

Die Überlappung in den semiempirischen LCAO—MO—SCF- Methoden für alle Valenzelektronen

Von

Peter Schuster*

Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 4. April 1969)

Der Einfluß der Überlappungsintegrale auf die einzelnen Schritte des LCAO—MO—SCF-Verfahrens wird am Beispiel der drei gebräuchlichsten semiempirischen Verfahren untersucht. An Hand von Molekülbeispielen wird gezeigt, daß die Vernachlässigung der differentiellen Überlappung in den Zweielektronenintegralen die erhaltenen Rechenergebnisse stark beeinflusst.

Overlap in the Semiempirical LCAO—MO—SCF Methods for All Valence Electrons

The influence of overlap integrals on the individual steps of the LCAO—MO—SCF procedure is examined in the case of three well known semiempirical methods. It is shown with the aid of molecular examples that the neglect of differential overlap within the two-electron-integrals strongly influences the calculated results.

I. Einleitung

In den letzten Jahren wurden mehrere semiempirische LCAO—MO—SCF-Verfahren entwickelt, welche alle Valenzelektronen in Molekülen erfassen. Drei Methoden haben durch ihre erfolgreiche Anwendung auf zahlreiche Beispiele besondere Bedeutung erlangt: das CNDO**,-Ver-

* Ständige Adresse: Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien.

** CNDO = Complete Neglect of Differential Overlap.

fahren von *Pople, Segal* und *Santry* (I)¹⁻³, das PNDDO*-Verfahren von *Dewar, Klopman* und *Baird* (II)^{4, 5} sowie eine weitere Methode von *Yonezawa, Yamaguchi, Kato* und *Konishi* (III)⁶⁻⁸, die wir hier mit „MADO“* abkürzen. Jede der drei Methoden ergibt auf bestimmten Gebieten wesentlich bessere Ergebnisse als die beiden anderen. Während sich die CNDO-Methode in ihrer ursprünglichen Fassung besonders gut zur Beschreibung von Molekülstrukturen eignet, erhält man durch Anwendung des PNDDO-Verfahrens die besten bisher mit Hilfe von LCAO—MO-Methoden berechneten Bildungswärmen. Die MADO-Methode hingegen ergibt hervorragende Resultate bei der Berechnung von UV-Anregungsenergien. Ein Vergleich der drei Verfahren erscheint deshalb von besonderem Interesse.

*Dahl*⁹ untersuchte vor einiger Zeit die CNDO-Näherung im Rahmen der LCAO—MO—SCF-Methode in analytischer Hinsicht. In der vorliegenden Arbeit steht die numerische Auswirkung verschiedener Näherungen für die Überlappung im Vordergrund.

Die drei Verfahren unterscheiden sich in den an verschiedenen Stellen des Rechnungsablaufs eingeführten Vereinfachungen. Die wichtigsten Vernachlässigungen und eine Übersicht über die semiempirisch in die Rechnung eingeführten Größen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die wichtigste Vereinfachung betrifft die Zweielektronenintegrale (*rs/tu*)**, welche den meisten Rechenaufwand bei den „ab initio“-Verfahren erfordern. Zwei Näherungen für die differentielle Überlappung, welche die vierdimen-

* PNDDO = Partial Neglect of Diatomic Differential Overlap, MADO = Mulliken Approximation for Differential Overlap.

** Folgende Kurzschreibweise wird für die auftretenden Integrale verwendet:

$$\iint \varphi_r^*(1) \varphi_s^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_t(1) \varphi_u(2) d\tau_1 d\tau_2 = (rs/tu)$$

$$\int \varphi_r^*(1) U_T \varphi_s(1) d\tau_1 = (T/rs)$$

U_T stellt das Potential des Atomrumpfes von T dar.

¹ *J. A. Pople, D. P. Santry* und *G. A. Segal*, *J. Chem. Physics* **43**, S 129 (1965).

² *J. A. Pople* und *G. A. Segal*, *J. Chem. Physics* **43**, S 136 (1965).

³ *J. A. Pople* und *G. A. Segal*, *J. Chem. Physics* **44**, 3289 (1966).

⁴ *M. J. S. Dewar* und *G. Klopman*, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 3089 (1967).

⁵ *N. C. Baird* und *M. J. S. Dewar*, *Theoret. chim. acta* [Berlin] **9**, 1 (1967).

⁶ *T. Yonezawa, K. Yamaguchi* und *H. Kato*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 536 (1967).

⁷ *H. Kato, H. Konishi* und *T. Yonezawa*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 1017 (1967).

⁸ *T. Yonezawa, H. Nakatsuji* und *H. Kato*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 1239 (1968).

⁹ *J. P. Dahl*, *Acta chem. scand.* **21**, 1244 (1967).

Tabelle 1. Vereinfachende Näherungen und semiempirisch in die Rechnung eingeführte Größen in den Methoden I, II und III

Größe	Näherung in der betreffenden Methode	
	CNDO (I)	MADO (III)
S_{rs}	δ_{rs}	S_{rs}
$(rs tu)$	$(rs tu) \cdot \delta_{rs} \cdot \delta_{tu}$	$\frac{1}{4} S_{rs} S_{tu} \{ (rs tt) + (rr tu) + (ss tt) + (ss uu) \}$
$(rr tt)$ $r \dots \text{an } R$ $t \dots \text{an } T$	$(s_R s_R / s_{TST})^*$	$(ss ss) \neq (ss pp) \neq (pp pp) \neq (***)$
$(R tt)$	$-Z_R \cdot (rr tt)$	$-Z_R \cdot \overline{(rr tt)}$
„Core“- wechsel- wirkung	$\frac{Z_R \cdot Z_T}{R_{RT}}$	$Z_R \cdot Z_T \cdot (s_{RSR} / s_{TST})$
E_{RT}	$E_{RT} + \left\{ \frac{Z_R \cdot Z_T}{R_{RT}} - E_{RT} \right\} \exp(-\alpha_{RT} R_{RT})$	
E_{RT}	$E_{RT} = Z_R \cdot Z_T \cdot \overline{(rr tt)}; \alpha_{RT} = (\alpha_R \alpha_T)^{1/2}$	
α_R, α_T	empirisch	
β_{rt}	$\frac{1}{2} S_{rt} (\beta_R^\circ + \beta_T^\circ)$	$\frac{1}{2} S_{rt} \left\{ -\frac{C}{R_{RT}} (Z_R + Z_T) - (T rr) - (R tt) + \right.$
(H_{rt})	$\beta_R^\circ, \beta_T^\circ \dots$ empirisch	$\left. + H_{rr} + H_{tt} \right\}$
		$C = 1, \text{ empirische Konstante}$

* Wird mit Slater-s-Funktionen der entsprechenden Hauptquantenzahl berechnet.

