

Ein neuer Atomfunktionenansatz für quantenchemische Rechnungen

Von H. PREUSS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 10a, 267—269 [1955]; eingegangen am 16. Februar 1955)

Es wird ein einfacher, nur aus Exponentialfunktionen bestehender nichtknotenloser Näherungsansatz für die Radialanteile der Atomfunktionen der L-Schale vorgeschlagen, der bei Anwendung auf Mehrzentrenprobleme der Quantenchemie Erleichterungen in der Berechnung der auftretenden Wechselwirkungsintegrale bietet und auch auf Funktionen höherer Schalen erweitert werden kann. Die Ansätze haben für jede Schale den gleichen analytischen Aufbau und gestatten bei Variationsverfahren mehrere Parameter zu variieren. Eine Anwendung dieses Funktionstyps auf das Wasserstoffatom ergab praktisch den genauen Wert des L-Zustandes. Auf die Bedeutung dieser Ansätze im Rahmen des kombinierten Näherungsverfahrens wird hingewiesen.

Neben den aus mühsamen numerischen Methoden von Hartree und Fock¹ erhaltenen Atomfunktionen sind eine Reihe analytischer Darstellungen bekannt, die im Prinzip für die Berechnung chemischer Bindungsprobleme herangezogen werden könnten. Die Auswahl für eine Verwendung wird im allgemeinen durch den Wunsch eines möglichst geringen mathematischen Aufwandes getroffen, der noch mit dem physikalischen Sachverhalt einigermaßen verträglich sein muß. Wohl hauptsächlich aus diesem Grunde haben die Slater-Funktionen²

$$\varphi(1s) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r}, \quad \varphi(2s) = \sqrt{\frac{\beta^5}{3\pi}} r e^{-\beta r}, \quad (1)$$

$$\varphi(2p)^* = \sqrt{\frac{\gamma^5}{\pi}} r e^{-\gamma r} \begin{cases} \cos \vartheta \\ \sin \vartheta \cos \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi \end{cases}$$

überall bei quantenchemischen Rechnungen Anwendung gefunden, obwohl bei kugelsymmetrischem Potential, was fast immer vorliegt, je nach Zustand des Atoms eine bestimmte Anzahl von Nullstellen für den Radialanteil der Atomfunktionen zu fordern gewesen wäre.

Bei Rechnungen an Atomen dagegen, wo der rechnerische Aufwand wegen des vorliegenden Einzentrenproblems von vornherein geringer ist, kann die analytische Bildung der Funktionsansätze mit größerer Sorgfalt durchgeführt werden. So wurden Eigenfunktionen angesetzt, die normiert und aufeinander orthogonal sind, wie sie

Morse, Young und Haurwitz³ verwendet haben:

$$\varphi(1s) = \sqrt{\frac{(a\mu)^3}{\pi}} e^{-a\mu r},$$

$$\varphi(2s) = \sqrt{\frac{\mu^5}{3\pi N}} \left(r e^{-\mu r} - \frac{3A}{\mu} e^{-\mu b r} \right)$$

$$\left(A = \frac{(a+b)^3}{(1+a)^4}, \quad N = 1 - \frac{48A}{(1+b)^4} + \frac{3A^2}{b^3} \right),$$

$$\varphi(2p) = \sqrt{\frac{(\mu c)^5}{2\pi}} r e^{-\mu c r} \begin{cases} \sqrt{2} \cos \vartheta \\ \sin \vartheta e^{i\varphi} \\ \sin \vartheta e^{-i\varphi} \end{cases} \quad (2)$$

Diese Funktionen weichen nur wenig von den Lösungen der Fock'schen Gleichung ab, dürften aber für die Anwendung auf Mehrzentrensysteme etwas zu kompliziert sein.

Einfachere wasserstoffähnliche Funktionen sind von Fock und Petrashen⁴ angewendet worden:

$$\varphi(1s) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r},$$

$$\varphi(2s) = \sqrt{\frac{6\beta^5}{\alpha^2 + \beta^2 - \alpha\beta}} \left(1 - \frac{1}{3}(\alpha + \beta)r \right) e^{-\beta r}, \quad (3)$$

$$\varphi(2p) = \sqrt{\frac{\gamma^5}{\pi}} r e^{-\gamma r} \begin{cases} \cos \vartheta \\ \sin \vartheta \cos \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi \end{cases}$$

Funktionen dieser Form sind zur Berechnung der Integrale der Quantenchemie verwendet worden⁵ und können, ebenso wie (2), als Linearkombination von Slater-Funktionen aufgefaßt werden.

Zusammenfassend sind an die für Mehrzentrenprobleme zu konstruierenden Atomfunktionen φ

¹ D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. 24, 89, 111 [1928]. — V. Fock, Z. Phys. 61, 126 [1930]; 62, 795 [1930]; 75, 622 [1932]; 81, 195 [1933].

² J. C. Slater, Phys. Rev. 36, 57 [1930].

* Obwohl das Zeichen φ hier in doppelter Bedeutung benutzt wird, erscheint wohl eine Verwechslung ausgeschlossen.

