

Two Center Overlap Integrals의 계산을 위한 Spherical Harmonics 전개방법의 응용 (제 2 보)

吳世雄 · 安商雲

전북대학교 문리과대학 화학과

(1979. 2. 13 접수)

Application of the Expansion Method for Spherical Harmonics for Computation of Two Center Overlap Integrals (II)

Se Woung Oh and Sangwoon Ahn

Department of Chemistry, Jeonbuk National University, Jeonju, Korea

(Received Feb. 13, 1979)

요 약. 한 쌍의 Slater type orbitals에 대한 two center overlap integrals을 계산하는 방법이 Mulliken 등에 의하여 발견되었다. 이 방법으로 two center overlap integrals을 계산하기 위해서는 한 쌍의 Slater type orbital, 에 대한 극좌표들 타원좌표로 변환해야한다. 두 점에 위치한 Slater type orbital을 공통좌표상에 전개시키는 새로운 방법 즉 spherical harmonics의 전개방법이 two center overlap integrals, 을 계산하는데 응용되었다. 이 새로운 방법에서는 Slater type orbitals, 을 기준점에 대해 전개시키는 것이 필요하다.

본 연구에서는 two center overlap integral을 계산하기 위한 spherical harmonics 전개방법을 $|3s\rangle$, $|5s\rangle$ 및 $|5p\rangle$ 에 까지 확장시켰다. 이들 원자체도함수의 전개식을 사용하여 two center overlap integrals의 기본식을 유도하였으며, 이 기본식을 사용하여 가상적인 NO 분자에 대한 two center overlap integrals의 계산값이 이미 보고된 값과 일치하였다.

ABSTRACT. A method for calculation of two center overlap integrals for a pair of Slater type orbitals was developed by Mulliken *et al.* In this method the spherical polar coordinates for a pair of Slater type orbitals located at two different points are required to be transformed into a spheroidal coordinate set for calculation of two center overlap integrals.

A new method, the expansion method for spherical harmonics, in which Slater type orbitals, located at two different points, are expressed in a common coordinate system has been applied for computation of two center overlap integrals. The new method for computation of two center overlap integrals is required to translate Slater type orbitals centered at two different points into the reference point for computation of two center overlap integrals.

This work has been expanded the expansion method for spherical harmonics for computation of two center overlap integrals to $|3s\rangle$, $|5s\rangle$ and $|5p\rangle$. Master formulas for two center overlap

integrals are derived for these orbitals, using the general expansion formulas. The numerical values of the two center overlap integrals evaluated for a hypothetical NO molecule are in agreement with those of the previous works.

1. 서 론

타원좌표(spheroidal coordinate)를 사용하여 표면상의 두 점에 위치한 Slater type 원자궤도 함수에 대한 two center overlap integral을 계산하는 방법이 Mulliken 등에 의하여 발견되어 분자의 성질을 양자역학적으로 고찰하는데 응용되었다. 이 Mulliken의 방법에서는 두 원자의 중심을 잇는 선을 주축으로 정하였고 두 원자의 중간점을 two center overlap integral의 계산에 있어서 좌표의 기준점으로 택하였다.

최근에 Mulliken의 방법과 달리 Fig. 1의 B 점에 위치한 Slater type 원자궤도 함수를 기준점 A의 좌표상에 전개하는 이른바 spherical harmonics의 전개방법을 사용하여 two center overlap integrals을 계산하는 새로운 방법이 발견되었다.¹

$$\langle \phi_A | \phi_B \rangle = 4\pi NM \sum_{l_1=0}^l \sum_{l_2=0}^l \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \sum_{m_2=-l_2}^{l_2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=-n}^n \sum_{l_3=-n}^{n+l_1} \sum_{l_4=-n}^{n+l_2} \\ (-1)^{l_2+h+m_3-m} \delta(l_1+l_2, l) (2l+1) (2n+1) \\ \left\{ \frac{(2l_3+1)(2l_4+1)(2l)!}{4\pi(2l_1)!(2l_2)!} \right\}^{1/2} r_1^{l_1} Y_{l_1}^{m_1}(\theta_1, \phi_1) \\ \int_0^{\infty} f_n(r_1, r_2) r_2^{2+l_2+n} \exp(-\alpha r_2) dr_2$$

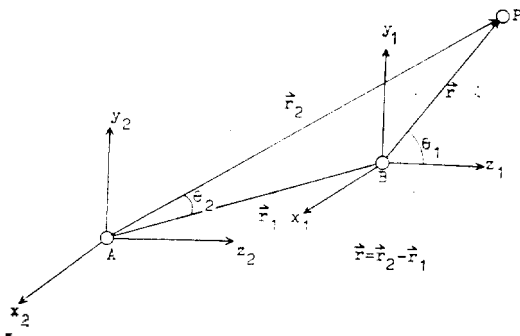


Fig. 1. The coordinate system for two center overlap integral of the expansion method.