** Wird semiempirisch nach ²⁰ in die Rechnung eingeführt; $(r|t) = (A^2 + R_{RT}^2)^{-1/2}$, unterschieden wird zwischen s - und p -Funktionen einerseits und p -Funktionen andererseits.

*** Wie in ** wird zahlenmäßig zwischen r - und p -Funktionen unterschieden.

sionale Matrix der Zweielektronenintegrale in einfacher Weise auf die zweidimensionale Matrix der Zweielektronen-Coulombintegrale ($r r/s s$) zurückführen, werden sehr häufig angewendet:

Bei den Verfahren I und II wird die differentielle Überlappung vernachlässigt („Zero-Differential-Overlap“- (ZDO)-Näherung):

$$\varphi_r(\nu) \varphi_s(\nu) d\tau_\nu = 0. \quad (1)$$

Im Zusammenhang damit wird auch die Matrix der Überlappungsintegrale \mathbf{S} in diesen beiden Methoden gleich der Einheitsmatrix gesetzt,

$$\mathbf{S} = \mathbf{1}; S_{rs} = \delta_{rs} \quad (2)$$

wodurch die Roothaanschen LCAO—MO—SCF-Gleichungen¹⁰ die Form eines einfachen Eigenwertproblems annehmen.

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{C} \cdot \epsilon \quad (3)$$

Nur das Verfahren III (MADO) berücksichtigt die differentielle Überlappung der einzelnen Atomfunktionen in Form der von Mulliken eingeführten Näherung¹¹:

$$\varphi_r(\nu) \varphi_s(\nu) d\tau_\nu = \frac{1}{2} S_{rs} \{ \varphi_r(\nu) \varphi_r(\nu) d\tau_\nu + \varphi_s(\nu) \varphi_s(\nu) d\tau_\nu \} \quad (4)$$

Durch die Einführung der Überlappungsintegrale führen die LCAO—MO—SCF-Gleichungen auf ein verallgemeinertes Eigenwertproblem.

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{C} \cdot \epsilon. \quad (5)$$

In dem zusammenfassenden Artikel von Fischer-Hjalmar¹² wird die Auswirkung der Vernachlässigung differentieller Überlappungen auf π -Elektronensysteme ausführlich behandelt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, an einigen ausgewählten Beispielen den Einfluß der differentiellen Überlappung in verschiedenen Stufen der Näherung auf alle Valenzelektronen erfassende Rechnungen zu untersuchen. Gleichzeitig wird ein Vergleich der drei eingangs erwähnten semiempirischen Methoden möglich.

Zwei weitere vereinfachende Annahmen, die Vernachlässigung der Einzentren-Austauschintegrale

$$(r s/r s) = 0 \dots r \text{ und } s \text{ am selben Zentrum} \quad (6)$$

und die Gleichsetzung aller Einzentren-Zweielektronen-Coulombintegrale

$$(r r/r r) = (r r/s s) = (s s/s s) \dots r \text{ und } s \text{ am selben Zentrum} \quad (7)$$

wurden gleichfalls in Hinblick auf die Rechenresultate untersucht.

¹⁰ C. C. J. Roothaan, Rev. mod. phys. **23**, 161 (1951).

¹¹ R. S. Mulliken, J. chim. phys. **46**, 497 (1949).

¹² I. Fischer-Hjalmar, Adv. in Quantum Chem. **2**, 25 (1965).

II. Transformation in orthogonale Orbitale

Das verallgemeinerte Eigenwertproblem (5) kann nach Transformation der Atomorbitale φ in orthogonale *Löwdin*-Orbitale¹³

$$\chi = \varphi \cdot S^{-1/2} \quad (8)$$

gelöst werden. Durch diese Basistransformation entsteht aus (5) ein Eigenwertproblem vom Typ (3) in den orthogonalisierten Funktionen, welches keine weiteren Schwierigkeiten bereitet.

$$F' \cdot C' = C' \cdot \epsilon \quad (5a)$$

Die neue Koeffizientenmatrix C' ist mit der Koeffizientenmatrix C der ursprünglichen Basisfunktionen φ folgendermaßen verknüpft:

$$C = S^{-1/2} \cdot C' \quad (9)$$

Die Matrix jedes Einelektronenoperators und damit auch die des *Hartree-Fock*-Operators \widehat{F} kann leicht in den neuen Basisfunktionen angegeben werden*.

$$F' = S^{-1/2} \cdot F \cdot S^{-1/2}$$

$$F'_{rs} = \int \varphi_r^* \widehat{F} \varphi_s d\tau; F'_{ab} = \int \chi_a^* \widehat{F} \chi_b d\tau. \quad (10)$$

Die orthogonalen Basisorbitale χ sind stets stärker lokalisiert als die ursprünglichen Atomfunktionen φ ; alle Diagonalglieder der Matrix $S^{-1/2}$ sind größer als 1. Außerdem läßt sich jedem ursprünglichen Atomorbital φ_r ein orthogonales Orbital χ_a zuordnen, welches mit diesem im Verhalten gegenüber den Symmetrieelementen der Symmetriegruppe des Moleküls und in bezug auf das Zentrum, an welchem es seine größte Wahrscheinlichkeitsdichte aufweist, übereinstimmt.

Tabelle 2. Diagonalelemente der Matrix $S^{-1/2}$

Molekül	H_{1s}	C_{2s}	$C_{2p\sigma(x)}$	$C_{2p\pi(y)}$	$C_{2p\pi(z)}$
CH ₄	1,373	1,685	1,205	1,205	1,205
C ₂ H ₆	1,372	1,671	1,199	1,219	1,219
C ₂ H ₄	1,387	1,668	1,319	1,277	1,028**
C ₂ H ₂	1,401	1,676	1,555	1,046**	1,046**

* Um allen möglichen Verwechslungen vorzubeugen, werden die ursprünglichen Atomorbitale mit den Buchstaben $r, s, t \dots$, *Löwdin*-Orbitale mit $a, b, c \dots$ und Molekülorbitale mit $i, j, k \dots$ indiziert. Für die Atomkerne werden Großbuchstaben $R, S, T \dots$ verwendet.

