

# Das SCF-LCGO-MO-Verfahren

## I. Die Methode

Von H. PREUSS

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München

(Z. Naturforsch. **19 a**, 1335–1338 [1964]; eingegangen am 28. Juli 1964)

Es wird eine neue Modifikation des bekannten Roothaan–Hall-Verfahrens unter Verwendung von reinen Gauss-Funktionen angegeben, welche eine Reihe von Vorteilen gegenüber den anderen Fassungen dieser Methode aufweist. Im Teil I sollen vorerst die methodischen Fragen behandelt werden.

Die erste brauchbare Form der HARTREE–FOCK-Gleichungen ([SCF-(HF)-Gleichungen]) für Moleküle haben 1951 Roothaan<sup>1</sup> und Hall<sup>2</sup> vorgeschlagen. Dabei wurden die in den Gleichungen vorkommenden Einteilchenfunktionen, die bei Molekülen Molekülfunktionen (MO) sind, als Linearkombinationen von Einteilchen-Atomfunktionen (AO) angesetzt und die damit auftretenden Koeffizienten im Rahmen eines Variationsverfahrens bestimmt.

Dieses SCF-LCAO-MO-Verfahren ist seither auf zahlreiche Moleküle angewendet worden (hauptsächlich zweiatomige Systeme) und hat in vielen Fällen eine Reihe von nützlichen Informationen geliefert, obwohl die erhaltenen Energiewerte naturgemäß schlechter als die nach HARTREE–FOCK sein müssen, weil nur ein sehr beschränkter Satz von AO's Verwendung finden kann. Größere Zusammenfassungen über die bisherigen Anwendungen des Verfahrens sind zum Beispiel im Bericht über die Konferenz in Boulder<sup>3</sup> zu finden sowie in einem Bericht von Kotani und Mitarb.<sup>4</sup>

### 1. Die allgemeinste Form des SCF-Verfahrens mit Linearkombinationen

Ausgehend von der Darstellung der Wellenfunktion  $\Psi$  in Form einer Determinante

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\Phi_1 \dots \Phi_n|, \quad (1)$$

wobei  $n$  Elektronen vorliegen sollen und die  $\Phi_j$  Einteilchen-Molekül-Spinfunktionen (MSO-Funktionen)

sind

$$\Phi_j = \varphi_j \begin{Bmatrix} \alpha \\ \beta \end{Bmatrix}, \quad (1a)$$

werden die  $\varphi_j$  als Linearkombinationen von Funktionen  $\chi_p$  angesetzt

$$\varphi_j = \sum_{p=1}^T C_{pj} \chi_p. \quad (2)$$

Die Minimierung der Gesamtenergie (Elektronenenergie)

$$E = \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\tau \quad (3)$$

in den  $C_p$  führt zu einem Säkulargleichungssystem

$$\sum_{p=1}^T C_{pi} (F_{pq} - \varepsilon_i \delta_{pq}) = 0; \quad (q, i = 1, \dots, T), \quad (4)$$

dessen Matrixelemente sich wie folgt ergeben:

$$\begin{aligned} S_{pq} &= [p q], \\ F_{pq} &= -\frac{1}{2} [\Delta | p q] - \sum_{\mu=1}^N Z_{\mu} [\mu^{-1} | p q] \\ &\quad + \sum_{s=1}^T \sum_{r=1}^T P_{rs} \{ [q p | s r] - \frac{1}{2} [q r | s p] \}. \end{aligned} \quad (5)$$

Dabei ist angenommen worden, daß (in at. E.)

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{\lambda=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\lambda}}{r_{\lambda i}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}, \quad (6)$$

und daß in (1) ein Ansatz für „abgeschlossene Schalen“ vorliegt, der einem Singulettzustand entspricht.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\Phi_1 \bar{\Phi}_1 \Phi_2 \bar{\Phi}_2 \dots \Phi_{n/2} \bar{\Phi}_{n/2}|, \quad (1a)$$

wobei  $\Phi = \varphi \alpha$ ;  $\bar{\Phi} = \varphi \beta$ ; ( $\alpha, \beta$  Spinfunktionen). (1b)

<sup>1</sup> C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 [1951].