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n & l_1 & l_4 \\ -h & m_1 & m_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & n & l_2 \\ -m_3 & h & m_2 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} l_3 & n & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n & l_1 & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1)$$

여기에서 $\phi_A = M r_2^n \exp(\alpha r_2) Y_{l_1 m_1}(\theta_2, \phi_2)$ 이며

$$|\phi_B\rangle = N r^K \exp(-\beta r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2)$$

이다.

식 (2)에서 만일 $K=l$ 이면 $f_n(r_1, r_2) = b_n(r_1, r_2)$

이며 $K=l+1$ 이면 $f_n(r_1, r_2) = z_n(r_1, r_2)$ 이다.

$$b_n(r_1, r_2) = \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^{1/2} I_{n+1/2}(\beta r_1) K_{n+3/2}(\beta r_2) \\ - \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^{1/2} I_{n-1/2}(\beta r_1) K_{n+1/2}(\beta r_2) \quad (3)$$

$$z_n(r_1, r_2) = \left(\frac{1}{r_1 r_2} \right)^{1/2} \left\{ (r_1^2 + r_2^2) I_{n+1/2}(\beta r_1) \right. \\ \left. K_{n+1/2}(\beta r_2) - \left(\frac{2n}{2n+1} \right) r_1 r_2 I_{n-1/2} \right. \\ \left. (\beta r_1) K_{n-1/2}(\beta r_2) + \left(\frac{2(n+1)}{2n+1} \right) r_1 r_2 \right. \\ \left. I_{n+3/2}(\beta r_1) K_{n+3/2}(\beta r_2) \right\} \quad (4)$$

여기에서 I_j 및 K_j 는 수정 Bessel 함수이다.² 식 (1)에 n, l, m, h 및 l_i 에 대응하는 3-j symbol 값을 대입하면 two center overlap integral의 기본식을 유도할 수 있으며 이 기본식을 이용하여 여러 간단한 분자에 대한 overlap integral을 계산하였을 때 그 값이 Mulliken의 기본식으로부터 계산한 값과 일치됨이 보고되었다.³

그러나 $K \geq l+2$ 인 경우 Fig. 1의 B점에 중심을 둔 Slater type 원자궤도 함수의 전개식이 유도되어 있지 않아 식 (1)로부터 two center overlap integral을 계산할 수 없다. 따라서 본 연구에서는 spherical harmonics의 전개방법을 $K=l+2$ 및 $K=l+3$ 인 Slater type 원자궤도 함수에까지 확장하여 two center overlap integral을 계산하는 기본식을 유도하였다.

2. $K \geq l+2$ 인 경우 $|\phi_B\rangle = Nr^K \exp(-\beta r)$
 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 의 전개

$K=l+1$ 인 경우 Fig. 1의 B점에 위치한 Slater type 원자궤도함수를 Moshinsky의 전개식^{4,5}을 사용하여 spherical harmonics 부와 지름과동함수부를 각각 기준점 A의 좌표상에 전개하면 다음과 같이 된다.⁶

$$r^l Y_{lm}(\theta, \phi) = \sum_{l_1=0}^l \sum_{l_2=0}^l \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \sum_{m_2=-l_2}^{l_2} (-1)^{l_1} \delta(l_1+l_2, l) \left\{ \frac{4\pi(2l+1)!}{(2l_1+1)!(2l_2+1)!} \right\}^{1/2} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | l_1 l_2 l m \rangle r_1^{l_1} r_2^{l_2} Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \phi_1) Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \phi_2) \quad (5)$$

여기에서 $\langle l_1 l_2 m_1 m_2 | l_1 l_2 l m \rangle$ 는 Clebsch-Gordan의 짝지음상수이다.

$$r \exp(-\beta r) = 4\pi \sum_{n=0}^{\infty} z_n(r_1, r_2) \sum_{k=-n}^n Y_{nk}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{nk}(\theta_2, \phi_2) \quad (6)$$

식 (6)을 β 로 편미분하면 $r^2 \exp(-\beta r)$ 의 전개식을 얻을 수 있다.

