

# Zur Interpretation der Darstellung abgeschlossener Schalen unter Verwendung der Gaußschen Integral-Transformation mit reinen Gauß-Funktionen

H. PREUSS

Institut für Theoretische Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 25 a, 160–161 [1970]; eingegangen am 28. November 1969)

Es wird gezeigt, daß die Verwendung reiner Gauß-Funktionen im Rahmen abgeschlossener Schalen durch eine Integral-Transformation in die Darstellung von Korrelationsfunktionen übergeführt werden kann.

Bekanntlich verstehen wir in der Quantenchemie unter der Verwendung reiner Gauß-Funktionen den Einsatz von normierten Funktionen vom Typ

$$\chi_p(\eta_p, \mathbf{r}, \mathbf{r}_p) = \left(\frac{2\pi}{\eta_p}\right)^{3/4} \exp\{-\eta_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)^2\} \quad (1)$$

zum Aufbau von Funktionenbasen, mit denen dann die wellenmechanischen Rechnungen durchgeführt werden. Dabei bedeutet  $\mathbf{r}_p$  den Vektor zum Aufpunkt der  $p$ -ten Gauß-Funktion, also

$$\mathbf{r}_p = \{x_p, y_p, z_p\} \quad (2)$$

sowie

$$\mathbf{r} = \{x, y, z\}. \quad (2a)$$

Betrachten wir vorerst zwei Elektronen, so ist die Darstellung der abgeschlossenen Schalen für die Gesamtwellenfunktion  $\psi$  in der folgenden Form gegeben:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \eta, \xi) = \chi(\eta, \mathbf{r}_1, \xi) \chi(\eta, \mathbf{r}_2, \xi) \cdot [\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)], \quad (3)$$

wobei die  $\alpha$  und  $\beta$  die beiden Spinfunktionen bedeuten. Es liegt also eine Gauß-Funktion nach (1) vor, die am Ort  $\xi$  „lokalisiert“ und von 2 Elektronen „besetzt“ ist. Ausführlicher geschrieben lautet (3)

$$\varphi = \left(\frac{2\pi}{\eta}\right)^{3/2} \exp\{-\eta[(\mathbf{r}_1 - \xi)^2 + (\mathbf{r}_2 - \xi)^2]\}, \quad (3a)$$

wenn

$$\psi = \varphi[\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)]. \quad (3b)$$

Durch eine einfache Umformung geht (3 a) über in

$$\varphi = \left(\frac{2\pi}{\eta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{\eta}{2}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2\right\} \cdot \exp\left\{-2\eta\left(\frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2} - \xi\right)^2\right\}, \quad (4)$$

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. PREUSS, Institut für Theoretische Physikalische Chemie, Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart, Relebergstr. 32.

so daß auf diese Weise der zwischenElektronische Abstand

$$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = r_{12} \quad (4a)$$

in  $\varphi$  eingeführt wird.

Gleichung (4) stellt nur eine Umschreibung von (3 a) dar. Betrachten wir aber im folgenden die Gaußsche Integral-Transformation<sup>1</sup>

$$G(\mathbf{r}) = \int \mathcal{G}(\mathbf{r}, \xi) f(\xi) d\xi, \quad (5)$$

bei der aus  $f(\xi)$  mit Hilfe des Kernes  $g(\mathbf{r}, \xi)$  die Funktion  $G(\mathbf{r})$  erhalten wird, wobei

$$\mathcal{G}(\mathbf{r}, \xi) = \exp\{-(\mathbf{r} - \xi)^2\}, \quad (6)$$

so sehen wir, daß  $\varphi$  als  $G(\mathbf{r}, \xi)$  aufgefaßt werden kann. Man darf dann (5) mit

$$\varphi \equiv \mathcal{G} \quad (7)$$

so interpretieren, als wäre das mit 2 Elektronen besetzte Gauß-Orbital (3 a) bezüglich der Gewichtsfunktionen  $f(\xi)$  über alle Orte  $\xi$  integriert worden. Auf diese Weise resultiert eine neue Wellenfunktion

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \eta) = \int \varphi(\eta, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \xi) f(\xi) d\xi, \quad (8)$$

die, als Funktional von  $f$ , allgemeiner und bezüglich der Schrödinger-Gleichung besser sein kann.

Wegen (4) zeigt sich aber, daß auf diese Weise eine Funktion  $\Phi(\mathbf{r})$  entsteht, die einen sogenannten Korrelationsfaktor enthält.

Mit anderen Worten, aus dem Produkt von Ein-elektronenfunktionen nach (3 a) ist mit Hilfe der Gaußschen Integral-Transformation eine Korrelationsfunktion geworden, die sich daher nicht mehr als ein einfaches Produkt von Ein-elektronenfunktion ergibt.

<sup>1</sup> H. PREUSS u. L. HOFACKER, Z. Naturforsch. 16 a, 513 [1961].