<sup>2</sup> G. G. Hall, Proc. Roy. Soc., Lond. A **205**, 541 [1951].

<sup>3</sup> Rev. Mod. Phys. **32** [1960], Papers from the conference on molecular quantum mechanics, held at University of Colorado, Boulder, June 21–27, 1959.

<sup>4</sup> M. Kotani, K. Ohno u. K. Kayama, Handbuch der Physik, Band 37/2 (1961).



$N$  ist die Anzahl der Zentren mit den Kernladungen  $Z_\mu$  ( $\mu = 1, \dots, N$ ). Für nichtabgeschlossene Schalen liegen zur Zeit noch keine Standardmethoden vor<sup>4</sup>.

Die Ausdrücke in (5) bedeuten im einzelnen

$$[p q] = \int \chi_p^* \chi_q d\tau, \quad (7 a)$$

$$[\Delta | p q] = \int \chi_p^* \Delta \chi_q d\tau, \quad (7 b)$$

$$[\mu^{-1} | p q] \equiv \int \chi_p^* (1) \frac{1}{r_{\mu 1}} \chi_q (1) d\tau_1, \quad (7 c)$$

$$[p q | r s] = \int \chi_p^* (1) \chi_q (1) \frac{1}{r_{12}} \chi_r^* (2) \chi_s (2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (7 d)$$

und 
$$P_{sr} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} C_{sj} C_{rj}. \quad (8)$$

Die  $P_{sr}$  stellen die Elemente der sogenannten Bindungs-Ladungsordnung-Matrix dar, von der in der Populationsanalyse<sup>5</sup> ausgegangen wird.

Die Lösung von (4) geschieht iterativ, indem von einem bestimmten Satz (Anfangssatz) der  $C_{pi}$  ( $P_{sr}$ ) ausgegangen wird, mit dem (4) gelöst wird. Die so erhaltenen neuen  $C_{pi}$  ( $P_{sr}$ ) werden danach wieder in  $F_{pq}$  hineingeschrieben und so weiter, bis das Verfahren („ROOTHAAN-procedure“) eine ausreichende Konvergenz zeigt. Die Gesamtelektronenenergie ergibt sich in der Form

$$E = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{p=1}^T \sum_{q=1}^T P_{pq} [p | H | q], \quad (9)$$

wobei

$$[p | H | q] = \int \chi_p (1) \left\{ -\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{r_{k1}} \right\} \chi_q (1) d\tau_1. \quad (9 a)$$

Die  $\varepsilon_i$  sind die sogenannten Einteilchen-Energien (orbital energies). Um die Gesamtenergie  $\mathcal{E}$  des Systems zu erhalten, muß noch die Kernabstoßungsenergie zu  $E$  addiert werden.

$$\mathcal{E} = E + \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{\mu=k+1}^N \frac{Z_k Z_\mu}{R_{k\mu}}. \quad (10)$$

Das Verfahren erlaubt nach Verändern der Kernabstände  $R_{k\mu}$  näherungsweise die Energiehyperfläche des Singulettzustandes zu bestimmen. Das bei den HF-Gleichungen gültige KOOPMANSSCHE Theorem

$$-\varepsilon_i = \mathcal{E}_{\text{ion}} - \mathcal{E}_0 \quad (\mathcal{E}_0 = \text{Grundzustand}) \quad (11)$$

<sup>5</sup> R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 [1958].

<sup>6</sup> J. C. SLATER, Phys. Rev. **36**, 57 [1930].

