

Vergleich einiger vereinfachter Methoden zur Lösung des SCF-Problems bei Systemen mit ungepaarten Elektronen

MARTIN JUNGEN

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Göttingen

Eingegangen am 11. Juni 1968

Comparison of Several Simplified Methods for the Solution of Open-Shell SCF-Problems

The SCF-OS-method proposed by Diercksen [1] for systems with nonpaired electrons is compared with the methods of Nesbet [5], Roothaan [2] and with a unpublished method of McWeeny-Kutzelnigg. The matrix elements to "simply excited" functions serve to determine the degree of approximation to a standard function which we construct by CI with all the simply excited Slater determinants. The case of systems with two non paired electrons of opposed spin is briefly treated.

Die von Diercksen [1] vorgeschlagene SCF-OS-Methode für Systeme mit ungepaarten Elektronen wird mit den Methoden von Nesbet [5], Roothaan [2] und mit einer bisher unveröffentlichten Methode von McWeeny-Kutzelnigg verglichen. Die Matrixelemente zu „einfach angeregten“ Funktionen dienen hierbei dazu, den Grad der Approximation an eine durch CI mit allen einfach angeregten Slaterdeterminanten gewonnene Standardfunktion zu bestimmen. Auch der Fall von Systemen mit 2 ungepaarten Elektronen entgegengesetzten Spins wird kurz behandelt.

La méthode SCF-OS proposée par Diercksen [1] pour traiter les systèmes à couches ouvertes est comparée avec les méthodes de Nesbet [5], de Roothaan [2] et avec une méthode non publiée de McWeeny-Kutzelnigg. Les éléments de matrice aux fonctions «simplement excitées» servent à déterminer le degré d'approximation vers une fonction standard qu'on obtient en effectuant l'IC avec tous les déterminants de Slater simplement excités. Le cas de systèmes à deux électrons non couplés avec les spins opposés est brièvement traité.

1. Einleitung

Mit dem Ziel, die bekannten Verfahren zur Lösung des "self-consistent-field"-Problems für Systeme mit ungepaarten Elektronen durch eine einfachere, wenn auch nur näherungsweise richtige Methode zu ersetzen, hat Diercksen [1] kürzlich vorgeschlagen, anstelle des üblicherweise bei Problemen mit offenen Schalen verwendeten Fockoperators F^{OS} , wie ihn Roothaan und McWeeny angegeben haben [2, 3],

$$F^{OS} = \frac{1}{2} [(1 - R_o)h_c(1 - R_o) + (1 - R_c)h_o(1 - R_c) + (R_c + R_o)(2h_c - h_o)(R_c + R_o)] \quad (1)$$

(In der Schreibweise von McWeeny: R_c und R_o sind die Dichtematrizen, h_c und h_o die SCF-Operatoren für die abgeschlossenen resp. offenen Schalen, wobei in h_c über die Spins gemittelt wurde (vgl. unten)

$$h_c = f + J(2R_c) - \frac{1}{2}K(2R_c) + J(R_o) - \frac{1}{2}K(R_o)$$

$$h_o = f + J(2R_c) - \frac{1}{2}K(2R_c) + J(R_o) - K(R_o)$$

mit f als Einteilchenoperatoren, J und K als Coulomb- und Austauschpotentiale) den vereinfachten Operator F^D

$$F^D = h_c \quad (2a)$$

zu benützen. Die Orbitale der offenen Schalen werden mathematisch also behandelt, als wären sie von zwei Fermionen mit Spin $s = \frac{1}{2}$ und je der halben Elektronenladung besetzt, so daß der Wechselwirkungsoperator dieselbe Gestalt annimmt wie bei Elektronen in abgeschlossenen Schalen. Mit diesem genäherten Operator F^D haben bereits 1955 Longuet-Higgins und Pople [4] in SCF-Rechnungen über aromatische Radikale und Ionen gearbeitet. Aus demselben Jahr stammt der Vorschlag von Nesbet [5], zur Berechnung von SCF-Orbitalen von Systemen mit offenen Schalen den Operator F^N

$$F^N = h_o \quad (2b)$$

zu verwenden. (Die Arbeiten von Roothaan [2], McWeeny [3] und von Lefebvre [6] sind erst später erschienen; bekannt war erst die sog. „Spin-polarisierte HF-Methode“ von Pople und Nesbet [7] und von Berthier [8]).

Die Operatoren F^D und F^N sind numerisch und algebraisch wesentlich einfacher zu handhaben als F^{OS} . Vor allem F^D erlaubt, bei lange dauernden Maschinenrechnungen Zeit zu sparen, weil wegen derselben Struktur der von den abgeschlossenen und offenen Schalen herrührenden Teile des Operators bei jedem Iterationsschritt aus den Dichtematrizen R_c und R_o nur ein neuer SCF-Operator gebildet werden muß und nicht – wie bei F^N und F^{OS} – deren zwei.

Eine solche Vereinfachung wird natürlich erkauft mit Ungenauigkeiten in den Resultaten. Aus den SCF-Rechnungen von Roothaan, Sachs und Weiss [9] über den Grundzustand des Heliums läßt sich das Ergebnis einer Berechnung des H-Atoms, des einfachsten Systems mit ungepaarten Elektronen also, mit dem SCF-Operator F^D erschließen¹; die Rechnung ergibt eine Bindungsenergie von 0,4859 a. u. Die Operatoren F^N und F^{OS} führten zur korrekten Energie von 0,5 a. u. Wer mit dem SCF-Operator F^D arbeitet, nimmt also bereits beim H-Atom einen Fehler von 0,383 eV oder etwa 9 kcal/Mol in Kauf; bei Systemen mit mehreren ungepaarten Elektronen fände man noch größere Abweichungen.