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} [r \exp(-\beta r)] = -4\pi \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial}{\partial \beta} [z_n(r_1, r_2)] \sum_{k=-n}^n Y_{nk}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{nk}(\theta_2, \phi_2) r^2 \exp(-\beta r) = 4\pi \sum_{n=0}^{\infty} h_n(r_1, r_2) \sum_{k=-n}^n Y_{nk}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{nk}(\theta_2, \phi_2) \quad (7)$$

여기에서

$$h_n(r_1, r_2) = \left(\frac{1}{r_{<} r_{>}} \right)^{1/2} \left\{ r_{>}^3 I_{n+1/2}(\beta r_{<}) K_{n-1/2}(\beta r_{>}) - r_{>}^2 I_{n+3/2}(\beta r_{<}) K_{n+1/2}(\beta r_{>}) + \left(\frac{4n+1}{2n+1} \right) r_{>}^2 r_{<} I_{n+1/2}(\beta r_{<}) K_{n-1/2}(\beta r_{>}) - \left(\frac{4n+3}{2n+1} \right) r_{<} r_{>}^2 I_{n+3/2}(\beta r_{<}) K_{n+1/2}(\beta r_{>}) + \left(\frac{2(n+1)}{2n+1} \right) r_{>}^2 r_{<} I_{n+5/2}(\beta r_{<}) K_{n+3/2}(\beta r_{>}) - \left(\frac{2n}{2n+1} \right) r_{<} r_{>}^2 I_{n-1/2}(\beta r_{<}) K_{n-3/2}(\beta r_{>}) \right\} \quad (8)$$

이다.

식 (7)을 다시 한번 β 로 편미분하면 $r^3 \exp(-\beta r)$ 의 전개식을 얻을 수 있다.

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} [r^2 \exp(-\beta r)] = -4\pi \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial}{\partial \beta} [h_n(r_1, r_2)] \sum_{k=-n}^n Y_{nk}(\theta_1, \phi_1) Y_{nk}(\theta_2, \phi_2) r^3 \exp(-\beta r) = 4\pi \sum_{n=0}^{\infty} a_n(r_1, r_2) \sum_{k=-n}^n Y_{nk}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{nk}^*(\theta_2, \phi_2) \quad (9)$$

여기에서

$$a_n(r_1, r_2) = \left(\frac{1}{r_{<} r_{>}} \right)^{1/2} \left\{ - \left(\frac{2}{(2n+1)^2} \right) \left[(6n^2+4n+1)r_{>}^3 r_{<} + (6n^2+8n+3)r_{<} r_{>}^3 \right] \cdot I_{n+3/2}(\beta r_{<}) K_{n-1/2}(\beta r_{>}) + \left[r_{>}^4 + \left(\frac{6n+1}{2n+1} \right) r_{>}^2 r_{<}^2 \right] I_{n+1/2}(\beta r_{<}) K_{n-3/2}(\beta r_{>}) - \left[\left(\frac{4n+1}{(2n+1)^2} \right) r_{>}^2 r_{<} - \left(\frac{3}{4n^2-4n-3} \right) r_{<} r_{>}^3 \right] I_{n-1/2}(\beta r_{<}) K_{n-1/2}(\beta r_{>}) + \left[r_{>}^4 + \left(\frac{6n+5}{2n+1} \right) r_{>}^2 r_{<}^2 \right] I_{n+5/2}(\beta r_{<}) K_{n+1/2}(\beta r_{>}) - \left[\frac{4(n^2+3n+2)}{4n^2+12n+5} r_{>}^2 r_{<}^3 \right] I_{n+7/2}(\beta r_{<}) K_{n+3/2}(\beta r_{>}) + \left[\left(\frac{3}{4n^2+12n+5} \right) r_{>}^3 r_{<} + \left(\frac{4n+3}{(2n+1)^2} \right) r_{<} r_{>}^3 \right] I_{n+3/2}(\beta r_{<}) K_{n+3/2}(\beta r_{>}) - \left[\frac{4n(n-1)}{4n^2-4n-3} r_{<} r_{>}^3 \right] I_{n-1/2}(\beta r_{<}) K_{n-5/2}(\beta r_{>}) \right\} \quad (10)$$

이다.

따라서 spherical harmonics 부와 지름과동함수부를 합하면 Slater type 원자궤도함수에 대한 다음의 전개식을 얻을 수 있다.

$$|\phi_B\rangle = Nr^K \exp(-\beta r) Y_{lm}(\theta, \phi) = 4\pi N \sum_{l=0}^K \sum_{l_1=0}^l \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \sum_{l_2=0}^l (-1)^{l_1} \delta(l_1+l_2, l)$$

$$\left\{ \frac{4\pi(2l+1)!}{(2l_1+1)!(2l_2+1)!} \right\}^{1/2} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | l_1 l_2 l m \rangle$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} g_n(r_1, r_2) r_1^{l_1} r_2^{l_2} \sum_{k=-n}^n Y_{nk}^*(\theta_1, \phi_1)$$

$$Y_{lm}(\theta_2, \phi_2) Y_{lm}(\theta_2, \phi_2) \quad (11)$$

여기에서 $K=l+2$ 이면 $g_n(r_1, r_2)=h_n(r_1, r_2)$ 이고 $K=l+3$ 이면 $g_n(r_1, r_2)=a_n(r_1, r_2)$ 이다.