<sup>7</sup> M. KOTANI, A. AMEMIYA, E. ISHIGURO u. T. KIMURA, Table of Molecular Integrals, Maruzen, Tokyo 1955.

kann hier ebenfalls verwendet werden und liefert für  $\varepsilon_i$  eine Approximation für die Ionisationsenergie, wenn ein Elektron aus dem Zustand  $\Phi_i$  entfernt wird.

Mit  $\Psi$ , wenn die „besten“  $\Phi$  verwendet werden, können dann schließlich die gewünschten Erwartungswerte und Übergangselemente berechnet werden, wobei für die letzteren von den Zuständen  $\varphi_j$  mit  $j > n/2$  Gebrauch gemacht werden muß, mit denen die Determinanten der angeregten Zustände aufgeschrieben werden. In diesem Falle muß ein Verfahren mit  $T > n/2$  zugrunde liegen. Hier liegt auch ein Ausgangspunkt des Verfahrens der Konfigurationen-Wechselwirkung (CI-Verfahren). Mit Hilfe der sogenannten „virtuellen“ Zustände  $\varphi_j$  ( $j > n/2$ ) aus (4) läßt sich zeigen, daß gilt

$${}^3\mathcal{E}_1^{(kl)} - \mathcal{E}_0 = \varepsilon_l - \varepsilon_k - [k k | l l] \quad (12)$$

sowie 
$${}^1\mathcal{E}_1^{(kl)} = {}^3\mathcal{E}_1^{(kl)} + 2[k l | k l], \quad (13)$$

wenn die Energien  ${}^3\mathcal{E}_1^{(kl)}$  und  ${}^1\mathcal{E}_1^{(kl)}$  den Darstellungen des Triplett- und Singulett-Zustandes (Einfachanregungen)

$${}^3\Psi_1^{(kl)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \Phi_k \bar{\Phi}_l \dots \Phi_{n/2} \bar{\Phi}_{n/2}| + |\Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \Phi_k \bar{\Phi}_l \dots \Phi_{n/2} \bar{\Phi}_{n/2}| \} \quad (14 a)$$

und

$${}^1\Psi_1^{(kl)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \Phi_k \bar{\Phi}_l \dots \Phi_{n/2} \bar{\Phi}_{n/2}| - |\Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \Phi_k \bar{\Phi}_l \dots \Phi_{n/2} \bar{\Phi}_{n/2}| \} \quad (14 b)$$

zugeordnet sind, indem  $\Phi_k$  durch den „virtuellen“ Zustand  $\Phi_l$  ersetzt wurde.

## 2. Die Wahl der $\chi$ -Funktionen

Eine Hauptschwierigkeit des Verfahrens sind die große Anzahl der zu berechnenden Integrale. Die im SCF-LCAO-MO-Verfahren verwendeten  $\chi$ -Funktionen vom SLATER-Typ (unnormiert)<sup>6</sup>

$$\chi = r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (15)$$

führen auf umständliche Integrationsprobleme, wobei zur Zeit die in (5) auftretenden Drei- und Vierzentren-Integrale nicht mit der gewünschten Genauigkeit berechnet werden können. Aber auch schon die Zweizentrenintegrale erfordern einen beträchtlichen Aufwand<sup>7-9</sup>. Oft sind daher Abschätzungen verwen-

<sup>8</sup> J. MÜLLER, J. M. GERHAUSER u. F. A. MATSEN, Quantum Chemistry Integrals and Tables, University Press, Austin, Texas 1958.

<sup>9</sup> H. PREUSS, Integraltafeln zur Quantenchemie, Band I–IV, Springer-Verlag, Berlin 1956–1961.

det worden, die die Ergebnisse sehr unsicher machen<sup>4</sup>. Zum anderen ist zu bedenken, daß dadurch nur eine sehr beschränkte Anzahl von Atomfunktionen berücksichtigt werden können, so daß die MO-Funktionen nicht ausreichend genau erhalten werden. Die mit (15) erhaltenen Koeffizienten  $C_{pi}$  zeigen einen Zusammenhang zur primitiven MO-LCAO-Darstellung.