** Diese Funktionen bauen π -Elektronensysteme in den Molekülen auf.

¹³ P. O. Löwdin, J. Chem. Physics 18, 365 (1950).

Für Atomorbitale, welche π -Elektronensysteme in Molekülen aufbauen, sind die Diagonalglieder der Matrix $S^{-1/2}$ nur wenig größer als 1. Bei den Basisfunktionen der σ -Elektronensysteme trifft dies jedoch nicht zu, wie die Zahlenwerte in Tab. 2 zeigen, welche mit Hilfe von *Slater-Funktionen* (STO) für vier ausgewählte Molekülbeispiele — Methan, Äthan, Äthylen und Acetylen (Abb. 1) — berechnet wurden. Besonders große Diagonalglieder in der Matrix $S^{-1/2}$ weisen die $2s$ -Funktionen auf.

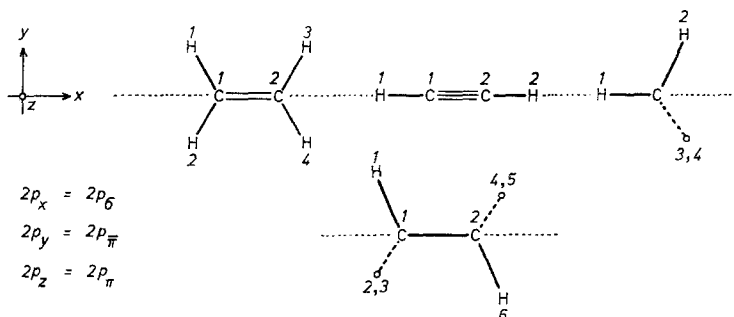


Abb. 1. Orientierung der Funktionen und Bezifferung der Atome in den untersuchten Molekülbeispielen

Die SCF-Matrix F setzt sich additiv aus den Einelektronenintegralen H und dem Betrag der Elektronenwechselwirkungsintegrale G zusammen.

$$F = H + G. \quad (11)$$

Um die Auswirkung der verhältnismäßig großen Überlappungsintegrale in σ -Elektronensystemen auf die SCF-Rechnung zu untersuchen, werden die Anteile H und G gesondert betrachtet.

III. Einelektronenanteil der SCF-Matrix H

Die Einelektronenintegrale H_{rs} bereiten bei der Durchführung der SCF-Iterationen keine Schwierigkeiten. Aus H läßt sich leicht H' bilden.

$$H' = S^{-1/2} \cdot H \cdot S^{-1/2} \quad (12)$$

Zum Vergleich wurden die Matrizen H am Beispiel von Äthylen berechnet. Bei Methode III wählten wir die Berechnung der Resonanzintegrale H_{rs} analog der von *Ohno*¹⁴ abgeleiteten Beziehung:

$$H_{rs} = \frac{1}{2} S_{rs} \left\{ -\frac{C}{R_{RS}} (Z_R + Z_S) - (S/r_r) - (R/s_s) + H_{rr} + H_{ss} \right\}. \quad (13)$$

Z_R und Z_S stellen die Ladungen der Atomrümpfe nach Abstraktion der Valenzelektronen dar. Die Konstante C wurde $C = 1$ gesetzt.

¹⁴ K. Ohno, Theoret. chim. acta [Berlin] 2, 219 (1964).

Da in den Verfahren I und II die Basisfunktionen als orthogonal betrachtet werden, fassen wir beim Vergleich mit Methode III die Matrix des Einelektronenoperators (\widehat{H}) in I und II als Analogon zur Matrix H' in III auf. Wir haben dementsprechend die Matrizen des CNDO- und PNDDO-Verfahrens nach den Literaturangaben berechnet und durch die Transformation (12a) auf eine Form gebracht, welche der Matrix H in den ursprünglichen Atomfunktionen φ entspricht.

$$H = S^{1/2} \cdot H' \cdot S^{1/2}. \quad (12a)$$

Im Fall kleiner Überlappungsintegrale unterscheiden sich entsprechende Diagonalglieder H_{rr} und H'_{aa} nur wenig, wie auch andere Berechnungen an π -Elektronensystemen¹⁵ bestätigen ($\Delta < 1,5$ eV). Für σ -Elektronensysteme trifft dies hingegen nicht zu; bei der Basistransfor-

Tabelle 3. Einelektronen-Matrixelemente in Äthylen*

Funktionen		H			H'		
		MADO	PNDDO	CNDO	MADO	PNDDO	CNDO
H	H	— 89,67	— 98,51	— 126,63	— 70,94	— 90,95	— 110,80
C _{2s}	C _{2s}	— 117,72	— 115,44	— 158,68	— 96,03	— 111,17	— 147,67
C _{2pσ}	C _{2pσ}	— 104,83	— 110,98	— 146,90	— 92,90	— 108,29	— 139,19
C _{2pπ}	C _{2pπ}	— 104,83	— 106,65	— 142,82	— 97,29	— 105,67	— 139,19
C _{2pπ}	C _{2pπ}	— 104,83	— 104,40	— 140,66	— 103,93	— 103,98	— 139,19
H ₁	H ₂	— 23,45	— 28,04	— 37,98	5,36	— 0,90	— 2,33
H ₁	H ₃	— 11,63	— 14,08	— 19,98	— 0,45	— 0,37	— 1,16
H ₁	H ₄	— 5,02	— 6,32	— 8,79	1,13	— 0,13	— 0,50
H ₁	C _{2s} (1)	— 66,66	— 64,51	— 87,97	— 17,30	— 4,25	— 8,71
H ₁	C _{2s} (2)	— 17,94	— 20,18	— 29,19	3,64	— 0,83	— 2,54
H ₁	C _{2pσ} (1)	— 25,49	— 23,84	— 30,34	— 5,18	— 1,38	— 3,52
H ₁	C _{2pσ} (2)	— 16,14	— 18,96	— 27,09	4,25	— 0,65	— 2,43
H ₁	C _{2pπ} (1)	— 44,15	— 42,40	— 56,65	— 9,97	— 2,53	— 6,10
H ₁	C _{2pπ} (2)	— 7,93	— 9,05	— 13,58	3,04	— 0,31	— 1,19
C _{2s} (1)	C _{2s} (2)	— 55,42	— 52,54	— 75,16	— 19,05	— 4,10	— 9,03
C _{2s} (1)	C _{2pσ} (1)	0	2,57	5,86	— 6,42	0	0
C _{2s} (1)	C _{2pσ} (2)	— 52,63	— 50,86	— 71,19	— 15,30	— 3,67	— 9,00
C _{2pσ} (1)	C _{2pσ} (2)	— 38,16	— 37,59	— 51,16	— 9,85	— 2,36	— 6,86
C _{2pπ} (1)	C _{2pπ} (2)	— 30,86	— 29,81	— 43,44	— 6,78	— 1,59	— 5,55
C _{2pπ} (1)	C _{2pπ} (2)	— 30,86	— 29,06	— 42,32	— 3,40	— 1,59	— 5,55