3. Two Center Overlap Integral 의 기본식

식 (11)을 사용하여 Fig. 1의 점 A에 위치한 Slater type 원자궤도함수 ϕ_A 와 점 B에 위치한 Slater type 원자궤도함수 ϕ_B 사이의 two center overlap integral에 대한 일반식을 얻을 수 있다.

$$\langle \phi_A | \phi_B \rangle = 4\pi N M \sum_{l_1=0}^l \sum_{l_2=0}^l \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \sum_{m_2=-l_2}^{l_2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=-n}^n$$

$$\sum_{l_3=l_1+l_2}^{n+l_1} \sum_{m_3=-l_3}^{l_3} (-1)^{l_2+m_3-m_2} \delta$$

$$(l_1+l_2, l) (2l+1) (2n+1)$$

$$\left\{ \frac{(2l_3+1)(2l_4+1)(2l)!}{4\pi(2l_1)!(2l_2)!} \right\}^{1/2}$$

$$r_1^{l_1} Y_{lm}^*(\theta_1, \phi_1) \int_0^{\infty} g_n(r_1, r_2) r_2^{2+l_2+n}$$

$$\exp(-\alpha r_2) dr_2 \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} n & l_1 & l_4 \\ -h & m_1 & m_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & n & l_2 \\ -m_3 & h & m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & n & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} n & l_1 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (12)$$

여기에서 $\phi_A = M r_2^n \exp(-\alpha r_2) Y_{lm}(\theta_2, \phi_2)$ 이고 $|\phi_B\rangle = N r^k \exp(-\beta r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ 이다.

이 때 n, l, m, h 및 l_i 에 대응하는 3-j symbol 값을 식 (12)에 대입하여 식 (11)에 있어서 $K=l+2$ 및 $K=l+3$ 인 Slater type 원자궤도함수에 대한 two center overlap integral의 기본식을 구했으며 이들을 Table. 1에 나타내었다. Table 1에 있어서 지름적분은 K 및 n 에 따라서 Table 2와 같이 정의하였다.

Table 1. Master formulas for two center overlap integrals.

$$\langle 1s | 3s \rangle = (32/45)^{1/2} (\alpha/\beta)^{3/2} G_0$$

$$\langle 2s | 3s \rangle = (32/135)^{1/2} (\alpha/\beta)^{5/2} K_0$$

$$\langle 2p_z | 3s \rangle = (32/45)^{1/2} (\alpha/\beta)^{5/2} \cos\theta K_1$$

$$\langle 2p_x | 3s \rangle = (32/45)^{1/2} (\alpha/\beta)^{5/2} \sin\theta \cos\phi K_1$$

$$\langle 2p_y | 3s \rangle = (32/45)^{1/2} (\alpha/\beta)^{5/2} \sin\theta \sin\phi K_1$$

$$\langle 3s | 3s \rangle = (8/45) (\alpha/\beta)^{7/2} L_0$$

$$\langle 3p_z | 3s \rangle = (64/675)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \cos\theta L_1$$

$$\langle 3p_x | 3s \rangle = (64/675)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \sin\theta \cos\phi L_1$$

$$\langle 3p_y | 3s \rangle = (64/675)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \sin\theta \sin\phi L_1$$

$$\langle 3d_{z^2} | 3s \rangle = (16/675)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} (2\cos^2\theta - \sin^2\theta) L_2$$

$$\langle 3d_{xz} | 3s \rangle = (64/135)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \cos\theta \sin\theta \cos\phi L_2$$

$$\langle 3d_{xy} | 3s \rangle = (64/135)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \cos\theta \sin\theta \sin\phi L_2$$

$$\langle 3d_{x^2-y^2} | 3s \rangle = (16/135)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \sin^2\theta (\cos^2\phi - \sin^2\phi) L_2$$

$$\langle 3d_{yz} | 3s \rangle = (64/135)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \sin^2\theta \sin\phi \cos\phi L_2$$

$$\langle 1s | 5s \rangle = (16/315)^{1/2} (\alpha/\beta)^{3/2} R_0$$

$$\langle 2s | 5s \rangle = (16/945)^{1/2} (\alpha/\beta)^{5/2} J_0$$

$$\langle 2p_z | 5s \rangle = (16/315)^{1/2} (\alpha/\beta)^{5/2} \cos\theta J_1$$

$$\langle 2p_x | 5s \rangle = (16/315)^{1/2} (\alpha/\beta)^{5/2} \sin\theta \cos\phi J_1$$