Boys<sup>10</sup> wies 1950 als erster darauf hin, daß die Integrationen vereinfacht werden können, wenn an Stelle von (15) GAUSS-Funktionen verwendet werden, die die folgende Gestalt haben (unnormiert)

$$\chi = x^n y^l z^m \exp\{-\alpha(r-r_i)^2\}, \quad (16)$$

wobei die Kartesischen Koordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  von einem festen Koordinatenursprung aus rechnen, während der Vektor  $r_i$  das jeweilige Zentrum angibt.

Seit dieser Zeit sind zahlreiche Rechnungen mit diesen Funktionen im Rahmen der HF-Gleichungen durchgeführt worden<sup>11</sup>, wobei auch an Stelle von  $x$ ,  $y$  und  $z$  in (16) mit  $x-x_i$ ,  $y-y_i$  und  $z-z_i$  gerechnet wurde, was die Rechnungen zuweilen ein wenig vereinfachen kann. Der Zusammenhang zu den 1s-, 2s- oder zum Beispiel 2p<sub>z</sub>-Funktionen war durch

$$\begin{aligned} 1s &\rightarrow \exp\{-\alpha_1 r^2\}, \\ 2s &\rightarrow \exp\{-\alpha_2 r^2\} - c \exp\{-\alpha_2' r^2\}, \\ 2p_z &\rightarrow z \exp\{-\alpha_3 r^2\} \end{aligned} \quad (17)$$

hergestellt.

Die Ergebnisse entsprechen bezüglich der Genauigkeit in vielen Fällen den Rechnungen mit SLATER-Funktionen; zuweilen kommen aber auch wesentliche Abweichungen vor. Im großen und ganzen erwiesen sich Funktionen vom Typ (16) für Rechnungen im SCF-Verfahren als sehr brauchbar. Obwohl die Integrationen jetzt einfacher sind als bei Verwendung von (15), so bleiben immer noch eine Reihe von Schwierigkeiten übrig, die besonders von den Potenzen  $n$ ,  $l$  und  $m$  in (16) herrühren, die zu langen Rekursionsformeln führen.

### 3. Die „reinen“ Gauß-Funktionen

Aus den oben genannten Gründen wurden 1956 das erste Mal Funktionen vom einfachen Typ

$$\chi_p = \left(\frac{2\eta_p}{\pi}\right)^{3/4} \exp\{-\eta_p(r-r_p)^2\} \quad (18)$$

diskutiert<sup>12</sup>. Dabei wurde angenommen, daß die Aufpunkte  $r_p$  der Funktionen nicht mehr in den Zentren zu liegen brauchen, sondern daß diese Funktionen irgendwo im Raum liegen können, wobei neben  $\eta_p$  auch der Vektor  $r_p$  als Variationsparameter Verwendung finden kann. Auf diese Weise stellt (18) ein vollständiges Funktionssystem dar<sup>10</sup>. Entsprechend (17) ist jetzt zu schreiben

$$\begin{aligned} 1s &\rightarrow \exp\{-\eta_1 r^2\}, \\ 2s &\rightarrow \exp\{-\eta_2 r^2\} - c \exp\{-\eta_2' r^2\}, \\ 2p_z &\rightarrow \exp\{-\eta_3 r_a^2\} - \exp\{-\eta_3 r_b^2\}, \end{aligned} \quad (19)$$

wobei die beiden Punkte a und b so auf der  $z$ -Achse liegen, daß die Lage des Atomkerns die Strecke  $a-b$  halbiert. Gegebenenfalls sind weitere GAUSS-Funktionen zu addieren, die wieder zum richtigen Symmetrieverhalten der Gesamtfunktionen führen müssen. Testrechnungen zeigten, daß auch mit diesen Funktionen, deren Integrale keinerlei Schwierigkeiten machen, die 1s-, 2s- und 2p-Funktionen gut angenähert werden können<sup>12,13</sup>, obwohl die 2p-GAUSS-Funktionen nicht das vollständige Verhalten der 2p-Atomfunktionen zeigen. Dabei ist freilich zu bedenken, daß im Molekül, wo keine Zentralkräfte mehr auf die Elektronen einwirken, auch die Verwendung von Atom-Einelektronenfunktionen nur eine Näherung darstellt<sup>14</sup>.