* Bezüglich der Bezifferung der einzelnen Atome vgl. Abb. 1.

¹⁵ K. Ohno, Adv. in Quantum Chem. 3, 239 (1967).

mation nehmen einzelne Diagonalglieder von \mathbf{H} bis zu 20 eV ab (Tab. 3). Charakteristische Unterschiede zeigen sich bei s - und p_{σ} -Funktionen.

Große Veränderungen beim Übergang von \mathbf{H} zu \mathbf{H}' sind für die Nichtdiagonalelemente H_{rs} zu erwarten^{12, 15}. In manchen Fällen werden die Resonanzintegrale bis auf weniger als ein Zehntel verringert. Bei Methode III ändern einige Nichtdiagonalglieder der Matrix \mathbf{H} das Vorzeichen (Tab. 3).

Die Matrizen \mathbf{H}' der drei Methoden I, II und III unterscheiden sich sehr stark (Tab. 3). In der Matrix \mathbf{H} sind diese Unterschiede jedoch viel weniger augenfällig. Es scheint daher ungleich schwieriger zu sein, ein geeignetes semiempirisches Verfahren zur Bestimmung der Matrixelemente H_{rs} zu finden, als geeignete Formeln zur Abschätzung von H'_{ab} anzugeben.

IV. Näherungen des Elektronenwechselwirkungsanteils \mathbf{G}

In abgeschlossenen Schalen, auf die wir uns hier beschränken, nimmt der Elektronenwechselwirkungsanteil des *Hartree-Fock*-Operators die Form

$$\widehat{G} = \sum_{i=1}^n (2\widehat{J}_i - \widehat{K}_i) \quad (14)$$

an. *Coulomb*- und Austauschoperator enthalten bereits die LCAO-Koeffizienten in Form der *Coulsonschen* Bindungsordnungsmatrix \mathbf{P} :

$$P_{rs} = 2 \sum_{i=1}^n c_{ri}^* \cdot c_{si}. \quad (15)$$

Entwickeln der Operatoren \widehat{J} und \widehat{K} ergibt in bekannter Weise:

$$G_{rs} = \sum_t \sum_u P_{tu} \left\{ (rs/tu) - \frac{1}{2} (rt/su) \right\}. \quad (16)$$

Zur Verringerung des Rechenaufwandes werden bei allen semiempirischen LCAO—MO—SCF-Verfahren nur die Zweielektronen-*Coulomb*integrale ($r r/s s$) direkt in Rechnung gestellt. Alle übrigen Elektronenwechselwirkungsintegrale werden auf verschiedene Art angenähert. Im folgenden sind drei Stufen der Näherung diskutiert und miteinander verglichen.

1: Anwendung der *Mullikenschen* Näherung auf die Atomorbitale φ ,

2: Transformation der Atomorbitale φ in *Löwdin*-Orbitale χ , Berechnung der Zweielektronen-*Coulomb*integrale ($a a/b b$) zwischen den Orbitalen χ unter Anwendung der *Mullikenschen* Näherung, Vernachlässigung der differentiellen Überlappung zwischen den *Löwdin*-Orbitalen χ ,

3: Vernachlässigung der differentiellen Überlappung zwischen den Atomorbitalen φ (CNDO), d. h. die Atomorbitale φ werden in dieser Näherung als orthogonal betrachtet.

Im Fall von Näherung 1 erhalten wir durch Einsetzen und Umformen (vgl. auch¹⁶):

$$G_{rs} = \frac{1}{2} S_{rs} \sum_t \{ (rr/tt) + (ss/tt) \} R_{tt} - \\ - \frac{1}{8} \left\{ (rr/ss) T_{rs} + \sum_t [(rr/tt) S_{st} R_{tr} + (ss/tt) S_{rt} R_{ts}] + \right. \\ \left. + \sum_t \sum_u (tt/uu) S_{rt} P_{tu} S_{us} \right\}. \quad (17)$$

Zur Abkürzung wurden hier Glieder der Matrizen

$$\mathbf{R} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{S} \quad \text{und} \quad \mathbf{T} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{S}$$

verwendet. Die Matrix \mathbf{G}' ergibt sich durch die Transformation der Basis:

$$\mathbf{G}' = \mathbf{S}^{-1/2} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{S}^{-1/2}. \quad (18)$$

Zur Durchführung von Näherung 2 transformieren wir vorerst die Basisfunktionen

$$\chi_a = \sum_{r=1}^m \varphi_r (S^{-1/2})_{ra}$$

und bilden die zur Berechnung der Zweielektronen-Coulombintegrale benötigten Produkte der Funktionen:

$$\chi_a \chi_a = \sum_r \sum_s (S^{-1/2})_{ra} (S^{-1/2})_{sa} \varphi_r \varphi_s.$$

Anwendung der Mullikenschen Näherung ergibt:

$$\chi_a \chi_a = \sum_r (S^{-1/2})_{ra} (S^{1/2})_{ra} \varphi_r \varphi_r \quad (19)$$

Die Zweielektronen-Coulombintegrale zwischen den Löwdin-Orbitalen können wir nun sofort bilden:

$$(aa/bb) = \sum_r \sum_s (S^{-1/2})_{ra} (S^{1/2})_{ra} (S^{-1/2})_{sb} (S^{1/2})_{sb} (rr/ss). \quad (20)$$

In Tab. 4 sind für Äthylen als Beispiel die Zweielektronen-Coulombintegrale zwischen den Atomfunktionen φ und nach Näherung (20) zwischen den Löwdin-Orbitalen χ gegenübergestellt. Sämtliche Einzentren-

¹⁶ R. Manne, Theoret. chim. acta [Berlin] 6, 299 (1966).

integrale dieses Typs sind in den orthogonalen Basisfunktionen χ größer als in den ursprünglichen Atomorbitalen φ . Die Unterschiede sind zum Teil beträchtlich — bis zu 3,5 eV. Die Zweizentrenintegrale weisen bis auf wenige Ausnahmen entgegengesetzte Änderungen auf.