$$\langle 2p_y | 5s \rangle = (16/315)^{1/2} (\alpha/\beta)^{5/2} \sin\theta \sin\phi J_1$$

$$\langle 3s | 5s \rangle = (32/14175)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} N_0$$

$$\langle 3p_z | 5s \rangle = (96/14175)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \cos\theta N_1$$

$$\langle 3p_x | 5s \rangle = (96/14175)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \sin\theta \cos\phi N_1$$

$$\langle 3p_y | 5s \rangle = (96/14175)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \sin\theta \sin\phi N_1$$

$$\begin{aligned}
\langle 3d_x | 5s \rangle &= (8/2835)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} (2\cos^2\theta - \sin^2\theta) N_2 \\
\langle 3d_{xz} | 5s \rangle &= (32/945)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \cos\theta \sin\theta \cos\phi N_2 \\
\langle 3d_{yz} | 5s \rangle &= (32/945)^{1/2} \cos\theta \sin\theta \sin\phi N_2 \\
\langle 3d_{x^2-y^2} | 5s \rangle &= (8/945)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \sin^2\theta (\cos^2\phi - \sin^2\phi) N_2 \\
\langle 3d_{xy} | 5s \rangle &= (32/945)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \sin^2\theta \sin\phi \cos\phi N_2 \\
\langle 5s | 5s \rangle &= (4/315) (\alpha/\beta)^{9/2} Q_0 \\
\langle 5p_x | 5s \rangle &= (4/315) (3)^{1/2} (\alpha/\beta)^{9/2} \cos\theta Q_1 \\
\langle 5p_z | 5s \rangle &= (4/315) (3)^{1/2} (\alpha/\beta)^{9/2} \sin\theta \cos\phi Q_1 \\
\langle 5p_y | 5s \rangle &= (4/315) (3)^{1/2} (\alpha/\beta)^{9/2} \sin\theta \sin\phi Q_1 \\
\langle 2p_x | 5p_x \rangle &= (16/945)^{1/2} (\alpha/\beta)^{5/2} \{L_0 + (2\cos^2\theta - \sin^2\theta) L_2 - [1 + (2\cos^2\theta - \sin^2\theta)] aK_1\} \\
\langle 2p_z | 5p_x \rangle &= (16/105)^{1/2} (\alpha/\beta)^{5/2} \cos\theta \sin\theta \cos\phi (L_2 - aK_1) \\
\langle 2p_y | 5p_x \rangle &= (16/105)^{1/2} (\alpha/\beta)^{5/2} \cos\theta \sin\theta \sin\phi (L_2 - aK_1) \\
\langle 3s | 5p_x \rangle &= (96/14175)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \cos\theta (M_1 - aL_0) \\
\langle 3p_x | 5p_x \rangle &= (32/14175)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \{M_0 + (2\cos^2\theta - \sin^2\theta) M_2 - [1 + (2\cos^2\theta - \sin^2\theta)] aL_1\} \\
\langle 3p_z | 5p_x \rangle &= (288/14175)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \cos\theta \sin\theta \cos\phi (M_2 - aL_1) \\
\langle 3p_y | 5p_x \rangle &= (288/14175)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \cos\theta \sin\theta \sin\phi (M_2 - aL_1) \\
\langle 3d_x | 5p_x \rangle &= (8/23625)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \{4\cos\theta (M_1 - aL_2) + 3(2\cos^2\theta - 3\cos\theta \sin^2\theta) (M_3 - aL_2)\} \\
\langle 3d_{xz} | 5p_x \rangle &= (32/70875)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \{\sin\theta \cos\phi (M_1 - aL_2) + (4\cos^2\theta \sin\theta - \sin^3\theta) \cos\phi (M_3 - aL_2)\} \\
\langle 3d_{yz} | 5p_x \rangle &= (32/70875)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \{\sin\theta \sin\phi (M_1 - aL_2) + (4\cos^2\theta \sin\theta - \sin^3\theta) \sin\phi (M_3 - aL_2)\} \\