Wir wollen ein SCF-Verfahren, welches mit einer Linearkombination von solchen „reinen“ GAUSS-Funktionen (GAUSS-Orbitale, GO) arbeitet, als SCF-LCGO-MO-Verfahren bezeichnen. Im Unterschied zu den bisherigen Verfahren, bei denen wegen den Integrationen keine Bewegung der Funktionen im Raum möglich ist, kann hier die Elektronendichte gerade dadurch approximiert werden, indem die Funktionen nach (18) an die Stelle maximaler Dichte „hinwandern“. Diese Vorstellung hat zum Begriff der GAUSS-Funktionenkonstellation<sup>15</sup> geführt, die jeweils einer Darstellung nach (1) eine bestimmte Anzahl von reinen GAUSS-Funktionen (mit ihren Lagen im Raum und ihren Halbwertsbreiten  $\sim \eta$ ) zuordnet<sup>16</sup>. Auf die in diesem Zusammenhang mög-

<sup>10</sup> S. F. BOYS, Proc. Roy Soc., Lond. A **200**, 542 [1950].

<sup>11</sup> Es sollen hier nur einige angegeben werden: C. M. REEVES, J. Chem. Phys. **39**, 1 [1963]; C. M. REEVES u. M. C. HARRISON, J. Chem. Phys. **39**, 11 [1963]; M. C. HARRISON, Quart. Progr. Rep., Mass. Inst. Technol. **49** [1963], **50** [1963]; J. W. MOSKOWITZ u. M. C. HARRISON, *ibid.* **50**

[1963]; I. G. CSIZMADIA, M. C. HARRISON u. B. T. SUTCLIFF, *ibid.* **50** [1963].

<sup>12</sup> H. PREUSS, Z. Naturforsch. **11 a**, 823 [1956].

<sup>13</sup> Siehe Anm. <sup>9</sup>, Band IV.

<sup>14</sup> G. DIERCKSEN u. H. PREUSS, Theor. Chim. Acta **1**, 432 [1963].

<sup>15</sup> H. PREUSS, Mol. Phys. (im Druck).

<sup>16</sup> In (1) sind dann an Stelle der  $\Phi$  die  $\chi_p$  zu verwenden.

liche anschauliche Interpretation der erhaltenen Wahrscheinlichkeitsdichten der Elektronen um die Atomkerne soll hier nicht eingegangen werden (vgl. Anm.<sup>15</sup>). Es ist beabsichtigt, in weiteren Arbeiten ausführlicher darauf einzugehen, besonders auf die Bedeutung der  $P_{sr}$  nach (8), wenn Funktionen nach (18) verwendet werden. Vorerst soll nur festgestellt werden, daß  $P_{ss}$  ein Maß dafür ist, wie wahrscheinlich von allen  $n$  Elektronen, in ihrer Verteilung im Molekül, von der Funktion  $\chi_s$  nach (18) Gebrauch gemacht wird. Dies deckt sich mit der in der LCAO-Vorstellung gegebenen Interpretation der Ladungsordnung  $P_{ss}$ , wobei jetzt von Ladungsordnung im Punkt  $r_s$  bei vorgegebenem  $\eta_s$  gesprochen werden muß. Kleine  $\eta_s$  (bei großem  $P_{ss}$ ) weisen darauf hin, daß um  $r_s$  eine weitgehende gleichmäßige Ladungsverteilung der Elektronen vorliegt. Im umgekehrten Falle darf auf eine mehr lokalisierte Dichteverteilung geschlossen werden.