Die Ursache dieser Ungenauigkeit wird durch die folgende Analyse rasch klar. In einer „Spin-polarisierten“ – oder „unbeschränkten“ („unrestricted“) – Hartree-Fock-Methode (UHF) müßte man zur Berechnung der Orbitale auf die α -Elektronen der abgeschlossenen und der offenen Schalen den Operator $h_c^\alpha = h_c - \frac{1}{2}K(R_o) = h_o$ wirken lassen (es ist vorausgesetzt, daß alle ungepaarten Elektronen α -Spin haben); auf die β -Elektronen der abgeschlossenen Schalen wirkt $h_c^\beta = h_c + \frac{1}{2}K(R_o)$. In F^{OS} wird – unter Vernachlässigung der Spin-Polarisationseffekte – der aus h_c^α und h_c^β gemittelte Operator h_c verwendet. F^N beschreibt die α -Elektronen richtig mit h_o , läßt aber beim Berechnen von β -Orbitalen das Potential $h_c^\beta - F^N = +K(R_o)$ außer acht; in F^D fehlen im Vergleich mit h_c^α und h_o die auf α -Elektronen wirkenden Austauschoperatoren $-\frac{1}{2}K(R_o)$ sowie die Differenz $h_c^\beta - F^D = +\frac{1}{2}K(R_o)$ zur Berechnung der β -Orbitale. Alle diese Vernachlässigungen wiegen nicht schwer, solange man nur Austauschintegrale zwischen inneren (abgeschlossenen) und äußeren (offenen) Schalen wegläßt, da

¹ Indem man aus den Werten $E = 2f_{11} + J_{11}$ und $\varepsilon = f_{11} + J_{11}$ die Differenz $f_{11} = 1,9437$ a. u. ausrechnet und diese anschließend wegen der kleineren Kernladung des Protons durch 4 teilt.

man annehmen darf, daß wegen der räumlichen Trennung von inneren und äußeren Orbitalen ein Elektronenaustausch kaum stattfindet. Es ist deshalb zu erwarten, daß F^{OS} und auch F^N sich wesentlich besser zu SCF-Operatoren für Systeme mit ungepaarten Elektronen eignen als F^D , denn nur in F^D werden Matrixelemente des Austauschpotentials $-\frac{1}{2}K(R_o)$ zwischen Orbitalen der offenen Schalen vernachlässigt; mit F^{OS} und F^N werden die Wellenfunktionen der offenen Schalen mit dem korrekten Operator h_o berechnet. Bereits das erwähnte Beispiel des Wasserstoff-Atoms zeigt die Schwächen des von Diercksen empfohlenen SCF-Operators F^D .

Wir wollen im nächsten Abschnitt die SCF-Operatoren F^D , F^N und F^{OS} miteinander vergleichen, indem wir nachprüfen, inwieweit sie zu Wellenfunktionen führen, die das Theorem von Brillouin [10] erfüllen; das Brillouin-Theorem dient uns als Kriterium für die Approximation einer SCF-Wellenfunktion an eine Standardfunktion Ψ (s. unten), deren \mathcal{H} -Matrixelemente zu jeder „einfach angeregten“ Slaterdeterminante bei Selbstkonsistenz verschwinden. Wir begeben uns hierbei in die Nähe der Arbeiten von Lefebvre [6]. In Abschnitt 3 gehen wir auf das von Diercksen behandelte Problem zweier ungepaarter Elektronen mit entgegengesetztem Spin ein; in Abschnitt 4 besprechen wir einen von McWeeny und Kutzelnigg [12] stammenden Alternativvorschlag zur Berechnung einer SCF-OS-Wellenfunktion.

Wir gehen in dieser Arbeit nur auf den Spezialfall der „Spin-offenen“ Schalen ein und verzichten auf eine Verallgemeinerung für die bezüglich einer Raumsymmetrie nicht abgeschlossenen Elektronenschalen.

2. Die Self-consistent-field-Methoden für Systeme mit ungepaarten Elektronen gleichen Spins

Sei gegeben ein orthonormierter Satz $\{\varphi\}$ von Orbitalen. Die Determinante G

$$G = (\varphi_i \bar{\varphi}_i \dots \varphi_j \bar{\varphi}_j \varphi_k \dots \varphi_l)$$

beschreibt den Grundzustand eines Systems mit ungepaarten Elektronen gleichen (α -) Spins. (Die im Grundzustand doppelt besetzten Orbitale sind mit den Indizes i, j , die einfach besetzten mit k, l und die unbesetzten Orbitale mit m, n bezeichnet; der Querstrich bedeutet die Spinfunktion β). Die Zahl der ungepaarten Elektronen sei p . G ist Eigenfunktion von \underline{S}^2 zum Eigenwert $S(S+1) = \frac{p}{2} \left(\frac{p}{2} + 1 \right)$ und von \underline{S}_z zum Eigenwert $\frac{p}{2}$.

Es sind vier Typen A, B, C und D von gegenüber G elektronisch einfach angeregten Slaterdeterminanten denkbar, die zum selben Eigenwert $p/2$ von \underline{S}_z gehören. Die Funktionen A und B

$$A = (\varphi_i \bar{\varphi}_i \dots \varphi_j \bar{\varphi}_j \varphi_k \dots \varphi_m),$$

$$B = (\varphi_i \bar{\varphi}_i \dots \varphi_j \bar{\varphi}_k \varphi_k \dots \varphi_l)$$

(in A ist das Elektron φ_l durch φ_m ersetzt; B entsteht durch die Anregung $\bar{\varphi}_j \rightarrow \bar{\varphi}_k$) sind gleichzeitig Eigenfunktionen von \underline{S}^2 zur selben Quantenzahl $p/2$, denn sie enthalten gleichviel doppelt besetzte und einfach besetzte Orbitale wie G . Aus den

Determinanten C und D

$$\begin{aligned} C &= (\varphi_i \bar{\varphi}_i \dots \varphi_j \bar{\varphi}_m \varphi_k \dots \varphi_l), \\ D &= (\varphi_i \bar{\varphi}_i \dots \varphi_m \bar{\varphi}_j \varphi_k \dots \varphi_l) \end{aligned} \quad (3)$$

kann man die zwei orthonormierten Linearkombinationen ϕ_1 und ϕ_2

$$\begin{aligned} \phi_1 &= 1/\sqrt{2} [C + D], \\ \phi_2 &= 1/\sqrt{2} [C - D] \end{aligned}$$

bilden. ϕ_1 ist Eigenfunktion von \mathcal{S}^2 zur Quantenzahl $p/2$, denn die Raumorbitale φ_j und φ_m bilden ein Singulett; durch Wegprojizieren des unerwünschten Anteils kann man auch aus ϕ_2 eine Funktion ${}^{(p+1)}\phi_2$ der Multiplizität $(p+1)$ gewinnen.