\langle 3d_{x^2-y^2} | 5p_x \rangle &= (8/315)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \cos\theta \sin^2\theta (\cos^2\phi - \sin^2\phi) (M_3 - aL_2) \\
\langle 3d_{xy} | 5p_x \rangle &= (32/315)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \cos\theta \sin^2\theta \sin\phi \cos\phi (M_3 - aL_2) \\
\langle 5s | 5p_x \rangle &= (4/315) (3)^{1/2} (\alpha/\beta)^{9/2} \cos\theta (Y_1 - aM_0) \\
\langle 5p_z | 5p_x \rangle &= (4/315) (\alpha/\beta)^{9/2} \{Y_0 + (2\cos^2\theta - \sin^2\theta) Y_2 - [1 + (2\cos^2\theta - \sin^2\theta)] aM_1\} \\
\langle 5p_x | 5p_x \rangle &= (12/315) (\alpha/\beta)^{9/2} \cos\theta \sin\theta \cos\phi (Y_2 - aM_1) \\
\langle 5p_y | 5p_x \rangle &= (12/315) (\alpha/\beta)^{9/2} \cos\theta \sin\theta \sin\phi (Y_2 - aM_1) \\
\langle 2p_x | 5p_x \rangle &= (4/945)^{1/2} (\alpha/\beta)^{5/2} \{2(L_0 - aK_1) - [(2\cos^2\theta - \sin^2\theta) - 3\sin^2\theta (\cos^2\phi - \sin^2\phi)] (L_2 - aK_1)\} \\
\langle 2p_z | 5p_x \rangle &= (16/105)^{1/2} (\alpha/\beta)^{5/2} \sin^2\theta \sin\phi \cos\phi (L_2 - aK_1) \\
\langle 3s | 5p_x \rangle &= (96/14175)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \sin\theta \cos\phi (M_1 - aL_0) \\
\langle 3p_x | 5p_x \rangle &= (288/14175)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \cos\theta \sin\theta \cos\phi (M_2 - aL_1) \\
\langle 3p_z | 5p_x \rangle &= (8/14175)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \{2(M_0 - aL_1) - [(2\cos^2\theta - \sin^2\theta) - 3\sin^2\theta (\cos^2\phi - \sin^2\phi)] (M_2 - aL_1)\} \\
\langle 3p_y | 5p_x \rangle &= (32/1575)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \sin^2\theta \sin\phi \cos\phi (M_2 - aL_1) \\
\langle 3d_x | 5p_x \rangle &= (8/23625)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \{3(4\cos^2\theta \sin\theta - \sin^3\theta) \cos\phi (M_3 - aL_2) - 2\sin\theta \cos\phi (M_1 - aL_2)\} \\
\langle 3d_{xz} | 5p_x \rangle &= (8/7875)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \{2\cos\theta (M_1 - aL_2) - [(2\cos^2\theta - 3\cos\theta \sin^2\theta) - 5\cos\theta \sin^2\theta (\cos^2\phi - \sin^2\phi)] (M_3 - aL_2)\} \\
\langle 3d_{yz} | 5p_x \rangle &= (32/315)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \cos\theta \sin^2\theta \sin\phi \cos\phi (M_3 - aL_2) \\
\langle 3d_{x^2-y^2} | 5p_x \rangle &= (2/7875)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \{4\sin\theta \cos\phi (M_1 - aL_2) - [(4\cos^2\theta \sin\theta - \sin^3\theta) \cos\phi + 5\sin^3\theta (4\cos^3\phi - 3\cos\phi)] \\
&\quad \cdot (M_3 - aL_2)\} \\
\langle 3d_{xy} | 5p_x \rangle &= (2/7875)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \{4\sin\theta \sin\phi (M_1 - aL_2) - [(4\cos^2\theta \sin\theta - \sin^3\theta) \sin\phi + 5\sin^3\theta (3\sin\phi - 4\sin^3\phi)] \\
&\quad \cdot (M_3 - aL_2)\} \\
\langle 5s | 5p_x \rangle &= (4/315) (3)^{1/2} \sin\theta \cos\phi (Y_1 - aM_0) \\