Tabelle 4. Vergleich der Zweielektronen-Coulombintegrale zwischen Atomorbitalen und Löwdin-Orbitalen nach Gl. (20) in Äthylen (Energien in eV)

Atom und Funktion		(rr/ss)	(aa/bb)	Atom und Funktion		(rr/ss)	(aa/bb)
$r(a)$	$s(b)$			$r(a)$	$s(b)$		
H ₁ 1s	H ₁ 1s	12,850	15,292	H ₁ 1s	C ₁ 2p _y	8,888	8,141
C ₁ 2s	C ₁ 2s	12,170	15,654	H ₁ 1s	C ₁ 2p _z	8,888	8,411
C ₁ 2p _x	C ₁ 2p _x	10,840	12,318	H ₁ 1s	C ₂ 2s	6,004	5,232
C ₁ 2p _y	C ₁ 2p _y	10,840	11,733	H ₁ 1s	C ₂ 2p _x	5,926	5,016
C ₁ 2p _z	C ₁ 2p _z	10,840	10,962	H ₁ 1s	C ₂ 2p _y	5,926	5,561
				H ₁ 1s	C ₂ 2p _z	5,926	5,420
C ₁ 2s	C ₁ 2p _x	11,505	13,827	C ₁ 2s	C ₂ 2s	8,011	7,481
C ₁ 2s	C ₁ 2p _y	11,505	13,467	C ₁ 2s	C ₂ 2p _x	7,812	6,922
C ₁ 2s	C ₁ 2p _z	11,505	12,898	C ₁ 2s	C ₂ 2p _y	7,812	7,941
C ₁ 2p _x	C ₁ 2p _y	10,840	11,937	C ₁ 2s	C ₂ 2p _z	7,812	7,619
C ₁ 2p _x	C ₁ 2p _z	10,840	11,558	C ₁ 2p _x	C ₂ 2p _x	7,594	6,411
C ₁ 2p _y	C ₁ 2p _z	10,840	11,306	C ₁ 2p _x	C ₂ 2p _y	7,594	7,291
H ₁ 1s	H ₂ 1s	6,644	5,385	C ₁ 2p _x	C ₂ 2p _z	7,594	7,020
H ₁ 1s	H ₃ 1s	5,392	5,137	C ₁ 2p _y	C ₂ 2p _y	7,594	8,045
H ₁ 1s	H ₄ 1s	4,428	3,643	C ₁ 2p _y	C ₂ 2p _z	7,594	7,750
H ₁ 1s	C ₁ 2s	9,158	8,712	C ₁ 2p _z	C ₂ 2p _z	7,594	7,472
H ₁ 1s	C ₁ 2p _x	8,888	8,748				

Tabelle 5. Die größten Elektronenwechselwirkungsintegrale (> 0,48 eV), welche bei Näherung 2 vernachlässigt werden (Beispiel Äthylen)

a		b		c		d		$(a\ b/c\ d)$
Atom	Funkt.	Atom	Funkt.	Atom	Funkt.	Atom	Funkt.	
C ₁	2s	C ₁	2p _x	C ₂	2s	C ₂	2s	1,134
C ₁	2s	C ₁	2p _x	C ₂	2p _x	C ₂	2p _x	0,976
C ₁	2s	C ₁	2p _x	C ₂	2p _y	C ₂	2p _y	0,828
H ₁	1s	H ₁	1s	C ₁	2s	C ₁	2p _y	0,808
C ₁	2s	C ₁	2p _x	C ₂	2p _z	C ₂	2p _z	0,801
H ₁	1s	H ₁	1s	C ₁	2s	C ₁	2p _x	0,674
H ₁	1s	H ₁	1s	C ₂	2s	C ₂	2p _x	0,603
C ₁	2s	C ₁	2p _x	C ₁	2p _x	C ₁	2p _x	0,494*
C ₁	2s	C ₁	2p _x	C ₁	2s	C ₁	2s	0,489*

* Die analogen Integrale in den ursprünglichen Atomfunktionen sind null.

Der Unterschied zwischen Näherung 1 und Näherung 2 besteht darin, daß im Fall von 2 alle Zweielektronenintegrale außer den *Coulomb*integralen vernachlässigt werden. Die zahlenmäßig größten dieser vernachlässigten Integrale sind in Tab. 5 angeführt. Bedeutungsvoll sind nur die Zweizentrenintegrale vom Typ ($a b/c c$), wenn a und b Funktionen desselben Atoms darstellen.

Näherung 1 und Näherung 3 sind invariant in bezug auf eine Rotation des Koordinatensystems, wenn die Zweielektronen-*Coulomb*integrale zwischen p -Funktionen unabhängig von deren räumlicher Orientierung angesetzt werden¹⁷:

$$(\sigma\sigma|\sigma\sigma) = (\sigma\sigma|\pi\pi) = (\pi\pi|\pi\pi) = (\pi\pi|\bar{\pi}\bar{\pi}).$$

Die erwähnte Vernachlässigung aller Zweielektronenintegrale mit Ausnahme der *Coulomb*integrale in Näherung 2 zerstört hingegen diese Invarianz der Rechnung gegenüber einer Rotation des Koordinatensystems. Dies zeigt bereits eine Betrachtung der *Coulomb*integrale zwischen den einzelnen p -Funktionen des Kohlenstoffatoms in Methan (Tab. 6) — räumliche Orientierung der Wasserstoffatome wie in Abb. 1.