$$\begin{aligned} {}^{(p+1)}\phi_2 &= \sqrt{\frac{p}{2(p+2)}} \left\{ (\varphi_i \bar{\varphi}_i \dots \varphi_j \bar{\varphi}_m \varphi_k \dots \varphi_l) - (\varphi_i \bar{\varphi}_i \dots \varphi_m \bar{\varphi}_j \varphi_k \dots \varphi_l) \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{p} \sum_{r=k}^l (\varphi_i \bar{\varphi}_i \dots \varphi_j \varphi_k \dots \bar{\varphi}_r \dots \varphi_l \varphi_m) \right\}. \end{aligned}$$

Wir werden die mit den Operatoren F^D , F^N und F^{OS} gewonnenen SCF-OS-Slaterdeterminanten im folgenden mit einer „Standardfunktion Ψ “ vergleichen. Ψ sei eine „beste Funktion“, die sich durch Konfigurationswechselwirkung mit den A , B , ϕ_1 und ${}^{(p+1)}\phi_2$ nicht mehr verbessern läßt. Ψ ist die Lösung eines Multikonfigurations-SCF-Verfahrens für eine Linearkombination von G und allen Funktionen A , B , ϕ_1 und ${}^{(p+1)}\phi_2$. Wie man später sehen wird, läßt sich Ψ genähert auch mit Störungstheorie aus der Roothaanschen SCF-Wellenfunktion und den angeregten Funktionen vom Typ ${}^{(p+1)}\phi_2$ berechnen. Diese Standardfunktion unterscheidet sich von der Lösung ϕ^{UHF} einer „unbeschränkten Hartree-Fock“- (UHF)-Rechnung hauptsächlich dadurch, daß Ψ Eigenfunktion von \mathcal{S}^2 ist.

Die Matrixelemente des (spinfreien) Hamiltonoperators \mathcal{H} zwischen G und den einfach angeregten Funktionen lauten

$$\begin{aligned} \langle G | \mathcal{H} | A \rangle &= f_{in} + (J(2R_c) - (1/2)K(2R_c))_{in} + (J(R_o) - K(R_o))_{in}, \\ \langle G | \mathcal{H} | B \rangle &= f_{jl} + (J(2R_c) - (1/2)K(2R_c))_{jl} + (J(R_o))_{jl}, \\ \langle G | \mathcal{H} | \phi_1 \rangle &= \sqrt{2} [f_{jn} + (J(2R_c) - (1/2)K(2R_c))_{jn} + (J(R_o) - (1/2)K(R_o))_{jn}], \\ \langle G | \mathcal{H} | {}^{(p+1)}\phi_2 \rangle &= -(K(R_o))_{jn} \cdot \sqrt{\frac{p+2}{2p}} \end{aligned} \quad (4a-d)$$

[mit den üblichen Abkürzungen $f_{rs} = \langle \varphi_r | H | \varphi_s \rangle =$ Matrixelement des Ein-Elektronenoperators;

$$(J(R))_{rs} = \sum_i \left\langle \varphi_r(1) \varphi_s(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_i(2) \varphi_s(1) \right\rangle \quad (K(R))_{rs} = \sum_i \left\langle \varphi_r(1) \varphi_i(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_s(2) \varphi_i(1) \right\rangle$$

als Matrixelemente des Coulomb- resp. Austauschoperators – die Summe erstreckt sich über alle Orbitale φ_i , die zur Dichte R beitragen, über die doppelt besetzten für R_c also und über die einfach besetzten Orbitale für R_o].

Wir wollen nun untersuchen, welchen Wert diese Matrixelemente (4) zu elektronisch einfach angeregten Wellenfunktionen annehmen, wenn wir voraussetzen,

die Orbitale φ seien selbstkonsistente Eigenfunktionen eines der SCF-Operatoren F^D , F^N oder F^{OS} .

Weil sich ein SCF-Operator F in der Basis seiner Eigenfunktionen ψ auf Diagonalform reduziert, können wir als SCF-Bedingungen für die Orbitale ψ die Gleichungen

$$\langle \psi_r | F | \psi_s \rangle = 0 \quad (\text{für alle Paare } r \neq s)$$

angeben (vgl. auch [6]). Es sind drei Fälle einer Anregung $\varphi_l \rightarrow \varphi_n$ (einfach besetzt \rightarrow unbesetzt), $\varphi_j \rightarrow \varphi_l$ (doppelt besetzt \rightarrow einfach besetzt) und $\varphi_j \rightarrow \varphi_n$ (doppelt besetzt \rightarrow unbesetzt) zu unterscheiden.

Setzen wir also voraus, die φ seien Eigenfunktionen von F^D , so lauten die SCF-Bedingungen in allen drei Fällen

$$\langle \varphi_r | F^D | \varphi_s \rangle = f_{rs} + (J(2R_c) - \frac{1}{2}K(2R_c))_{rs} + (J(R_o) - \frac{1}{2}K(R_o))_{rs} = 0, \quad (r \neq s). \quad (5)$$

Mit diesen Bedingungen vereinfachen sich die Matrixelemente (4) zu

$$\begin{aligned} \langle G | \mathcal{H} | A \rangle &= -(1/2) (K(R_o))_{ln}, \\ \langle G | \mathcal{H} | B \rangle &= +(1/2) (K(R_o))_{jl}, \\ \langle G | \mathcal{H} | \phi_1 \rangle &= 0, \\ \langle G | \mathcal{H} | {}^{(p+1)}\phi_2 \rangle &= -(K(R_o))_{jn} \sqrt{\frac{p+2}{2p}}. \end{aligned} \quad (6a-d)$$

Wären andererseits die Orbitale φ Eigenfunktionen des Operators F^N , so hießen die SCF-Bedingungen

$$\langle \varphi_r | F^N | \varphi_s \rangle = f_{rs} + (J(2R_c) - (1/2)K(2R_c))_{rs} + (J(R_o) - K(R_o))_{rs} = 0, \quad (r \neq s). \quad (7)$$