\langle 5p_z | 5p_x \rangle &= (12/315) (\alpha/\beta)^{9/2} \cos\theta \sin\theta \cos\phi (Y_2 - aM_1) \\
\langle 5p_x | 5p_x \rangle &= (2/315) (\alpha/\beta)^{9/2} \{2(Y_0 - aM_1) - [(2\cos^2\theta - \sin^2\theta) - 3\sin^2\theta (\cos^2\phi - \sin^2\phi)] (Y_2 - aM_1)\} \\
\langle 5p_y | 5p_x \rangle &= (12/315) (\alpha/\beta)^{9/2} \sin^2\theta \sin\phi \cos\phi (Y_2 - aM_1) \\
\langle 2p_x | 5p_x \rangle &= (48/315)^{1/2} (\alpha/\beta)^{5/2} \sin^2\theta \sin\phi \cos\phi (L_2 - aK_1) \\
\langle 2p_z | 5p_x \rangle &= (4/945)^{1/2} (\alpha/\beta)^{5/2} \{2(L_0 - aK_1) - 3\sin^2\theta (\cos^2\phi - \sin^2\phi) (L_2 - aK_1) + (2\cos^2\theta - \sin^2\theta) (L_2 + aK_1)\} \\
\langle 3s | 5p_x \rangle &= (96/14175)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \sin\theta \sin\phi (M_1 - aL_0) \\
\langle 3p_x | 5p_x \rangle &= (288/14175)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \cos\theta \sin\theta \sin\phi (M_2 - aL_1) \\
\langle 3p_z | 5p_x \rangle &= (32/1575)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \sin^2\theta \sin\phi \cos\phi (M_2 - aL_1) \\
\langle 3p_y | 5p_x \rangle &= (8/14175)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \{2(M_0 - aL_1) - 3\sin^2\theta (\cos^2\phi - \sin^2\phi) (M_2 - aL_1) + (2\cos^2\theta - \sin^2\theta)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & (M_2 + aL_1) \} \\
 \langle 3d_{z^2} | 5p_z \rangle &= (8/23625)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \{ 3(4\cos^2\theta\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\phi(M_3 - aL_2) - 2\sin\theta\sin\phi(M_1 - aL_2) \} \\
 \langle 3d_{xz} | 5p_z \rangle &= (32/315)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \cos\theta\sin^2\theta\sin\phi\cos\phi(M_3 - aL_2) \\
 \langle 3d_{yz} | 5p_z \rangle &= (8/7875)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \{ 2\cos\theta(M_1 - aL_2) - [(2\cos^3\theta - 3\cos\theta\sin^2\theta) + 5\cos\theta\sin^2\theta(\cos^2\phi - \sin^2\phi)](M_3 - aL_2) \} \\
 \langle 3d_{x^2-y^2} | 5p_z \rangle &= (2/7875)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \{ 4\sin\theta\sin\phi(M_1 - aL_2) \\
 & \quad - [(4\cos^2\theta\sin\theta - \sin^3\theta)\sin\phi - 5\sin^3\theta(3\sin\phi - 4\sin^3\phi)](M_3 - aL_2) \} \\
 \langle 3d_{xy} | 5p_z \rangle &= (2/7875)^{1/2} (\alpha/\beta)^{7/2} \{ 4\sin\theta\cos\phi(M_1 - aL_2) - [(4\cos^2\theta\sin\theta - \sin^3\theta)\cos\phi - 5\sin^3\theta(4\cos^3\phi - 3\cos\phi)] \\
 & \quad (M_3 - aL_2) \} \\
 \langle 5s | 5p_z \rangle &= (4/315) (3)^{1/2} (\alpha/\beta)^{9/2} \sin\theta\sin\phi(Y_1 - aM_0) \\
 \langle 5p_x | 5p_z \rangle &= (12/315) (\alpha/\beta)^{9/2} \cos\theta\sin\theta\sin\phi(Y_2 - aM_1) \\
 \langle 5p_y | 5p_z \rangle &= (12/315) (\alpha/\beta)^{9/2} \sin^2\theta\sin\phi\cos\phi(Y_2 - aM_1) \\
 \langle 5p_z | 5p_z \rangle &= (2/315) (\alpha/\beta)^{9/2} \{ 2(Y_0 - aM_1) - [3\sin^2\theta(\cos^2\phi - \sin^2\phi)](Y_2 - aM_1) + (2\cos^2\theta - \sin^2\theta) \\
 & \quad (Y_2 + aM_1) \}
 \end{aligned}$$