Tabelle 6. Zweielektronen-*Coulomb*integrale zwischen den p -Funktionen des Kohlenstoffatoms in Methan (Abb. 1)

	Atomorbitale φ			Löwdin-Orbitale χ		
	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
$2p_x$	10,840	10,840	10,840	11,506	11,442	11,442
$2p_y$	10,840	10,840	10,840	11,442	11,495	11,452
$2p_z$	10,840	10,840	10,840	11,442	11,452	11,495

Unter Vernachlässigung der differentiellen Überlappungen zwischen den Löwdin-Orbitalen erhalten wir bei Näherung 2 für die einzelnen Glieder der Matrix G' :

$$G'_{aa} = \sum_{b=1}^m P'_{bb} (aa|bb) - \frac{1}{2} P'_{aa} (aa|aa)$$

$$G'_{ab} = -\frac{1}{2} P'_{ab} (aa|bb). \quad (21)$$

Die direkte Anwendung der ZDO-Näherung auf die ursprünglichen Atomfunktionen — Näherung 3 — ergibt analoge Formeln für die entsprechenden Matrixelemente:

$$G'_{rr} = \sum_{t=1}^m P'_{tt} (rr|tt) - \frac{1}{2} P'_{rr} (rr|rr)$$

$$G'_{rs} = -\frac{1}{2} P'_{rs} (rr|ss). \quad (21a)$$

¹⁷ P. J. A. Ruttink, Theoret. chim. acta [Berlin] 6, 83 (1966).

Um die drei Näherungen für den Elektronenwechselwirkungsanteil der SCF-Matrix **1**, **2** und **3** miteinander zu vergleichen, gehen wir von derselben Matrix **H** bzw. **H'** aus (Methode **III**) und führen die SCF-Iterationen durch.

Für die vier ausgewählten Beispiele — Äthylen, Acetylen, Methan und Äthan —, welche die wichtigsten Arten von Bindungen enthalten, sind die Rechenergebnisse in den Tab. 7 bis Tab. 10 zusammengestellt. Die Energieeigenwerte hängen ziemlich stark von der Art der Näherung für die Überlappung ab. Bei den besetzten Orbitalen betragen die Unterschiede bis zu 2 eV. Im Fall von Näherung **2** wird sogar eine andere Reihenfolge der einzelnen Orbitale erhalten. Dementsprechend nimmt auch die Gesamtelektronenenergie recht verschiedene Werte an. Während bei entsprechendem Ansatz der Zweielektronen-Coulombintegrale zwischen *p*-Funktionen die Näherungen **1** und **3** invariant gegenüber Koordinatentransformationen sind, gilt dies, wie oberhalb angeführt, im Fall von Näherung **2** nicht. Die Beispiele Methan und Äthan zeigen jedoch, daß die auftretenden Unterschiede nicht sehr groß sind.

Besonders stark unterscheiden sich die Ladungsverteilungen. Die Vernachlässigung der Überlappung führt in allen hier untersuchten Beispielen zu viel stärkeren Bindungspolaritäten (Tab. 7 bis Tab. 10). In diesem Zusammenhang sei auch auf den ausgeprägten Unterschied zwischen einer Populationsanalyse in den orthogonalen Basisfunktionen χ und in den ursprünglichen Atomfunktionen φ hingewiesen, wobei im zweiten Fall die „Gross atomic populations“ nach *Mulliken*¹⁸ heranzuziehen sind.

Die Ladungsdichten in den orthogonalen Funktionen weisen in den untersuchten Fällen geringere Polaritäten auf. Bei Atomen, welche mit mehreren Funktionen zum Elektronensystem des Moleküls beitragen, treten bei der verschiedenen Art der Berechnung beträchtliche Unterschiede in den relativen Besetzungen der einzelnen Funktionen auf (Tab. 7). Auch hier zeigt sich in den gewählten Beispielen, daß die Verteilung der Elektronendichte auf *s*- und *p*-Funktionen bei den orthogonalen Orbitalen ausgeglichener ist. Auf die unterschiedlichen Resultate, welche man bei der Berechnung von Dipolmomenten in den verschiedenen Basisfunktionssätzen erhält, haben kürzlich *Giessner-Prettre* und *Pullman*¹⁹ hingewiesen.

In den semiempirischen Verfahren werden häufig noch zwei weitere Näherungen verwendet, welche wir in numerischer Hinsicht untersuchten:

¹⁸ R. S. Mulliken, J. Chem. Physics **23**, 1833 (1955).

¹⁹ C. Giessner-Prettre und A. Pullman, Theoret. chim. acta [Berlin] **11**, 159 (1968).

Tabelle 7. SCF-Eigenwerte und Populationsanalyse in Äthylen für verschiedene Näherungen der Überlappung (Energien in eV)

		Näherung der Überlappung (vgl. Text)		
		1	2	3
SCF-Eigenwerte				
unbesetzt	7	2,786 b _{2g}	2,644 b _{2g}	4,016 b _{2g}
	6	— 11,489 b _{1u}	— 11,630 b _{1u}	— 10,380 b _{1u}
besetzt	5	— 13,580 a _g	— 14,291 a _g	— 12,647 a _g
	4	— 14,756 b _{1g}	— 15,362 b _{2u}	— 13,387 b _{1g}
	3	— 15,177 b _{2u}	— 15,830 b _{1g}	— 14,368 b _{2u}
	2	— 20,020 b _{3u}	— 21,993 b _{3u}	— 20,252 b _{3u}
	1	— 23,682 a _g	— 24,632 a _g	— 25,206 a _g
Gesamtelektronenenergie		— 741,177	— 747,478	— 748,445
Ladungsdichten				
Atomorbitale ρ	ρ_H	0,936	0,899	0,622
	ρ_C	4,127	4,202	4,757
	$\rho_C(2s)$	1,396	1,468	1,614
	$\rho_C(2p\sigma)$	0,851	0,908	0,965
	$\rho_C(2p\pi^-)$	0,880	0,826	1,177
Ladungorbitale χ	$\rho_{H'}$	0,978	0,958	0,765
	$\rho_{C'}$	4,044	4,084	4,471
	$\rho_{C'}(2s)$	1,118	1,159	1,244
	$\rho_{C'}(2p\sigma)$	0,965	1,004	1,047
	$\rho_{C'}(2p\pi^-)$	0,961	0,921	1,179

Tabelle 8. SCF-Eigenwerte und Populationsanalyse in Acetylen für verschiedene Näherungen der Überlappung (Energien in eV)