In diesem Falle erhalte man für die Matrixelemente (4) von \mathcal{H}

$$\begin{aligned} \langle G | \mathcal{H} | A \rangle &= 0, \\ \langle G | \mathcal{H} | B \rangle &= +(K(R_o))_{jl}, \\ \langle G | \mathcal{H} | \phi_1 \rangle &= \frac{\sqrt{2}}{2} (K(R_o))_{jn}, \\ \langle G | \mathcal{H} | {}^{(p+1)}\phi_2 \rangle &= -(K(R_o))_{jn} \sqrt{\frac{p+2}{2p}}. \end{aligned} \quad (8a-d)$$

Auch für Eigenfunktionen des Operators F^{OS} schließlich kann man unschwer SCF-Bedingungen angeben, wenn man bedenkt, daß die in Formel (1) auftretenden Dichtematrizen in der Basis der Eigenfunktionen φ eine sehr einfache Gestalt annehmen, weil alle außerdiagonalen Elemente verschwinden und in der Diagonalen selbst nur die Werte 1 oder 0 vorkommen; es lassen sich somit die Elemente von F^{OS} sofort hinschreiben. Man findet drei verschiedene Bedingungen, entsprechend den oben erwähnten drei Anregungstypen.

$$\begin{aligned} \langle \varphi_l | F^{OS} | \varphi_n \rangle &= (1/2) [f_{ln} + (J(2R_c) - 1/2K(2R_c))_{ln} + (J(R_o) - K(R_o))_{ln}] = 0 \\ \langle \varphi_j | F^{OS} | \varphi_l \rangle &= (1/2) [f_{jl} + (J(2R_c) - 1/2K(2R_c))_{jl} + (J(R_o))_{jl}] = 0 \quad [9a-c] \\ \langle \varphi_j | F^{OS} | \varphi_n \rangle &= (1/2) [f_{jn} + (J(2R_c) - 1/2K(2R_c))_{jn} + (J(R_o) - (1/2)K(R_o))_{jn}] = 0. \end{aligned}$$

(Man beachte die Bedeutung der Indizes j, l, n .) Die Matrixelemente vereinfachen sich dadurch zu

$$\begin{aligned} \langle G|\mathcal{H}|A\rangle &= 0, \\ \langle G|\mathcal{H}|B\rangle &= 0, \\ \langle G|\mathcal{H}|\phi_1\rangle &= 0, \\ \langle G|\mathcal{H}|^{(p+1)}\phi_2\rangle &= -(K(R_o))_{jn} \cdot \sqrt{\frac{p+2}{2p}}. \end{aligned} \tag{10a-d}$$

Vergleichen wir nun die Operatoren F^D , F^N und F^{OS} . Bei allen drei Operatoren behält das Element $\langle G|\mathcal{H}|^{(p+1)}\phi_2\rangle$ einen von null verschiedenen Wert. Das Auftreten dieses Elementes ist eine Folge der Einschränkung, daß G eine Ein-Determinanten-Wellenfunktion ist, deren α - und β -Orbitale – im Gegensatz zu einer UHF-Funktion – durch einen einzigen Satz von orthonormierten Ein-Elektronen-Funktionen beschrieben werden.

Sowohl mit F^D wie mit F^N lassen sich die Ergebnisse einer SCF-Rechnung mit dem Operator F^{OS} approximieren. Die Rechnung mit F^D entspricht bei Selbstkonsistenz einer Konfigurationswechselwirkung mit allen einfach angeregten Funktionen vom Typ ϕ_1 , es fehlt jedoch die Wechselwirkung mit den Determinanten vom Typ A und B . In F^N sind umgekehrt die Funktionen B und ϕ_1 nicht berücksichtigt, während die Konfigurationswechselwirkung mit Slaterdeterminanten vom Typ A darin enthalten ist.

Durch Konfigurationswechselwirkung mit den noch nicht berücksichtigten Slaterdeterminanten kann man die SCF-Wellenfunktionen der Operatoren F^D und F^N weiter verbessern. Am einfachsten durchzuführen ist hierbei die Wechselwirkung mit den Funktionen vom Typ B , weil es deren nur eine beschränkte Anzahl – das Produkt der Zahl doppelt besetzter und der Zahl einfach besetzter Orbitale – gibt. Angeregte Funktionen vom Typ A und ϕ_1 gibt es jedoch wenigstens in der Grenze einer unendlichen Orbitalbasis, beliebig viele, so daß es praktisch nicht möglich ist, eine vollständige Konfigurationswechselwirkung durchzuführen. Alle nicht verschwindenden Matrixelemente in (6) und (8) sind Summen von Austauschintegralen des Operators $K(R_o)$. Die dem Betrage nach kleinsten dieser Elemente werden i. a. die Integrale $(K(R_o))_{jn}$ sein, weil sie die „Dipol-Dipol“-Austauschwechselwirkung von zwei verschiedenen Überlappungsladungen orthogonaler Funktionen beschreiben, während sowohl $(K(R_o))_{jl}$ wie auch $(K(R_o))_{ln}$ ein Integral $(\varphi_l\varphi_1|\varphi_l\varphi_j)$ resp. $(\varphi_l\varphi_1|\varphi_l\varphi_n)$ der Wechselwirkung von $|\varphi_l|^2$ mit der Dipol-Ladungsverteilung $\varphi_l\varphi_j$ resp. $\varphi_l\varphi_n$ enthalten. Ferner kann man vermuten, daß $(K(R_o))_{jl}$ weniger ins Gewicht fällt als $(K(R_o))_{ln}$, da das doppelt besetzte Orbital φ_j von φ_l wegen der Coulomb-Wechselwirkung räumlich stärker getrennt sein wird als ein unbesetztes Orbital φ_n , das zu φ_l lediglich orthogonal zu sein braucht. Es ist deshalb zu erwarten, daß F^N den Operator F^{OS} im allgemeinen besser approximiert als F^D . Ein numerischer Vergleich der besprochenen SCF-OS-Methoden findet sich im Anhang.