Where $a = \beta r$ and α and β are the Slater constants for atomic orbitals in bra and ket vector respectively.

Table 2(A). Definition of the radial part integrals.

K	$\int_0^\infty h_n(r_1, r_2) r_2^K \exp(-\alpha r_2) dr_2$	n			
		0	1	2	3
2	G_n	Q_0			
3	K_n	K_0	K_1		
4	L_n	L_0	L_1	L_2	
5	M_n	M_0	M_1	M_2	M_3
6	Y_n	Y_0	Y_1	Y_2	Y_3

The above radial integrals were integrated elsewhere.⁷

Table 2(B). Definition of the radial part integrals.

K	$\int_0^\infty a_n(r_1, r_2) r_2^K \exp(-\alpha r_2) dr_2$	n			
		0	1	2	3
2	R_n	R_0			
3	J_n	J_0	J_1		
4	N_n	N_0	N_1	N_2	
5	Q_n	Q_0	Q_1	Q_2	Q_3
6	O_n	O_0	O_1	O_2	O_3

The above integrals were integrated elsewhere.⁷

Table 3. The numerical values of two center overlap integrals for a hypothetical NO molecule whose Slater constants are 2.275 and 1.95, respectively. ($r = 1.50 \text{ \AA}$)

Overlap integral	$\langle \phi_N \phi_0 \rangle$		Overlap integral	Numerical value
	Numerical value			
	This method	Mulliken		
$\langle 1s 3s \rangle$	0.1643914	0.1643890	$\langle 3s 1s \rangle$	0.1643914
$\langle 2s 3s \rangle$	0.2790122	0.2790118	$\langle 3s 2s \rangle$	0.2790125
$\langle 2p_x 3s \rangle$	0.3036601	0.3036653	$\langle 3s 2p_x \rangle$	-0.3036602
$\langle 3s 3s \rangle$	0.3767330	0.3767620		
$\langle 3p_x 3s \rangle$	0.4459499	0.4459185	$\langle 3s 3p_x \rangle$	-0.4459497
$\langle 1s 5s \rangle$	0.2236236	0.2236598	$\langle 5s 1s \rangle$	0.2236236
$\langle 2s 5s \rangle$	0.3550830	0.3550553	$\langle 5s 2s \rangle$	0.3550827
$\langle 2p_x 5s \rangle$	0.3119961	0.3119916	$\langle 5s 2p_x \rangle$	-0.3119999
$\langle 3s 5s \rangle$	0.4336270	0.4301097	$\langle 5s 3s \rangle$	0.4336210
$\langle 3p_x 5s \rangle$	0.3985072	0.3949884	$\langle 5s 3p_x \rangle$	-0.3985179
$\langle 5s 5s \rangle$	0.7754750	0.8532610		

4. 결과 및 고찰

Table 1에 나타낸 기본식을 이용하여 가상적인 NO 분자의 여러 원자궤도함수에 대한 two center overlap integral을 계산하여 Table 3에 나타내었다. 이 two center overlap integral의 수치를 이미 제시한 two center overlap integral의 기본식으로부터 계산한 값 및 Mulliken의 방법에 의해서 계산한 값과 비교하였을 때 Table 3에 나타낸 것처럼 원자사이의 거리 $r=1.50 \text{ \AA}$ 에서 그 값이 소수점이하 네째자리까지 서로 일치하였다. 다만 spherical harmonics의 전개방법에 의하여 계산한 $\langle 3s|5s \rangle$ 및 $\langle 3p_z|5s \rangle$ 의 값은 Mulliken의 방법에 의하여 계산한 값과 소수점 이하 두째자리까지 일치하며 $\langle 5s|5s \rangle$ 의 값은 Mulliken의 값으로부터 약간 벗어난다. 그러나 이 overlap integral의 값은 실험적으로 측정할 수 없으므로 두 방법의 우열을 가릴 수 없으며 Spherical harmonics 전개방법에 의한 two center overlap integral의 계산에 있어서 주양자수가 $n^* \geq 4$ 에서 rounding error가 있을 것으로 생각된다.

한편 $\langle 3s|2p_z \rangle$, $\langle 3s|3p_z \rangle$, $\langle 5s|2p_z \rangle$, 및 $\langle 5s|3p_z \rangle$ 에서 overlap integral 값의 부호가 바뀐 것은 overlap integral을 계산하기 위해 택한 기준점이 $\langle 2p_z|3s \rangle$, $\langle 3p_z|3s \rangle$, $\langle 2p_z|5s \rangle$ 및 $\langle 3p_z|5s \rangle$ 의

경우 Fig. 1의 A점인데 $\langle 3s|2p_z \rangle$, $\langle 3s|3p_z \rangle$, $\langle 5s|2p_z \rangle$ 및 $\langle 5s|3p_z \rangle$ 의 경우엔 B점으로 바뀌었기 때문에 나타난 결과이다.

이미 보고된 spherical harmonics의 전개방법에 의한 two center overlap integral의 기본식으로는 $\langle 3s|3s \rangle$, $\langle 5s|5s \rangle$, $\langle 5p_z|5p_z \rangle$, $\langle 5p_z|5p_x \rangle$ 및 $\langle 5p_y|5p_y \rangle$ 등의 two center overlap integral을 계산할 수 없으며 Table 1에 기술한 기본식으로 만이 이들 two center overlap integrals을 계산할 수 있다.

본 연구를 위한 자료를 제공하여 준 호주 New South Wales 대학교 물리화학과 R. M. Golding 교수에게 감사한다.

REFERENCES

1. S. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 117 (1978).
2. M. R. Spiegel, "Mathematical Handbook", McGraw Hill, New York, 1968.
3. R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff and H. Orloff, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1248 (1949).
4. M. Moshinsky, *Nuclear Phys.*, **13**, 104 (1959).
5. J. R. Macdonald and R. M. Golding, *Mol. Phys.*, **31**, 389 (1975).
6. L. Stubbs, Unpublished Thesis (Honor Degree, University of New South Wales, 1973).
7. S. Ahn and S. Oh, Unpublished Work.