		Näherung der Überlappung (vgl. Text)		
		1	2	3
SCF-Eigenwerte				
unbesetzt	6,7	6,421	6,654	7,232
	4,5	— 12,978	— 12,745	— 12,345
besetzt	3	— 15,176	— 16,122	— 14,782
	2	— 18,701	— 21,065	— 19,248
	1	— 24,521	— 24,783	— 25,281
Gesamtelektronenenergie		— 567,993	— 572,880	— 572,878
Ladungsdichten				
	ρ_H	0,859	0,760	0,528
	ρ_C	4,141	4,240	4,472
	$\rho_C(2s)$	1,293	1,356	1,452
	$\rho_C(2p\sigma)$	0,848	0,885	1,020

Tabelle 9. SCF-Eigenwerte und Populationsanalyse in Methan für verschiedene Näherungen der Überlappung (Energien in eV)

		Näherung der Überlappung (vgl. Text)		
		1	2	3
SCF-Eigenwerte				
unbesetzt	5, 6, 7	16,095	15,383 15,366 15,304	18,033
besetzt	2, 3, 4	— 14,769	— 15,390 — 15,451 — 15,468	— 13,732
	1	— 22,407	— 23,767	— 23,652
Gesamtelektronenenergie		— 391,319	— 394,571	— 394,467
Ladungsdichten				
	p_H	0,974	0,981 0,980 0,978 0,978	0,745
	p_C	4,103	4,082	5,021
	$p_{C(2s)}$	1,448	1,520	1,704
	$p_{C(2p)}$	0,885	0,8542 0,8541 0,8540	1,106

Tabelle 10. SCF-Eigenwerte und Populationsanalyse in Äthan für verschiedene Näherungen der Überlappung (Energien in eV)

		Näherung der Überlappung (vgl. Text)		
		1	2	3
SCF-Eigenwerte				
	8	8,803	8,484	11,205
	7	— 12,035	— 12,546	— 10,473
	5, 6	— 14,693	— 15,168	— 12,939
	3, 4	— 14,744	— 15,800	— 13,177
	2	— 21,387	— 23,044	— 21,661
	1	— 23,280	— 24,921	— 25,196
Gesamtelektronenenergie		— 933,563	— 940,891	— 942,666
Ladungsdichten				
	p_H	0,974	0,964 0,963 0,963	0,661
	p_C	4,079	4,111	5,016
	$p_{C(2s)}$	1,468	1,547	1,742
	$p_{C(2s\sigma)}$	0,856	0,921	0,929
	$p_{C(2p\pi)}$	0,878	0,821	1,173

1. Die Einzentren-Zweielektronen-Austauschintegrale werden im Einklang mit der ZDO-Näherung vernachlässigt (6).

2. Alle Einzentren-Zweielektronen-Coulombintegrale werden für Funktionen gleicher Hauptquantenzahl an einem bestimmten Atom gemittelt und gleichgesetzt (7).

Die Einzentren-Austauschintegrale können den Atomspektren entnommen werden. Für das Kohlenstoffatom erhält man $(s p/s p) = 2,07$ eV und $(p p'/p p') = 0,48$ eV. Ebenso unterscheiden sich die aus den Atomspektren ermittelten Coulombintegrale für *s*- und *p*-Elektronen beträchtlich: beim Kohlenstoffatom ergibt sich z. B. nach der Näherung von *Pariser* und *Parr*²⁰ im *s p³*-Valenzzustand $(s s/s s) = 12,17$ eV und $(p p/p p) = 10,84$ eV. Diese Beträge liegen durchaus in der Größenordnung von Energien, welche man mit den semiempirischen Rechenmethoden erfassen möchte.

Die Rechenresultate sind für die gewählten Molekülbeispiele in Tab. 11 zusammengestellt. Vor allem die Gleichsetzung der Einzentren-Coulombintegrale nimmt erstaunlich wenig Einfluß auf die Rechenresultate. Beide Näherungen beeinflussen die Orbitalenergien und

Tabelle 11. Ergebnisse der SCF-Rechnung mit (a) und ohne (b) Erfassung der Einzentrenaustauschintegrale und (c) mit Mittelung der Einzentrencoulombintegrale (Energien in eV)

Molekül*	ϵ_{hb} *	E^*	Populationsanalyse						
			p_H	p_C	$p_{C(2s)}$	$p_{C(2p\sigma)}$	$p_{C(2p_\pi)}$	$p_{C(2p\pi)}$	
Äthylen	a	— 11,15	— 728,79	0,952	4,096	1,395	0,832	0,870	1,000
	b	— 11,49	— 741,18	0,936	4,127	1,396	0,851	0,880	1,000
	c	— 11,58	— 741,76	0,930	4,140	1,417	0,846	0,877	1,000
Acetylen	a	— 12,53	— 555,61	0,891	4,109	1,288	0,820	1,000	1,000
	b	— 12,98	— 567,99	0,859	4,141	1,293	0,848	1,000	1,000
	c	— 12,99	— 568,48	0,851	4,149	1,308	0,841	1,000	1,000
Methan	a	— 14,58	— 384,69	1,000	4,001	1,397	0,868	0,868	0,868
	b	— 14,77	— 391,32	0,974	4,103	1,448	0,885	0,885	0,885
	c	— 14,86	— 391,62	0,970	4,119	1,472	0,882	0,882	0,882
Äthan	a	— 11,62	— 920,85	0,986	4,043	1,448	0,858	0,869	0,869
	b	— 12,04	— 933,56	0,974	4,079	1,468	0,856	0,878	0,878
	c	— 12,16	— 934,21	0,967	4,098	1,490	0,853	0,877	0,877

* Die Berechnung erfolgte nach Methode III: **a**: $(rs/rs) \neq 0$, $(rr/rr) \neq 0$, $(rr/ss) \neq (ss/ss)$; **b**: $(rs/rs) = 0$, $(rr/rr) \neq (rr/ss) \neq (ss/ss)$; **c**: $(rs/rs) = 0$, $(rr/rr) = (rr/ss) = (ss/ss)$; *r, s* am selben Atom; ϵ_{hb} = Eigenwert des höchsten besetzten SCF-MO's; E = Gesamtelektronenenergie.

²⁰ R. Pariser und R. G. Parr, J. Chem. Physics 21, 247 (1953).

Ladungsverteilungen viel weniger als die Vernachlässigung der differentiellen Überlappung.