3. Systeme mit zwei ungepaarten Elektronen entgegengesetzten Spins

Diercksen hat sein Verfahren, mit einem vereinfachten SCF-Operator F die SCF-Molekülfunktionen näherungsweise zu bestimmen, auch auf Singulett- und

Tripletts-Wellenfunktionen von Systemen mit zwei ungepaarten Elektronen entgegengesetzten Spins ausgedehnt². Sowohl für die doppelt besetzten wie auch für die einfach besetzten Orbitale der als Summe bzw. Differenz von zwei Slaterdeterminanten angesetzten Wellenfunktionen werden – analog zum Fall von ungepaarten Elektronen gleichen Spins – die selbstkonsistenten Eigenfunktionen von $F = F^D$ verwendet [vgl. (2)], zur Dichte R_0 tragen die beiden einfach besetzten Orbitale φ_k und φ_l bei.

Wir wollen hier ähnlich wie in Abschnitt 2 die Operatoren F^D und F^N miteinander vergleichen, indem wir untersuchen, wie weitgehend diese Singulett- und Tripletts-SCF-Wellenfunktionen G

$${}^1_3G = \frac{1}{\sqrt{2}} \{(\dots \varphi_j \bar{\varphi}_j \varphi_k \bar{\varphi}_l) \pm (\dots \varphi_j \bar{\varphi}_j \varphi_l \bar{\varphi}_k)\}$$

durch Konfigurationswechselwirkung mit einfach angeregten Slaterdeterminanten verbessert werden können. Da sich G aus zwei Determinanten zusammensetzt, ist das Brillouin-Theorem in seiner ursprünglichen Form nicht gültig (vgl. [11]). Wir betrachten deshalb die Konfigurationswechselwirkung mit allen aus den selben Orbitalen $\{\varphi\}$ aufgebauten Funktionen richtiger Multiplizität, deren Matrixelement zu G – wie jene zwischen zwei sich nur in einem Spinorbital unterscheidenden Slaterdeterminanten – von den Einteilchen- und Zweiteilchen-Operatoren abhängen. Es gibt für den Fall des Singulett und des Triplett je vier unabhängige Typen solcher Funktionen:

$$S_0 = (\dots \varphi_j \bar{\varphi}_j \varphi_l \bar{\varphi}_l),$$

$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{(\dots \varphi_j \bar{\varphi}_j \varphi_n \bar{\varphi}_l) + (\dots \varphi_j \bar{\varphi}_j \varphi_l \bar{\varphi}_n)\},$$

$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{(\dots \varphi_j \bar{\varphi}_k \varphi_k \bar{\varphi}_l) + (\dots \varphi_l \bar{\varphi}_k \varphi_k \bar{\varphi}_j)\},$$

$$S_3 = \frac{1}{2} \{(\dots \varphi_j \bar{\varphi}_n \varphi_k \bar{\varphi}_l) + (\dots \varphi_n \bar{\varphi}_j \varphi_k \bar{\varphi}_l) + (\dots \varphi_j \bar{\varphi}_n \varphi_l \bar{\varphi}_k) + (\dots \varphi_n \bar{\varphi}_j \varphi_l \bar{\varphi}_k)\}$$

und³

$$T_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{(\dots \varphi_j \bar{\varphi}_j \varphi_n \bar{\varphi}_l) - (\dots \varphi_j \bar{\varphi}_j \varphi_l \bar{\varphi}_n)\},$$

$$T_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{(\dots \varphi_j \bar{\varphi}_k \varphi_k \bar{\varphi}_l) - (\dots \varphi_l \bar{\varphi}_k \varphi_k \bar{\varphi}_j)\},$$

$$T_3 = \frac{1}{2} \{(\dots \varphi_j \bar{\varphi}_n \varphi_k \bar{\varphi}_l) - (\dots \varphi_n \bar{\varphi}_j \varphi_k \bar{\varphi}_l) + (\dots \varphi_j \bar{\varphi}_n \varphi_l \bar{\varphi}_k) - (\dots \varphi_n \bar{\varphi}_j \varphi_l \bar{\varphi}_k)\},$$

$$T_{3'} = \frac{1}{2} \{(\dots \varphi_j \bar{\varphi}_n \varphi_k \bar{\varphi}_l) + (\dots \varphi_n \bar{\varphi}_j \varphi_k \bar{\varphi}_l) - (\dots \varphi_j \bar{\varphi}_n \varphi_l \bar{\varphi}_k) - (\dots \varphi_n \bar{\varphi}_j \varphi_l \bar{\varphi}_k)\}.$$

² Es handelt sich hier um räumlich ungepaarte Elektronen; im Falle eines Singulett sind die beiden Spins ja abgepaart.

³ Es lassen sich zwei weitere $(\varphi_j \rightarrow \varphi_n)$ -angeregte Wellenfunktionen angeben, deren Matrixelemente zu 1_3G bzw. 3_3G (bis auf einen Faktor) $K(R_0)_{jn}$ betragen, sich also mit SCF-Bedingungen nicht vereinfachen lassen:

$$S_4 = \frac{1}{2\sqrt{3}} \{2(\dots \varphi_l \bar{\varphi}_j \varphi_k \bar{\varphi}_n) - 2(\dots \varphi_j \bar{\varphi}_k \varphi_n \bar{\varphi}_l) - (\dots \varphi_j \bar{\varphi}_n \varphi_k \bar{\varphi}_l) + (\dots \varphi_j \bar{\varphi}_n \varphi_l \bar{\varphi}_k) + (\dots \varphi_n \bar{\varphi}_j \varphi_k \bar{\varphi}_l) - (\dots \varphi_n \bar{\varphi}_j \varphi_l \bar{\varphi}_k)\},$$

$$T_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{(\dots \varphi_l \bar{\varphi}_j \varphi_k \bar{\varphi}_n) + (\dots \varphi_j \bar{\varphi}_k \varphi_n \bar{\varphi}_l)\}.$$

