

Ein approximatives SCF-LCGO-Verfahren

H. PREUSS

Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 26 a, 1779—1781 [1971]; eingegangen am 10. August 1971)

Ausgehend von den Hartree-Gleichungen wird durch Mittelung der Potentialfelder eine einzige SCF-Gleichung hergeleitet, die als eine Näherung für die HF-Gleichung aufgefaßt werden kann. Nach Einführung der LCAO (STO) (GO)-Darstellung und der Mulliken-Approximation gelangt man zu einer sehr einfachen Form des SCF-Operators, die näher besprochen wird.

1. Einleitung

Bekanntlich ergeben sich im Hartree-Verfahren, wenn die Gesamtwellenfunktion $\tilde{\psi}$ in der Form

$$\tilde{\psi} = \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_n(n) \chi_s(\sigma_1 \dots \sigma_n) \quad (1)$$

angesetzt wird, die entsprechenden Gleichungen (Hartree-Gleichungen) aus der Energievariation nach $\varphi_j(j)$ zu

$$F_l(i) \varphi_l(i) = \varepsilon_l \varphi_l(i), \quad (2)$$

wobei der Hartree-Faktor F_l die folgende Form hat:

$$F_l(i) = -\frac{1}{2} \Delta - \sum_{\lambda=1}^N \frac{Z_\lambda}{r_{li}} + \sum_{\substack{k=1 \\ (k \neq i)}}^n \int \frac{\varphi_k^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j. \quad (3)$$

Bei Molekülrechnungen stellen die φ_j die Molekülelektronenfunktionen dar, wobei χ_s in Gl. (1) die Gesamtspinfunktion bedeutet. Obwohl danach $\tilde{\psi}$ noch Eigenfunktion der Spin-Operatoren S^2 und S_z ist, sowie auch die geforderten Symmetrien erhalten kann, erfüllt $\tilde{\psi}$ nicht das Pauli-Prinzip. Aus diesem Grunde verlangt man zumindest orthonormierte φ_j -Funktionen.

$$\int \varphi_i^* \varphi_j d\tau = \delta_{ij}, \quad (4)$$

um auf diese Weise eine Gleichheit der φ_j -Funktionen zu verhindern. Sind dagegen einige Schalen abgeschlossen (Doppelbesetzung von Ortsfunktionen-Anteilen), so gilt Gl. (4) nur für die Ortsanteile der verschiedenen Ein-Elektronen-Funktionen.

Die Forderung (4) ergibt sich eigentlich aus der Determinanten-Darstellung der genäherten Gesamtwellenfunktion

$$\tilde{\psi} = |\Phi_1 \dots \Phi_n| \quad (5)$$

mit
$$\begin{pmatrix} \Phi_j \\ \Phi_j \end{pmatrix} = \varphi_j \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}, \quad (6)$$

indem das Pauli-Prinzip (Antisymmetrie von $\tilde{\psi}$) die Gleichheit von mehr als 2 Φ_j -Funktionen in Gl. (5) ausschließt.

Da der Hamilton-Operator \mathcal{H} keine Spin-Anteile enthalten soll, kann Gl. (1) auch in der Form

$$\psi = \prod_{j=1}^n \Phi_j(j) \quad (7)$$

geschrieben werden, wobei sich Gl. (1) aus Gl. (7) durch Linearkombination der Spin-Anteile ergibt, damit $\tilde{\psi}$ auch Eigenfunktion von S^2 wird.

2. Die approximativen SCF-Gleichungen

Die Gl. (2) bedeutet, daß es maximal n Hartree-Gleichungen gibt, da sich jedes Elektron nach (3) in einem anderen Potentialfeld befindet. Daher sind auch von vornherein die Φ -Funktionen nicht orthogonal aufeinander.

Um zu einer einzigen Gleichung zu gelangen, mitteln wir die einzelnen F_l

$$\tilde{F}(i) = \frac{1}{n} \sum_{l=1}^n F_l(i) \quad (8)$$

und erhalten

$$\tilde{F}(i) = h(i) + \frac{n-1}{n} \sum_{k=1}^n \int \frac{\varphi_k^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j, \quad (9)$$

wobei

$$h(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\lambda=1}^N \frac{Z_\lambda}{r_{li}}. \quad (9a)$$

Damit ist an Stelle der Gln. (2) die Gleichung

$$\tilde{F} \varphi_l = \varepsilon_l \varphi_l \quad (10)$$

zu lösen. Wir nennen Gl. (10) eine approximative SCF-Gleichung, da \tilde{F} nach Gl. (9) noch alle φ_k enthält.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. PREUSS, Institut für Theoretische Physik der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 1, Relenbergstraße 32.