³ P. M. Morse, L. A. Young u. E. S. Haurwitz, Phys. Rev. 48, 948 [1935].

⁴ V. Fock u. M. Petrashen, Phys. Z. Sowjetunion 6, 369 [1934]; 8, 359 [1935].

⁵ H. J. Kopineck, Z. Naturforschg. 7a, 785 [1952].



und die damit auftretenden Integrale folgende Forderungen zu stellen:

1. Verwendung möglichst weniger Funktionstypen zur analytischen Darstellung von q .

2. Genügend viele Parameter im Funktionsansatz, die eine ausreichende Elastizität von q für Variationsverfahren gewährleisten und die Form der Hartree-Fock-Funktionen im wesentlichen einschließen.

3. Einfache Form der damit zu bildenden Mehrzentren-Wechselwirkungsintegrale.

4. Möglichst geringer Aufwand von Hilfsfunktionen zur Berechnung der Wechselwirkungsintegrale.

Alle diese Forderungen werden kaum gleichzeitig erfüllt werden können. Es wird sich zeigen, daß der hier vorgeschlagene Atomfunktionsansatz den Forderungen 1, 2 und 4 mehr, als es bisher möglich war, entgegen kommt.

Auf die Menge der erforderlichen Hilfsfunktionen bei der Berechnung der Integrale mit Slater-Funktionen muß noch kurz eingegangen werden, da dies eng mit den verwendeten Funktionsansätzen zusammenhängt. Das Problem der Hilfsfunktionen tritt besonders bei den Wechselwirkungsintegralen auf, die mit dem $1/r_{12}$ -Term des Hamilton-Operators gebildet sind. Man geht im allgemeinen so vor, daß $1/r_{12}$ in eine Reihe von Kugelfunktionen $P_\tau^\nu(x)$, $Q_\tau^\nu(x)$ entwickelt wird und damit nach Einführen von elliptischen Koordinaten (Zentren mit a und b , ihr Abstand mit R bezeichnet):

$$\begin{aligned} r_a &= \frac{R}{2} (\mu + \nu), \quad r_a \cos \vartheta_a = \frac{R}{2} (1 + \mu\nu), \quad -1 \leq \mu \leq \infty \\ &\quad -1 \leq \nu \leq +1 \\ r_b &= \frac{R}{2} (\mu - \nu), \quad r_b \cos \vartheta_b = \frac{R}{2} (1 - \mu\nu), \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi \\ (q \text{ um } R), \quad r_a \sin \vartheta_a \frac{\sin \varphi_a}{\cos \varphi_a} &= r_b \sin \vartheta_b \frac{\sin \varphi_b}{\cos \varphi_b} \\ &= \frac{R}{2} [(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{1/2} \frac{\sin \varphi}{\cos \varphi}, \quad (4) \end{aligned}$$

Volumenelement $d\tau = (R/2)^3 (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi$,

u. a. die Hilfsintegrale

$$\begin{aligned} H_\tau^\nu(m\alpha \cdot n\beta) &= \int_1^\infty \int_1^\infty Q_\tau^\nu(\mu_1) P_\tau^\nu(\mu_2) e^{-(\alpha\mu_1 + \beta\mu_2)} \\ &\quad \cdot [(\mu_1^2 - 1)(\mu_2^2 - 1)]^{1/2} \mu_1^m \mu_2^n d\mu_1 d\mu_2 \quad (5) \end{aligned}$$

⁶ Bezüglich Einzelheiten der Integralberechnung sei z. B. verwiesen auf: H. J. Kopineck, Z. Naturforsch. 5a, 430 [1950]; K. Ruedenberg, J. Chem.

auftreten⁶, die für Slater-Funktionen der K- und L-Schale für $\nu = 0; 2$ und $0 \leq m, n \leq 4$ erforderlich sind und zur Zeit nur für $\alpha = \beta$, und in kleineren Bereichen von m, n, ν und τ für $\alpha \neq \beta$, vorliegen. Die auftretenden Reihenentwicklungen laufen in τ ; die Genauigkeit reicht im allgemeinen aus, wenn bis $\tau = 4$ aufsummiert wird, wenn die Reihe nicht vorher abbricht. Der Bereich von m und n wird, wie aus (4) zu ersehen ist, durch die r -Potenzen in den Slater-Funktionen vorgegeben und vergrößert sich beim Übergang zu höheren Schalen.

Um also die Menge der H_τ^ν zu beschränken, wäre die Verwendung von reinen Exponentialfunktionen im Radialanteil der Atomfunktionen günstig und kann in der folgenden normierten Form vorgeschlagen werden:

$$\begin{aligned} q(1s) &= \sqrt{\frac{\alpha_1^3}{\pi}} e^{-\alpha_1 r}, \\ q(2s) &= \left[1/\pi \left(\frac{1}{\alpha_2^3} + \frac{2\gamma_2}{(\alpha_2 + \beta_2)^3} + \frac{\gamma_2^2}{\beta_2^3} \right) \right]^{1/2} \\ &\quad \cdot (e^{-\alpha_2 r} - \gamma_2 e^{-\beta_2 r}), \\ q(2p) &= \left[3/2\pi \left(\frac{1}{\alpha_3^3} - \frac{2}{(\alpha_3 + \beta_3)^3} + \frac{1}{\beta_3^3} \right) \right]^{1/2} \\ &\quad \cdot (e^{-\alpha_3 r} - e^{-\beta_3 r}) \left\{ \frac{\sqrt{2} \cos \vartheta}{\sin \vartheta \cos \varphi}, \right. \quad (6) \\ &\quad \left. \frac{\sqrt{2} \sin \vartheta}{\sin \vartheta \sin \varphi} \right\} \end{aligned}$$

wobei sich γ_2 wegen der Orthogonalität von $q(1s)$ auf $q(2s)$ zu

$$\gamma_2 = \left(\frac{\alpha_1 + \beta_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \right)^3$$

ergibt. Die p-Funktion verschwindet, wie zu fordern, linear für $r \rightarrow 0$.

Diese Funktionstypen verlangen die Hilfsintegrale H_τ^ν nur für $0 \leq m, n \leq 2$ und reduzieren ihre Menge somit fast auf die Hälfte, sie besitzen weiterhin eine analytisch gleiche Darstellung der Radialanteile, da diese als

$$e^{-\alpha r} + \gamma e^{-\beta r} \quad (7)$$

geschrieben werden kann, wobei für die 1s-Funktion $\gamma = 0$ und für den 2p-Zustand $\gamma = -1, 0$ ist. Dies bietet in vielen Rechnungen eine große Erleichterung, da z. B. die Formel für die Energie allgemein hingeschrieben werden kann und diese für die verschiedenen Zustände des Atoms oder Moleküls nur im Parameter γ geändert zu werden braucht — ein Vorteil, der besonders bei elektronischen Rechnungen sehr groß ist.

Dies zeigt sich beispielsweise schon darin, wenn wir die Ansätze (6) mittels des Ritzschen Verfahrens am Wasserstoffatom prüfen wollen. Hier ergibt sich mit (7) die Energie zu

$$E = \frac{Z_0 + Z_1 \gamma + Z_2 \gamma^2}{1 + N_1 \gamma + N_2 \gamma^2} \quad (8)$$

mit

$$Z_0 = \frac{\alpha^2}{2} - \alpha + l(l+1)\alpha^2,$$

$$Z_1 = \left(\frac{\alpha}{\alpha+\beta}\right)^3 \left\{ \alpha\beta - \alpha - \beta + 2(l+1)l \left(\frac{\alpha+\beta}{2}\right)^2 \right\},$$

$$Z_2 = \frac{\alpha^3}{\beta^3} \left\{ \frac{\beta^2}{2} - \beta + l(l+1)\beta^2 \right\},$$

$$N_1 = 2 \left(\frac{\alpha}{\alpha+\beta}\right)^3, \quad N_2 = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^3,$$

und schon die Wahl von γ liefert die einzelnen Ausdrücke für die verschiedenen Zustände. Während die 1s-Funktion für $\alpha_1 = 1$ in die strenge 1s-Funktion des Wasserstoffs übergeht, ergaben die 2s- und 2p-Funktionen von (6) im Minimum der Energie den nächstangeregten Term des Atoms auf weniger als 0,02% genau.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Ansätze (6) die Wasserstoff-Funktionen der L-Schale sehr gut annähern und somit auch die 2p-Slater-Funktion für $\beta = 0,5$ in (1) (2p-Wasserstoff-Funktion) einschließen. Man wird auf Grund dieser Ergebnisse erwarten können, daß allgemein eine Näherung der Form

$$e^{-\alpha r} - e^{-\beta r} \cong r e^{-\omega r} \quad (9)$$

ausreichend genau möglich sein wird, so daß auch die wirklichen Zustände mit knotenlosem Radialanteil in der Slaterschen Darstellung mit erfaßt werden.

Für die Funktionen der M-Schale wäre daran zu denken, in entsprechender Weise die Radialanteile durch

$$\varphi = e^{-\alpha r} + \gamma e^{-\beta r} + \varepsilon e^{-\delta r} \quad (10)$$

anzunähern, wobei einige Parameter so zu bestimmen wären, daß die Orthogonalität von φ (3s) auf φ (2s) und φ (1s) erfüllt ist und φ (3p) und φ (2d) mit der geforderten r -Potenz für $r \rightarrow 0$ verschwinden.

Liegt analytisch kein reines Coulomb-Potential als Rumpfpotential vor, wie dies im kombinierten Näherungsverfahren⁷ der Fall ist, so wird man auch für den Grundzustand einen Ansatz der Form (7) mit $\gamma \neq 0$ verwenden. Durchgeführte Rechnungen zeigten, daß mit Ansätzen der hier diskutierten Art die Ergebnisse des kombinierten Näherungsverfahrens gegenüber der Verwendung von Slater-Funktionen verbessert werden können.

In einer späteren Arbeit soll auf diese Möglichkeiten und die damit zusammenhängenden Fragen ausführlicher eingegangen werden.

⁷ H. Hellmann, Acta Physicochem. URSS **1**, 913 [1935].