Es sind die Matrixelemente von \mathcal{H} zwischen G und diesen Funktionen zu bilden; indem man nacheinander die SCF-Bedingungen für F^D und für F^N einsetzt, kann man die Ausdrücke vereinfachen. Wir werden die mit einem der beiden Operatoren erreichte Approximation dann als befriedigend ansehen, wenn möglichst viele dieser Matrixelemente zu null werden und wenn in den nichtverschwindenden Elementen nur Austauschintegrale zwischen wenig überlappenden Orbitalen stehen bleiben. Elemente, die die unbesetzten Orbitale nicht enthalten, führen auch hier selbst bei großer Basis zu einer Konfigurationswechselwirkung geringer Dimension. Im Falle eines Singulettts findet man mit den Bedingungen (5)

$$\begin{aligned}\langle G|\mathcal{H}|S_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{2} (\varphi_i \varphi_l | \varphi_k \varphi_l) - \frac{1}{2} (\varphi_k \varphi_k | \varphi_k \varphi_l) \right], \\ \langle G|\mathcal{H}|S_1\rangle &= -\frac{1}{2} (\varphi_k \varphi_k | \varphi_k \varphi_n) + \frac{3}{2} (\varphi_k \varphi_l | \varphi_l \varphi_n), \\ \langle G|\mathcal{H}|S_2\rangle &= +\frac{1}{2} (\varphi_j \varphi_k | \varphi_k \varphi_k) - \frac{3}{2} (\varphi_j \varphi_l | \varphi_l \varphi_k), \\ \langle G|\mathcal{H}|S_3\rangle &= 0,\end{aligned}$$

mit den Bedingungen (7) für F^N

$$\begin{aligned}\langle G|\mathcal{H}|S_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_l \varphi_l | \varphi_k \varphi_l), \\ \langle G|\mathcal{H}|S_1\rangle &= 2 \cdot (\varphi_k \varphi_l | \varphi_l \varphi_n), \\ \langle G|\mathcal{H}|S_2\rangle &= +(\varphi_j \varphi_k | \varphi_k \varphi_k) - (\varphi_j \varphi_l | \varphi_l \varphi_k), \\ \langle G|\mathcal{H}|S_3\rangle &= \sqrt{2} \left[\frac{1}{2} (\varphi_j \varphi_k | \varphi_k \varphi_n) + \frac{1}{2} (\varphi_j \varphi_l | \varphi_l \varphi_n) \right].\end{aligned}$$

Es zeigt sich, daß keiner der Operatoren F zu einer guten Näherung führt, sind doch in beiden Fällen Austauschintegrale $(\varphi_i \varphi_l | \varphi_k \varphi_l)$ und $(\varphi_k \varphi_l | \varphi_l \varphi_n)$ zwischen Elektronen der offenen Schalen und virtuellen Orbitalen in zwei Matrixelementen unberücksichtigt geblieben. Die Matrixelemente der Triplett-Funktionen werden durch F^D (5) zu

$$\begin{aligned}\langle G|\mathcal{H}|T_1\rangle &= -\left[\frac{1}{2} (\varphi_k \varphi_l | \varphi_l \varphi_n) + \frac{1}{2} (\varphi_k \varphi_k | \varphi_k \varphi_n) \right], \\ \langle G|\mathcal{H}|T_2\rangle &= +\frac{1}{2} (\varphi_j \varphi_k | \varphi_k \varphi_k) + \frac{1}{2} (\varphi_j \varphi_l | \varphi_l \varphi_k), \\ \langle G|\mathcal{H}|T_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varphi_j \varphi_k | \varphi_k \varphi_n) - (\varphi_j \varphi_l | \varphi_l \varphi_n)], \\ \langle G|\mathcal{H}|T_{3'}\rangle &= 0,\end{aligned}$$

durch F^N (7) zu

$$\begin{aligned}\langle G|\mathcal{H}|T_1\rangle &= 0, \\ \langle G|\mathcal{H}|T_2\rangle &= +(\varphi_j \varphi_k | \varphi_k \varphi_k) + (\varphi_j \varphi_l | \varphi_l \varphi_k), \\ \langle G|\mathcal{H}|T_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varphi_j \varphi_k | \varphi_k \varphi_n) - (\varphi_j \varphi_l | \varphi_l \varphi_n)], \\ \langle G|\mathcal{H}|T_{3'}\rangle &= +\frac{1}{\sqrt{2}} [(\varphi_j \varphi_k | \varphi_k \varphi_n) + (\varphi_j \varphi_l | \varphi_l \varphi_n)]\end{aligned}$$

reduziert. Die meisten der hier auftretenden Integrale beschreiben die „Dipol-Dipol-Wechselwirkung“ von zwei Überlappungsladungen. Stärker ins Gewicht fallen die Integrale $(\varphi_k \varphi_k | \varphi_k \varphi_j)$ und besonders $(\varphi_k \varphi_k | \varphi_k \varphi_n)$ (weil das unbesetzte Orbital φ_n von φ_k räumlich weniger getrennt zu sein braucht als φ_j ; vgl. Abschnitt 2). Wie beim SCF-Problem mit ungepaarten Elektronen gleichen Spins ist deshalb auch hier F^N überlegen.

4. Ein alternatives SCF-Verfahren für Systeme mit offenen Elektronenschalen

In diesem letzten Kapitel wollen wir eine von McWeeny und Kutzelnigg [12] vorgeschlagene Methode zur Berechnung einer SCF-Slaterdeterminante bei Systemen mit ungepaarten Elektronen diskutieren und mit den bereits besprochenen Verfahren vergleichen.

Die SCF-Wellenfunktion wird nach der folgenden Vorschrift gewonnen: Man berechne sich zuerst zwei Sätze $\{\tilde{\varphi}\}$ und $\{\tilde{\varphi}'\}$ von α - resp. β -Molekülorbitalen mit dem unbeschränkten Hartree-Fock-Verfahren. Diese Orbitale $\tilde{\varphi}_i$ resp. $\tilde{\varphi}'_i$ sind „natürliche Spin-Orbitale“ (NSO's, vgl. [13]). Darauf bestimme man die Eigenvektoren der aus der UHF-Wellenfunktion gebildeten spinfreien Dichtematrix 1. Ordnung. Falls es sinnvoll ist, die Wellenfunktion des untersuchten Systems durch eine einzige Slaterdeterminante mit Doppelbesetzung („Beschränkter Hartree-Fock“) zu approximieren, werden die Besetzungszahlen dieser natürlichen Orbitale (NO's) der spinfreien UHF-Dichte nur wenig von den ganzen Zahlen 0, 1 oder 2 abweichen. Die gesuchte SCF-Slaterdeterminante wird deshalb aufgebaut aus den ungefähr doppelt besetzten NO's (mit α - und β -Spin) und den ungefähr einfach besetzten NO's (mit α -Spin). Die schwach besetzten NO's werden zu unbesetzten MO's.

