大学化学系)

提 要

本文提出了一种三中心、四中心排斥能积分 r_{12}^{-1} 展开式, 该式本身是收敛的, 提供了计算三中心、四中心积分的一个简便方法。

一、引 言

在量子力学和量子化学中, 研究多原子分子结构问题常遇到的是三中心、四中心积分, 这是一个比较难的问题。Coolidge^[1] 提出一个原子波函数绕另一个中心展开, Coulson 等人^[2] 发展了此类方法; 也有把 $1S$ 函数按一个已知点展开的^[3], 在三中心积分中, 象 H_3 分子, Eyring 等^[4] 已计算过; 还有一种应用较广的所谓 Mulliken^[5] 近似法。Boys^[6] 曾经用高斯函数代替 Slater 函数, 多中心积分问题很自然地就显得简单了。Rüdenberg^[7] 曾采用一系列正交函数代替波函数而积分, Eyring^[8] 也曾不用 Neumann 展开式研究过三中心积分, 我国唐敖庆等人^[9] 研究三中心、四中心积分, 把 r_{12}^{-1} 或 r_{12}^{-1} 展成勒上特多项式得到了很好的结果。

近十年来, 高斯变换也有人在研究^[10], 有人把 r_{12}^{-1} 按泰勒级数展开, 按二项式展开积分的^[11], 运用傅里叶变换的褶合定理进行二中心及多中心的研究已有不少报道, 如 M. Geller^[12], Harris J. Silverstone^[13], Alper, Joseph S^[14] 等人的工作, 还有利用化合物的高度对称, 将三中心积分简化成一些二中心积分的^[15]。

在三中心、四中心排斥能积分中, r_{12}^{-1} 展开方式是重要的, 不外乎类似二中心的展开方式^[16], 按二项式展开^[11], 按泰勒级数展开^[11], 而在用傅里叶褶合定理研究中, r_{12}^{-1} 的傅里叶变换是十分简单的^[13]。

本文中 r_{12}^{-1} 的展开方式是采用二项式定理展开的, 其 r_{12}^{-1} 类似于唐敖庆等人^[9] 所用的。

二、四中心排斥能积分的 r_{12}^{-1} 展开式

四中心排斥能积分为 $I_{ab,cd}$, 其 a, b, c, d 为四中心, ab, cd 分别为二个键。 θ_{10} 是 $\mathbf{R}_{ab}$ 和 $\mathbf{R}_{ac}$ 之间的夹角, θ_{20} 是 $\mathbf{R}_{cd}$ 和 $\mathbf{R}_{ca}$ 之间的夹角。电子 1 以 a 为端点, R_{ab} 为 z 轴时的

* 1974 年 2 月 4 日收到; 1974 年 7 月 16 日收到修改稿。

极坐标分别为 r_{a_1} (或 r_1), θ_1, ϕ_1 . 电子 2 以 c 为端点, R_{cd} 为 z 轴时的极坐标分别为 r_{c_2} , θ_2, ϕ_2 . 电子 2 以 a 为端点, R_{ab} 为 z 轴时的极坐标为 r_2, θ'_2, ϕ'_2 . r_{12}^{-1} 按二个键的端点 a, c 展开, 其 r_{12}^2 为

$$r_{12}^2 = (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)^2 = [(\mathbf{R}_{ac} + \mathbf{r}_{c_2}) - \mathbf{r}_{a_1}]^2 = R_{ac}^2 + r_{a_1}^2 + r_{c_2}^2 - 2\mathbf{R}_{ac} \cdot \mathbf{r}_{a_1} - 2\mathbf{R}_{ca} \cdot \mathbf{r}_{c_2} - 2\mathbf{r}_{a_1} \cdot \mathbf{r}_{c_2}, \quad (1)$$

式中

$$\mathbf{R}_{ac} \cdot \mathbf{r}_{a_1} = R_{ac} r_{a_1} (\cos \theta_1 \cos \theta_{10} + \sin \theta_1 \sin \theta_{10} \cos \phi_1), \quad (2)$$

$$\mathbf{R}_{ca} \cdot \mathbf{r}_{c_2} = R_{ac} r_{c_2} (\cos \theta_2 \cos \theta_{20} + \sin \theta_2 \sin \theta_{20} \cos \phi_2), \quad (3)$$

$$\mathbf{r}_{a_1} \cdot \mathbf{r}_{c_2} = r_{a_1} r_{c_2} \cos \theta_{12}. \quad (4)$$

$\cos \theta_{12}$ 系 $\mathbf{r}_{a_1}$ 与 $\mathbf{r}_{c_2}$ 之间的夹角, 则为

$$\cos \theta_{12} = \cos \theta_1 \cos \theta'_2 + \sin \theta_1 \sin \theta'_2 \cos \phi_1 \cos \phi'_2 + \sin \theta_1 \sin \theta'_2 \sin \phi_1 \sin \phi'_2, \quad (5)$$