¹ H. PREUSS, Z. Naturforsch. 16 a, 800 [1961].

Diese werden nun in bekannter Weise als Linearkombination von Funktionen χ_p angesetzt

$$\varphi_k = \sum_{p=1}^M c_{pk} \chi_p. \quad (11)$$

Durch Energievariation in Gl. (10) nach den c_p in Gl. (11) wird wieder ein Säkularproblem erhalten

$$\sum_{p=1}^M c_{pk} \{ \tilde{F}_{pq} - \tilde{\epsilon}_k S_{pq} \} = 0 \quad (q = 1, 2, \dots, M) \quad (12)$$

$$\text{mit} \quad S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q d\tau \quad (12a)$$

und

$$\tilde{F}_{pq} = h_{pq} + \frac{n-1}{n} \sum_{k=1}^{n/2} \sum_{r=1}^M \sum_{s=1}^M c_{pk} c_{sk} (rs | pq), \quad (12b)$$

$$\text{wobei} \quad h_{pq} = \int \chi_p^* h \chi_q d\tau. \quad (12c)$$

Ferner ist

$$(pq | rs) = \iint \frac{\chi_r^*(0) \chi_s(1) \chi_p^*(2) \chi_q(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2. \quad (12d)$$

Nehmen wir an, daß der Zustand φ_k mit m_k Elektronen

$$0 \leq m_k \leq 2 \quad (13)$$

besetzt sei, so geht wegen

$$\sum_k m_k c_{pk} c_{qk} = P_{pq} \quad (14)$$

die Gl. (12b) in

$$\tilde{F}_{pq} = h_{pq} + \frac{n-1}{n} \sum_{r=1}^M \sum_{s=1}^M P_{rs} (rs | pq) \quad (15)$$

über.

Im folgenden Schritt verwenden wir die Mullikensche Abschätzung² für Gauß-Integrale

$$(rs | pq) \approx \frac{S_{rs}}{2} \{ (rr | pq) + (ss | pq) \} \quad (16)$$

und setzen Gl. (16) in Gl. (15) ein. Damit resultiert die Form

$$\tilde{F}_{pq} = h_{pq} + \frac{n-1}{2n} \sum_{r=1}^M \sum_{s=1}^M P_{rs} S_{rs} \cdot \{ (rr | pq) + (ss | pq) \}, \quad (17)$$

die wegen

$$\sum_{r=1}^M P_{rs} S_{rs} = n_s \quad (18)$$

² R. S. MULLIKEN, J. Chim. Phys. **46**, 497 [1949].

in

$$\tilde{F}_{pq} = h_{pq} + \frac{n-1}{n} \sum_{s=1}^M n_s (ss | pq) \quad (19)$$

übergeht.

Aus Gl. (18) folgt weiter

$$\sum_{s=1}^M n_s = n. \quad (20)$$

Wendet man ein zweites Mal Gl. (16) auf Gl. (19) an, so ergibt sich schließlich

$$\tilde{F}_{pq} = h_{pq} + \frac{n-1}{2n} \sum_{s=1}^M n_s S_{pq} \cdot \{ (pp | ss) + (qq | ss) \}. \quad (21)$$

3. Interpretation der approximierten SCF-Gleichung

Die Verschiedenheit der Hartree-Gleichungen (2) und (3) bedeutet den jeweiligen Abzug der Selbstwechselwirkung vom elektrostatischen Potentialfeld V aller Elektronen nach

$$V = \sum_{k=1}^n \int \frac{\Phi_k^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j. \quad (22)$$

Soll dagegen mit V eine einzige Gleichung beschrieben werden, so muß dieses mit dem Faktor $(n-1)/n$ versehen werden, um kollektiv den Abzug zu erfassen, wie es in Gln. (9) und (10) durch eine Mittelung erhalten wurde. Man kann aber auch den Faktor $1-1/n$ so interpretieren, als erfasse man mit $(1/n)V$ formal einen Teil des Elektronenaustausches, da sich F_{pq} im exakten HF-Operator (abgeschlossene Schalen) in der Form

$$F_{pq} = h_{pq} + \sum_{r=1}^M \sum_{s=1}^M P_{rs} \{ (pq | rs) - (pr | qs) \} \quad (23)$$

ergibt, wobei man F_{pq} mit \tilde{F}_{pq} von Gl. (15) vergleichen muß. Es liegt daher nahe, mit einem Korrelationsglied der Form $(\mu/n)V$ zu arbeiten, wobei μ (als halbempirischer Parameter) in seiner Abhängigkeit von der Funktionsbasis noch näher untersucht werden müßte.