Vergleichen wir nun die in Abschnitt 2 diskutierten SCF-Methoden mit diesem Alternativvorschlag. Qualitativ läßt sich sagen, daß das Verfahren von McWeeny und Kutzelnigg die SCF-OS-Methoden von Roothaan und McWeeny (vgl. Abschnitt 1) nicht übertreffen kann, weil jene Methoden (im Rahmen der gewählten Basis) zur besten Ein-Determinanten-Wellenfunktion führen. Andererseits wird es im allgemeinen bessere Resultate liefern als die vereinfachten SCF-Operatoren F^D und F^N von Diercksen und Nesbet (vgl. Abschnitt 1), denn es besteht im wesentlichen darin, daß man über den in einer UHF-Wellenfunktion enthaltenen Anteil von Spinpolarisation der α - und β -Orbitale mittelt. Auch hier sind – wie bei allen andern Methoden außer jener von Diercksen – bei jedem Iterationsschritt zwei Fock-Operatoren zu bilden. Der quantitative Unterschied zwischen der Methode von McWeeny-Kutzelnigg und einer SCF-Rechnung mit dem Operator F^{OS} läßt sich durch das Studium der Matrixelemente (4) erkennen. Ist die SCF-OS-Slaterdeterminante aus selbstkonsistenten Eigenvektoren von F^{OS} aufgebaut, so verschwinden die Integrale (4a–c) resp. (10a–c). Berechnen wir nun (4) mit den SCF-MO's des erläuterten Alternativverfahrens. Wir wollen hierzu nicht ϕ^{UHF} verwenden, sondern eine genäherte Funktion ϕ , die man durch eine unitäre Transformation der β -Orbitale $\tilde{\varphi}'$ in ϕ^{UHF} , sowie durch die Annahme, daß die besetzten $\tilde{\varphi}'$ nur wenig mit den unbesetzten α -Orbitalen $\tilde{\varphi}$ überlappen, in erster störungstheoretischer Näherung erhalten kann [12]. Diese Näherung

reicht für unsere Zwecke aus, weil wir hier nur die Größenordnung der Matrixelemente (4) abschätzen wollen.

$$\phi = N \left\{ (\varphi_i \bar{\varphi}_i \dots \varphi_j \bar{\varphi}_j \varphi_k \dots \varphi_l) + \sum_{\substack{\text{dopp. bes.} \\ \text{Orbitale } i}} \lambda_i [(\varphi_i \bar{\varphi}_i \dots \varphi_j \bar{\varphi}_j \varphi_k \dots \varphi_l) - (\psi_i \bar{\varphi}_i \dots \varphi_j \bar{\varphi}_j \varphi_k \dots \varphi_l)] \right\} \quad (11)$$

(Zur Bezeichnungsweise vgl. auch Abschnitt 2. Die Orbitale ψ_i seien zu allen besetzten φ orthogonal; N = Normierungsfaktor.) Es gilt genähert $\tilde{\varphi}_i = \varphi_i - \lambda_i \psi_i$, $\tilde{\varphi}'_i = \varphi_i + \lambda_i \psi_i$. Man kann sich ϕ auch als Lösung eines Multikonfigurations-Hartree-Fock-Verfahrens mit optimierten λ_i und ψ_i denken. Da die spinfreie Dichtematrix von ϕ in der Basis der Orbitale φ Diagonalgestalt annimmt, stellt das erste Glied in (11) die nach dem Vorschlag von McWeeny und Kutzelnigg berechnete SCF-OS-Slaterdeterminante ϕ^{OS} dar.

$$\phi^{OS} = (\varphi_i \bar{\varphi}_i \dots \varphi_j \bar{\varphi}_j \varphi_k \dots \varphi_l).$$

Wenn der Energie-Erwartungswert von ϕ gegenüber einer Variation der Orbitale φ stationär bleiben soll, müssen – analog (9) – die folgenden Bedingungen erfüllt sein (in λ quadratische Glieder sind vernachlässigt; in den bisher durchgeführten Rechnungen traten für λ^2 Werte zwischen $2 \cdot 10^{-3}$ und 10^{-6} auf):

$$\begin{aligned} f_{in} + (J(2R_c) - \frac{1}{2}K(2R_c))_{in} + (J(R_o) - K(R_o))_{in} \\ = - \sum_{\substack{\text{dopp. bes.} \\ \text{Orb. } i}} \lambda_i [(\varphi_n \psi_i | \varphi_i \varphi_l) + (\varphi_n \bar{\varphi}_i | \psi_i \varphi_l)] + \dots \\ f_{ji} + (J(2R_c) - \frac{1}{2}K(2R_c))_{ji} + J(R_o)_{ji} \\ = - \lambda_j (K(R_o))_{\psi, j} \\ + \sum_{\substack{\text{dopp. bes.} \\ \text{Orb. } i}} \lambda_i [(\varphi_j \psi_i | \varphi_j \varphi_l) + (\varphi_j \bar{\varphi}_i | \psi_i \varphi_l)] + \dots \end{aligned} \quad (12a-c)$$

$$f_{jn} + (J(2R_c) - \frac{1}{2}K(2R_c))_{jn} + (J(R_o) - \frac{1}{2}K(R_o))_{jn} = - \frac{1}{2} \lambda_j (K(R_o))_{\psi, n} + \dots$$

Die erste und die dritte dieser Bedingungen beschreiben das Verhalten von ϕ , wenn man ein in ϕ^{OS} einfach besetztes Orbital φ_l resp. ein doppelt besetztes Orbital φ_j mit einem virtuellen Orbital φ_n vermischt; die zweite Bedingung beschreibt das Verhalten bei Vermischen eines einfach besetzten und eines doppelt besetzten Orbitals. Man kann sie erhalten, wenn man in ϕ z. B. φ_l durch $\varphi_l + \mu \varphi_n$ ersetzt und verlangt, daß in $\langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle$ das zu μ proportionale Glied verschwinde. Die linke, von λ unabhängige Seite jeder der Bedingungen (12) entspricht einem Integral (9), das für eine SCF-OS-Wellenfunktion des Roothaan-McWeeny-Typus verschwinden muß und das hier stattdessen einem Ausdruck in den λ gleich ist. Aus (12a-c) lassen sich die Werte der Matrixelemente (4) berechnen: die drei Elemente (4a-c) sind gleich den entsprechenden rechten Seiten von (12a-c). Der Ausdruck (4d) kann nicht durch eine Funktion der λ ersetzt werden. Die Koeffizienten λ rühren von der Spinpolarisation der in ϕ^{OS} doppelt besetzten Orbitale her. Die nicht verschwindenden rechten Seiten von (12) sind deshalb nicht nur ein Maß für den Unterschied zwischen der Funktion ϕ^{OS} und einer SCF-Slaterdeterminante vom Roothaan-Typus, sondern auch für die Verbesserung, die mit einer spin-polarisierten SCF-Funktion gegenüber einer Roothaanschen SCF-OS-Wellenfunktion möglich ist.