θ'_2, ϕ'_2 与 θ_2, ϕ_2 之关系则以下列矩阵联系:

$$\begin{pmatrix} \sin \theta'_2 & \cos \phi'_2 \\ \sin \theta'_2 & \sin \phi'_2 \\ \cos \theta'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta_0 & -\sin \theta_0 \\ 0 & \sin \theta_0 & \cos \theta_0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \phi_0 & -\sin \phi_0 & 0 \\ \sin \phi_0 & \cos \phi_0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin \theta_2 & \cos \phi_2 \\ \sin \theta_2 & \sin \phi_2 \\ \cos \theta_2 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

θ_0, ϕ_0 是以 $\mathbf{R}_{ab}$ 为 z 轴时其 $\mathbf{R}_{cd}$ 的极坐标, 现将 (1) 式另写成

$$r_{12}^2 = (r_{a_1}^2 + R_{ac}^2) \left(1 + \frac{r_{c_2}^2}{r_{a_1}^2 + R_{ac}^2} \right) \left(1 - \frac{2\mathbf{R}_{ac} \cdot \mathbf{r}_{a_1} + 2\mathbf{R}_{ca} \cdot \mathbf{r}_{c_2} + 2\mathbf{r}_{a_1} \cdot \mathbf{r}_{c_2}}{r_{a_1}^2 + r_{c_2}^2 + R_{ac}^2} \right). \quad (7)$$

r_{12}^{-1} 按 (7) 式用二项式展开, 并运用 (2)–(6) 式关系化简, 得到下列二种情况:

当 $r_{c_2} < r_{a_1}$ 时, 必然 $r_{c_2}^2 < R_{ac}^2 + r_{a_1}^2$, 可按 $\frac{r_{c_2}^2}{r_{a_1}^2 + R_{ac}^2}$ 的幂级数展开得到:

$$r_{12}^{-1} = \sum_{s,k,u} \sum_{j+p+i+v+w=k} D_{s,k} \{ (r_{a_1}^2 + R_{ac}^2)^{-\frac{1}{2}-s-k-u} (r_{a_1})^{k-p} (R_{ac})^{i+p} (\cos \theta_1 \cos \theta_{10} + \sin \theta_1 \sin \theta_{10} \cos \phi_1)^i (\cos \theta_1)^j (\sin \theta_1)^{v+u} (\cos \phi_1)^v (\sin \phi_1)^w \} \\ \cdot \{ (r_{c_2})^{2(s+u)+k-j} (\cos \theta_2 \cos \theta_{20} + \sin \theta_2 \sin \theta_{20} \cos \phi_2)^p [\sin \theta_0 \sin \phi_0 (\sin \theta_2 \cos \phi_2) + \sin \theta_0 \cos \phi_0 (\sin \theta_2 \sin \phi_2) + \cos \theta_0 (\cos \theta_2)]^i [\cos \phi_0 (\sin \theta_2 \cos \phi_2) - \sin \phi_0 (\sin \theta_2 \sin \phi_2)]^v [\cos \theta_0 \sin \phi_0 (\sin \theta_2 \cos \phi_2) + \cos \theta_0 \cos \phi_0 (\sin \theta_2 \sin \phi_2) - \sin \theta_0 (\cos \theta_2)]^w \},$$

$D_{s,k}$ 为系数, 其值为

$$D_{s,k} = (-1)^{s+u} 2^{-s} \times \frac{(2s-1)!! (2k-1)!! (k+u-1)!}{s! (k-1)! u! j! p! i! v! w!},$$

式中 s, k, u 的取值可以从 0 到 ∞ , 而 $(2s-1)!!$ 取值为 $(2s-1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2s-1)$. 但 $1!! = 1, (-1)!! = 1$.

在上式展开式中, k 为 0 时, u 仅能取 0 值, k 为任意正整数时, u 取值可以从 0 到 ∞ .

当 $r_{a_1} < r_{c_2}$ 时, 必然 $r_{a_1}^2 < R_{ac}^2 + r_{c_2}^2$, 可按 $\frac{r_{a_1}^2}{r_{c_2}^2 + R_{ac}^2}$ 的幂级数展开得到.

$$r_{12}^{-1} = \sum_{s,k,u} \sum_{j+p+i+v+w=k} D_{s,k} \{ (r_{c_2}^2 + R_{ac}^2)^{-\frac{1}{2}-s-k-u} (r_{c_1})^{k-i} (R_{ac})^{j+p} (\cos \theta_2 \cos \theta_{20} + \sin \theta_2 \sin \theta_{20} \cos \phi_2)^p [\sin \theta_0 \sin \phi_0 (\sin \theta_2 \cos \phi_2) + \sin \theta_0 \cos \phi_0 (\sin \theta_2 \sin \phi_2) + \cos \theta_0 (\cos \theta_2)]^i [\cos \phi_0 (\sin \theta_2 \cos \phi_2) - \sin \phi_0 (\sin \theta_2 \sin \phi_2)]^v [\cos \theta_0 \sin \phi_0 (\sin \theta_2 \cos \phi_2) + \cos \theta_0 \cos \phi_0 (\sin \theta_2 \sin \phi_2) - \sin \theta_0 (\cos \theta_2)]^w \} \{ (r_{a_1})^{2(s+u)+k-p} (\cos \theta_1 \cos \theta_{10} + \sin \theta_1 \sin \theta_{10} \cos \phi_1)^j (\cos \theta_1)^i (\sin \theta_1)^{v+w} (\cos \phi_1)^v (\sin \phi_1)^w \}.$$

$D_{s,k}$ 的表达式, $(2s-1)!!$ 的定义及 k, u 取值均与上述 $r_{c_2} < r_{a_1}$ 时 r_{12}^{-1} 的展开式相同.