Die mit (18) nach (7) erhaltenen Integrale haben die Form<sup>10, 13</sup>

$$[p q] = (\eta_p \eta_q)^{-3/4} A_{pq}^{3/2} \cdot \exp\left\{-\frac{1}{2} A_{pq} (r_p - r_q)^2\right\} = S_{pq}, \quad (20 a)$$

$$[\Delta | p q] = A_{pq} \{A_{pq} (r_p - r_q)^2 - 3\} S_{pq}, \quad (20 b)$$

$$[\mu^{-1} | p q] = C_{pq} K(C_{pq} | r_\mu - r_{pq} |) S_{pq}, \quad (20 c)$$

$$[p q | r s] = B_{rs}^{pq} K(B_{rs}^{pq} | r_{pq} - r_{rs} |) S_{pq} S_{rs}, \quad (20 d)$$

$$\text{wobei} \quad K(u) = \frac{2}{u\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp\{-t^2\} dt \quad (21)$$

$$\text{und} \quad A_{pq} = 2 \eta_p \eta_q / (\eta_p + \eta_q); \quad C_{pq} = (\eta_p + \eta_q)^{1/2}; \\ B_{rs}^{pq} = \left[ \frac{(\eta_p + \eta_q)(\eta_r + \eta_s)}{\eta_p + \eta_q + \eta_r + \eta_s} \right]^{1/2}; \quad r_{pq} = \frac{\eta_p r_p + \eta_q r_q}{\eta_p + \eta_q}. \quad (22)$$

Das Integral  $K(u)$  kann durch eine einfache Funktion  $\tilde{K}(u)$  angenähert werden<sup>13</sup>. Die Genauigkeit beträgt

$$|K(u) - \tilde{K}(u)| < 4 \cdot 10^{-6} \quad (0 \leq u < \infty) \quad (23)$$

und sollte in der Regel ausreichen.

Da die Integrationen sehr einfach sind, ist zu hoffen, daß die Anzahl der Gauss-Funktionen größer gehalten werden kann. Auf diese Weise werden nicht nur einige Mängel dieser Funktionen kompensiert, sondern es besteht darüber hinaus die Hoffnung, näher an die HF-Energiewerte für Moleküle heranzukommen.

## Vibrational-Rotational Levels in Diatomic Molecules

By L. WOJTCZAK

Department of Theoretical Physics, University of Łódź  
Łódź, Poland

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1338—1341 [1964]; eingegangen am 7. Februar 1964)

In this paper we give an analytical formula for the energy eigenvalues of the vibrational-rotational terms of diatomic molecules on the basis of a new approximate potential function. Eigenfunctions of this problem are also discussed.

The vibrational-rotational levels of diatomic molecules are to be obtained from the radial SCHRÖDINGER equation, written in atomic units,

$$y'' + [- (\alpha r_e)^2 - 2 I_e V(x) - J(J+1)/x^2] y = 0, \quad (1)$$

in which  $x = r/r_e$ ,  $V(x)$  is the potential function and  $\alpha^2 = -2 M E_{vJ}$ . The parameter  $E_{vJ}$  denotes the energy of the vibrational ( $v$ ) and rotational ( $J$ ) levels. The other symbols have the well known significance. We here use the international notation customary in the theory of diatomic molecules.

For  $J=0$  the SCHRÖDINGER equation can be solved exactly for an approximate form of the function  $V(x)$  which well agrees with the experimental one. (TIETZ<sup>1</sup>, MORSE et al.<sup>2</sup>.)

It is the purpose of this work to give a simple potential function for which eq. (1) can be solved exactly in case of any  $J$ , provided the SUTHERLAND parameter  $\Delta$  is correct.

The suggested function  $V(x)$  allows to discuss the dependance of the eigenvalues of the vibrational-

<sup>1</sup> T. TIETZ, J. Chem. Phys. **38**, 3036 [1963].

<sup>2</sup> References are given in <sup>1</sup>.