Ich danke den Herren W. Kutzelnigg und R. Ahlrichs für interessante Diskussionen; dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften schulde ich Dank für ein Stipendium, womit mein Forschungsaufenthalt in Göttingen ermöglicht wurde.

Anhang: Numerischer Vergleich der Methoden

Um die verschiedenen in dieser Arbeit besprochenen SCF-OS-Verfahren miteinander vergleichen zu können, haben wir mit den Methoden von Diercksen, Nesbet, Roothaan-McWeeny und Kutzelnigg, sowie mit UHF den $(1s)^2(2s)$ -Grundzustand des Li-Atoms berechnet. In störungstheoretischer Näherung ermittelten wir überdies den Energieerwartungswert der Standardfunktion Ψ (vgl. Abschnitt 2). Als Basis wählten wir die aus 6 Slaterfunktionen aufgebaute Basis von Roothaan et al. [9].

In Tabelle 1 sind die Energieerwartungswerte dieser Funktionen angegeben und – für die Methoden von Diercksen, Nesbet und McWeeny-Kutzelnigg – auch die Überlappungen S_{1s} und S_{2s} der $1s$ resp. $2s$ -Orbitale mit den entsprechenden Orbitalen der Roothaan-Lösung. Wir geben hierbei die Energien wie Roothaan et al. [9] auf 7 Stellen genau an, obwohl die letzten Ziffern höchstens noch für die relativen Unterschiede von Bedeutung sind. Diese Resultate bestätigen sehr schön die in der vorliegenden Arbeit angestellten Überlegungen. Im Verhältnis von erreichter Approximation und Arbeitsaufwand schneidet wohl die Nesbet-Methode am besten ab.

In Tabelle 2 sind die verschiedenen $1s$ - und $2s$ -Orbitale zusammengestellt.

Tabelle 1. Li-Atom. Energieerwartungswerte und Überlappungen mit der SCF-OS-Lösung für die verschiedenen Methoden

Methode	$\langle E \rangle$ a. u.	S_{1s}	S_{2s}
Diercksen	-7,430666	1,000000	0,995649
Nesbet	-7,432700	0,999998	0,999999
McWeeny-Kutzelnigg	-7,432721	1,000000	1,000000
Roothaan-McWeeny	-7,432722		
UHF	-7,432744		
Ψ (Standardfunktion)	-7,432787		

Tabelle 2. $1s$ - und $2s$ -Orbitale von Li

ζ	n	Roothaan- McWeeny	Diercksen	Nesbet	McWeeny- Kutzelnigg	UHF		
						α	β	
$1s$	4,40	0	0,128169	0,128234	0,127855	0,128156	0,128281	0,128133
		1	-0,012275	-0,012255	-0,011894	-0,012281	-0,011471	-0,013062
	2,40	0	0,926908	0,927179	0,929693	0,926910	0,929481	0,924399
		1	-0,037651	-0,037648	-0,041069	-0,037672	-0,041759	-0,033415
	0,67	0	0,005692	0,005248	0,005892	0,005675	0,005848	0,005517
		1	-0,002035	-0,002480	-0,002786	-0,001815	-0,002764	-0,002602
$2s$	4,40	0	0,061628	-0,183073	0,061352	0,061908	0,061695	
		1	0,017507	-0,102408	0,017455	0,017645	0,017664	
	2,40	0	0,039733	0,544390	0,038681	0,039636	0,038089	
		1	0,101098	-0,372037	0,100968	0,101500	0,101570	
	0,67	0	0,010105	0,572161	0,010659	0,009011	0,009001	
		1	-1,043535	-1,415299	-1,043948	-1,042730	-1,042727	

Literatur

1. Diercksen, G.: Intern. Journal of Quantum Chemistry **2**, 55 (1968).
2. Roothaan, C. C. J.: Revs. mod. Physics **32**, 179 (1960).
3. McWeeny, R.: Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology, p. 305. New York: Academic Press 1964.
4. Longuet-Higgins, H. C., and J. A. Pople: Proc. Phys. Soc. (London) A **68**, 591 (1955). Siehe auch Dewar, M. J. S., J. A. Hashmall, and C. G. Venier: J. Am. chem. Soc. **90**, 1953 (1968).
5. Nesbet, R. K.: Proc. Roy. Soc. (London) A **230**, 312 (1955).
6. Lefebvre, R.: Modern Quantum Chemistry, Part I, p. 125. New York: Academic Press 1965.
7. Pople, J. A., and R. K. Nesbet: J. chem. Physics **22**, 571 (1954).
8. Berthier, G.: J. Chim. physique **51**, 363 (1954).
9. Roothaan, C. C. J., L. M. Sachs, and W. Weiss: Revs. mod. Physics **32**, 186 (1960).
10. Brillouin, L.: Actualités sci. et ind. **159** (1934).
11. Lévy, B., et G. Berthier: Intern. Journal of Quantum Chemistry **2**, 307 (1968).
12. McWeeny, R., u. W. Kutzelnigg: Unveröffentlichte Resultate. Siehe auch Intern. Journal of Quantum Chemistry **2**, 187 (1968).
13. Löwdin, P. O.: Physic. Rev. **97**, 1474, 1490, 1509 (1955).

Dr. M. Jungen
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
der Universität Göttingen
3400 Göttingen, Bürgerstraße 50 a