Ausführlicher geschrieben, haben wir somit

$$\Phi(\eta, r_1 r_2) = \left(\frac{2\pi}{\eta}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{\eta}{2} r_{12}^2\right\} \cdot \int \exp\{-2\eta[\frac{1}{2}(r_1+r_2)-\xi]^2\} f(\xi) d\xi, \quad (9)$$

wobei noch betont werden muß, daß das Integral eine Funktion von  $\frac{1}{2}(r_1+r_2)$  darstellt.

Die Darstellung der abgeschlossenen Schalen kann daher mit Hilfe der Gaußschen Integral-Transformation in Korrelationsfunktionen nach (9) übergeführt werden.

Die Funktion  $f(\xi)$  ist in der Regel frei. Damit aber  $\Phi$  normierbar ist, muß das Integral [nach (5)]

$$\int_{\xi'} \int_{\xi''} f(\xi') S(\xi, \xi') f(\xi) d\xi d\xi' \quad (10)$$

existieren, wobei

$$S(\xi, \xi') = \int G(r, \xi) G(r, \xi') dr. \quad (10 a)$$

Setzen wir dann (7) in (10 a) ein und betrachten zur Diskussion vereinfacht nur eine Koordinate  $x$ , so gilt

$$S(x, x') \approx e^{-\text{const}(x-x')^2}, \quad (11)$$

so daß (10) in

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-\text{const}(x-x')^2} f(x') dx dx' \quad (12)$$

übergeht. Nach Einführung der Transformation

$$x-x'=u, \quad x=v \quad (13)$$

und damit

$$du dv = dx dx' \quad (13 a)$$

erhalten wir für (12)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(v) e^{-\text{const} u^2} f(v-u) du dv \quad (14)$$

und sehen, daß  $f$  hinreichend stark für  $x \rightarrow \infty$  verschwinden muß, damit (11) existiert.

## Zur Interpretation der Elektronenverteilungen nach dem SCF-MO-P(LCGO)-Verfahren

H. PREUSS

Institut für Theoretische Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 25 a, 161—164 [1970]; eingegangen am 28. November 1969)

Nach einem kurzen Überblick über das SCF-MO-P(LCGO)-Verfahren werden die verschiedenen Möglichkeiten diskutiert, die sich aus einer Analyse der Elektronenverteilungen ergeben. In diesem Zusammenhang werden bestimmte graphische Darstellungen (Diagramme) angegeben.

### 1. Überblick

Die primitive Fassung<sup>1</sup> [P(LCGO)] des SCF-Verfahrens kann durch zwei Punkte charakterisiert werden.

1. Die Einelektronen-Molekülfunktion  $\Phi'$  wird durch eine Linearkombination von  $M$  reinen Gauß-Funktionen<sup>2</sup>  $\chi_p'$  dargestellt.

$$\Phi' = \sum_{p=1}^M c_p \chi_p', \quad (1)$$

wobei

$$\chi_p' = \left(\frac{2\pi}{\eta_p}\right)^{3/4} e^{-\eta_p(r-r_p)^2} = \chi_p'(\eta_p, r_p, r). \quad (2)$$

2. Bei einem  $n$ -Elektronensystem ist in

$$M = \frac{1}{2}n + n' \quad (3)$$

der Wert von  $n'$  klein gehalten.

*Der wesentlichste Punkt ist in der Kleinheit von  $n'$  zu sehen, denn für größere  $n'$  geht die Primitivfassung in die bekannte LCGO-Darstellung über. Dennoch führt der kleine Wert von  $n'$  zu neuen Aspekten.*

So geht im Rahmen der abgeschlossenen Schalen für  $n'=0$  das Verfahren in die FSGO-Methode<sup>3</sup> über, die mit dem KGO-Verfahren unter Verwendung einer Konstellation identisch ist<sup>4</sup>. In diesem Fall hat die Wellenfunktion  $\psi$  die Form

$$\psi = |\chi_1 \bar{\chi}_1 \chi_2 \bar{\chi}_2 \dots \chi_{n/2} \bar{\chi}_{n/2}|, \quad (4)$$

wenn

$$\left. \begin{matrix} \chi_p \\ \bar{\chi}_p \end{matrix} \right\} = \chi_p' \left\{ \begin{matrix} \alpha \\ \beta \end{matrix} \right. \quad (\alpha, \beta \text{ Spinfunktionen}) \quad (4 a)$$

und sie läßt sich nur dann angeben, wenn das Mole-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. PREUSS, Institut für Theoretische Physikalische Chemie, Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart, Relebergstr. 32.

<sup>1</sup> H. PREUSS, Intern. J. Chem. 2, 651 [1968].

<sup>2</sup> H. PREUSS, Z. Naturforsch. 11 a, 823 [1956].

<sup>3</sup> A. A. FROST, J. Am. Chem. Soc. 89, 3064 [1967] u. Fortsetzungen.

<sup>4</sup> H. PREUSS, Mol. Phys. 8, 157 [1964].