三、三中心排斥能积分的 r_{12}^{-1} 展开式

三中心排斥能积分为 $I_{ac,d}$, 其 a, c, d 为三中心. r_{12}^{-1} 的展开式是属于四中心中 ab 缩成一点的一个特例, 即 $\theta_{10} = 0, \theta_0 = 0, \phi_0 = 0$.

当 $r_{c_2} < r_{a_1}$ 时, r_{12}^{-1} 的展开式为

$$r_{12}^{-1} = \sum_{s,k,u} \sum_{j+p+i+v+w=k} D_{s,k} \{ (r_{a_1}^2 + R_{ac}^2)^{-\frac{1}{2}-s-k-u} (r_{a_1})^{k-p} (R_{ac})^{j+p} (\cos \theta_1)^{i+t} \times (\sin \theta_1)^{v+w} (\cos \phi_1)^v (\sin \phi_1)^w \} \cdot \{ (r_{c_2})^{2(s+u)+k-i} (\cos \theta_2 \cos \theta_{20} + \sin \theta_2 \sin \theta_{20} \cos \phi_2)^p (\cos \theta_2)^i (\sin \theta_2)^{v+w} (\cos \phi_2)^v (\sin \phi_2)^w \}.$$

$D_{s,k}$ 的表达式, $(2s-1)!!$ 的定义及 k, u 取值均与四中心 $r_{c_2} < r_{a_1}$ 时 r_{12}^{-1} 的展开式相同.

当 $r_{a_1} < r_{c_2}$ 时, r_{12}^{-1} 的展开式为

$$r_{12}^{-1} = \sum_{s,k,u} \sum_{j+p+i+v+w=k} D_{s,k} \{ (r_{c_2}^2 + R_{ac}^2)^{-\frac{1}{2}-s-k-u} (r_{c_2})^{k-i} (R_{ac})^{j+p} (\cos \theta_2 \cos \theta_{20} + \sin \theta_2 \sin \theta_{20} \cos \phi_2)^p (\cos \theta_2)^i (\sin \theta_2)^{v+w} (\cos \phi_2)^v (\sin \phi_2)^w \} \cdot \{ (r_{a_1})^{2(s+u)+k-p} (\cos \theta_1)^{j+i} (\sin \theta_1)^{v+w} (\cos \phi_1)^v (\sin \phi_1)^w \}.$$

$D_{s,k}$ 等亦与四中心 $r_{a_1} < r_{c_2}$ 时 r_{12}^{-1} 的展开式相同.

上述三中心、四中心排斥能积分中 r_{12}^{-1} 展开式本身是收敛的, 代入积分公式中逐项积分是否收敛, 也就是是否一致收敛, 取决于被积函数的形式, 三中心、四中心的相对位置等, 此类问题尚需经过计算加以核实.

参 考 文 献

- [1] A. S. Coolidge, *Phys. Rev.*, **42** (1932), 189.
- [2] C. A. Coulson, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **33** (1937), 104;
R. Landshoff, *Z. F. Phys.*, **102** (1936), 201.
- [3] R. Taylor, *Proc. Phys. Soc.*, **A64** (1951), 249.
- [4] R. S. Barker, H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), 912; **22** (1954), 114.
- [5] R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys.*, **46** (1944), 497.
- [6] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc., London* **A200** (1950), 542.
- [7] K. Rüdénberg, *J. Chem. Phys.*, **19** (1953), 1433—4.
- [8] H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **22** (1954), 1177.
- [9] 唐敖庆, 曾成, *化学学报*, **21** (1955), 213—225.

-
- [10] B. S. Kleinman, *J. Chem. Phys.*, **49** (1968), 3323.
[11] P. J. Roberts, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967), 2981; **44** (1966), 3145.
[12] M. Geller, *J. Chem. Phys.*, **39** (1963), 84; **41** (1964), 4006.
[13] Harris J. Silverstone, *J. Chem. Phys.*, **48** (1968), 4098; **48** (1968), 4106; **48** (1968), 4108.
[14] Alper, Joseph S, *J. Chem. Phys.*, **55**(8) (1971), 3770—9.
[15] J. Reinhold, E. Hoyer, *Theo. Chim. Acta.*, **25**(4) (1972), 319—20.
[16] M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro, I. Kimura, *Table of Molecular Integrals* (1955), 33.