Die Anwendung der Mullikenschen Approximation (16) liefert dann eine Form von Gl. (19), die so verstanden werden kann, als würde nur ein Potential der Form

$$\tilde{F}(i) = h(i) + \frac{n-1}{n} \sum_{s=1}^M n_s \int \frac{\chi_s^2(j)}{r_{ij}} d\tau_p \quad (24)$$

vorliegen, wobei

$$\tilde{F}_{pq} = \langle p | \tilde{F} | q \rangle. \quad (24a)$$

Wegen Gl. (9 a) kann Gl. (24) auch geschrieben

$$\tilde{\mathbf{F}}(i) = -\frac{1}{2} \mathbf{A}_i + U(i) \quad (25)$$

mit

$$U(i) = - \sum_{\lambda=1}^N \frac{Z_{\lambda}}{r_{\lambda i}} + \frac{n-1}{n} \sum_{s=1}^M n_s \int \frac{\chi_s^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j. \quad (25 \text{ a})$$

Unterscheidet man nun die χ_s -Funktionen nach denjenigen, die in den Zentren λ lokalisiert sind (s_{λ}) und den übrigen (s), so geht Gl. (25 a) über in

$$U(i) = - \sum_{\lambda=1}^N \frac{1}{r_{\lambda i}} \left\{ Z_{\lambda} - \frac{n-1}{n} \sum_{s_{\lambda}} n_{s_{\lambda}} r_{\lambda i} \int \frac{\chi_s^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j \right\} + \frac{n-1}{n} \sum_{s=1}^{M'} n_s \int \frac{\chi_s^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j \quad (26)$$

wobei im einzelnen

$$\sum_{\lambda=1}^N M_{\lambda} + M' = M. \quad (26 \text{ a})$$

Wir ersehen aus Gl. (26), daß die Kernladungszahl Z_{λ} für große $r_{\lambda i}$ in eine gewisse effektive Ladungszahl $Z_{\lambda} - \sigma_{\lambda}$ übergeführt wird, wobei

$$\sigma_{\lambda} \approx \frac{n-1}{n} \sum_{s_{\lambda}} n_{s_{\lambda}} r_{\lambda i} \int \frac{\chi_s(j)}{r_{ij}} d\tau_j \quad (27)$$

und die Abschirmung durch die jeweiligen Ladungsverteilungen χ unter Einschaltung der n_s gegeben ist, die die Rolle von Besetzungszahlen spielen. In der Tat kommt den n_s nach Gl. (20) diese Bedeutung zu.

Man beachte dabei, daß für sehr große n zwar der Faktor $(n-1)/n$ gegen eins geht, aber auch die Summe in M_{λ} approximativ mit n ansteigt, da dann auch mehr χ -Funktionen Verwendung finden müssen.

Schließlich liefert der letzte Term in Gl. (26) ein Abstoßungspotential jeweils an den Stellen, an denen eine χ_s -Funktion lokalisiert ist, ebenfalls mit n_s multipliziert, so daß wenig besetzte χ -Funktionen geringe Abschirmung in Gl. (27) und schwache Abstoßung im 2. Term von Gl. (26) liefern.

Sehr wichtig sind noch folgende Hinweise: Während in Gl. (15) die Anzahl der Integrale mit M^4 ansteigt, wenn alle berücksichtigt werden, ist dies nach Gl. (19) nur noch mit M^3 der Fall. Schließlich steigt die Anzahl der Integrale in Gl. (21) nur noch mit M^2 an; dies ist bei großen Basissätzen, die hier wohl mit großen Molekülen verknüpft sind, von ganz wesentlicher Bedeutung!

Wir wollen hier die Meinung vertreten, daß für große Moleküle eine solche Vereinfachung der F_{pq} -Elemente vorteilhaft sein kann, auch wenn ggf. gewisse Eigenschaften des exakten SCF-Formalismus verloren gehen, was hier der Fall ist. Die vorgeschlagene Methode ist daher zwar kein halbempirisches Verfahren, muß aber als ein approximatives Vorgehen gesehen werden, wobei prinzipiell der SCF-Formalismus erhalten bleibt.