Die Einbeziehung der Einzentren-Austauschintegrale beeinflusst die Gesamtelektronenenergie verhältnismäßig stark. Doch darf hier nicht übersehen werden, daß ein Großteil dieser Unterschiede bei der Berechnung von experimentell bestimmbareren Daten, wie z. B. Bildungswärmen aus Atomen, durch eine Einbeziehung der Austauschintegrale in die Elektronenenergien der Atome kompensiert wird.

V. Vergleich der Endergebnisse in den drei untersuchten Rechenmethoden

Am Beispiel von Äthylen werden in Tab. 12 die Endresultate der drei Methoden, CNDO, PNDDO und MADO miteinander verglichen. Trotz der großen Unterschiede im Ansatz der Matrix des Einelektronenoperators (\mathbf{H} bzw. \mathbf{H}') unterscheiden sich die berechneten Ladungsdichten nur wenig. Um besser vergleichen zu können, werden in Tab. 12 für alle drei Rechnungen die Ladungsdichten nach Gl. (15), $r = s$, in den orthogonalen *Löwdin*-Orbitalen angegeben. Die Unterschiede, welche bei gleicher Matrix \mathbf{H} durch verschiedene Näherungen für die Elektronenwechselwirkung auftraten (Tab. 7), waren viel größer. Dies läßt darauf schließen, daß die verschiedenen Ansätze für die Matrix \mathbf{H} bzw. \mathbf{H}' zumindest teilweise durch unterschiedliche Näherungen für die differentielle Überlappung und durch unterschiedliche Populationsanalyse kompensiert werden.

Zum Unterschied von den Ladungsverteilungen hängen die SCF-Eigenwerte stark von dem Ansatz für die Zweielektronen-*Coulomb*-integrale ab. Hierin unterscheidet sich die CNDO-Methode, bei welcher die Wechselwirkungen mit Hilfe von *Slater*-Funktionen berechnet werden, von den beiden anderen Verfahren II und III, welche eine semiempirische Abschätzung nach *Pariser* und *Parr*²⁰ verwenden. Tatsächlich sind auch die SCF-Energien der einzelnen Orbitale in Methode II und III sehr ähnlich.

In Zusammenhang mit dem Unterschied in den SCF-Eigenwerten stehen auch die schlechten Ergebnisse der CNDO-Methode bei der Berechnung von Elektronenanregungsspektren durch Besetzen virtueller Orbitale der SCF-Rechnung. Bei Verwendung von Zweielektronen-*Coulomb*integralen, welche nicht mit *Slater*-Funktionen berechnet, sondern semiempirisch aus den Atomspektren abgeschätzt wurden, lassen sich auch mit Hilfe der CNDO-Methode gute Werte für die Elektronenanregungsspektren berechnen^{21, 22}.

²¹ J. Del Bene und H. H. Jaffe, J. Chem. Physics **48**, 1807 (1968).

²² J. Del Bene und H. H. Jaffe, J. Chem. Physics **48**, 4050 (1968).

Tabelle 12. Vergleich der Endergebnisse der drei betrachteten Methoden I, II und III am Beispiel Äthylen (Energien in eV)

	Rechenmethode		
	I CNDO/2	II PNDDO	III MADO
Lit.	*	[4]	*
SCF-Energien			
7	5,195		2,358
6	— 15,867	— 10,86	— 11,153
5	— 16,054	— 12,76	— 13,215
4	— 19,020	— 12,94	— 14,621
3	— 25,279	— 15,25	— 14,811
2	— 27,538	— 19,18	— 19,405
1	— 39,132		— 22,104
Ladungsdichten			
p_H	0,984	1,033	0,988
p_C	4,033	3,933	4,024
$p_C(2s)$	1,051	1,243	1,117
$p_C(2p\sigma)$	1,029	0,844	0,953
$p_C(2p\pi)$	0,952	0,845	0,954

* Berechnet im Rahmen dieser Arbeit.

VI. Diskussion

Das angeführte Zahlenmaterial läßt deutlich erkennen, daß bei den semiempirischen Verfahren, welche alle Valenzelektronen erfassen, eine analoge Interpretation der ZDO-Näherung wie bei π -Elektronensystemen nicht zulässig ist. Eine explizite Erfassung der Überlappungsintegrale besitzt ausgeprägten Einfluß auf die Eigenwerte und Eigenfunktionen der SCF-Matrix **F**. Die gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen von „ab initio“- und CNDO-Rechnungen² kann nur dadurch zustande kommen, daß beim Aufbau der Matrix **H** durch eine geeignete Wahl der empirischen Parameter auf indirekte Art die Vernachlässigung der Überlappung kompensiert wird. Die erfolgreichen Anwendungen des CNDO-Verfahrens auf zum Teil sehr unterschiedliche Probleme zeigen jedoch, daß die erwähnte Kompensation der vernachlässigten Überlappung nicht auf einige wenige Beispiele beschränkt ist.

Die Populationsanalyse in den ursprünglichen Atomorbitalen unterscheidet sich zahlenmäßig beträchtlich von der Populationsanalyse in den orthogonalen Löwdin-Orbitalen. Dementsprechend bestehen auch große Unterschiede in den Dipolmomenten, je nachdem, nach welcher Näherung sie berechnet werden (vgl. auch¹⁹).

Im allgemeinen scheint es am günstigsten zu sein, die Populationsanalyse in den Basisfunktionen vorzunehmen, in welchen das entsprechende semiempirische Verfahren formuliert wurde. Für die CNDO- und die PNDDO-Methode sind dies die orthogonalen *Löwdin*-Orbitale, für das MADO-Verfahren die ursprünglichen Atomfunktionen.

Rechendetails

Sämtliche numerischen Rechnungen wurden an der IBM 7040 Rechenanlage der Aerodynamischen Versuchsanstalt, Göttingen, durchgeführt. Für die CNDO/2-Rechnung von Äthylen wurde das Computerprogramm QCPE 91* verwendet. Alle anderen Rechnungen wurden mit einem zu diesem Zweck abgefaßten FORTRAN-IV-Programm „AVESCF“ durchgeführt.

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. *M. Eigen* für ein Stipendium. Er dankt Herrn Univ.-Doz. Dr. *W. Kutzelnigg* für die Diskussion des behandelten Themas und für die Durchsicht des Manuskriptes.

* Quantum Chemistry Program Exchange, Bloomington, Indiana.