

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 ψ 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 α und β die beiden Spinfunktionen bedeuten. Es liegt also eine Gauß-Funktion nach (1) vor, die am Ort ξ „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 (3a) 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, Reisenbergstr. 32.

so daß auf diese Weise der zwischenelektronische Abstand

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

in φ eingeführt wird.

Gleichung (4) stellt nur eine Umschreibung von (3a) dar. Betrachten wir aber im folgenden die Gaußsche Integral-Transformation¹

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

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

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

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

$$\varphi \equiv G \quad (7)$$

so interpretieren, als wäre das mit 2 Elektronen besetzte Gauß-Orbital (3a) bezüglich der Gewichtsfunktionen $f(\xi)$ über alle Orte ξ 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 Einelektronenfunktionen nach (3a) ist mit Hilfe der Gaußschen Integral-Transformation eine Korrelationsfunktion geworden, die sich daher nicht mehr als ein einfaches Produkt von Einelektronenfunktion ergibt.

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



Ausführlicher geschrieben, haben wir somit

$$\Phi(\eta, \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) = \left(\frac{2\pi}{\eta} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{\eta}{2} r_{12}^2 \right\} \cdot \int \exp \left\{ -2\eta [\frac{1}{2} (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) - \mathbf{x}]^2 \right\} f(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (9)$$

wobei noch betont werden muß, daß das Integral eine Funktion von $\frac{1}{2} (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$ darstellt.

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

Die Funktion $f(\mathbf{x})$ ist in der Regel frei. Damit aber Φ normierbar ist, muß das Integral [nach (5)]

$$\int' \int' f(\mathbf{x}') S(\mathbf{x}, \mathbf{x}') f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \quad (10)$$

existieren, wobei

$$S(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \int_r G(\mathbf{r}, \mathbf{x}) G(\mathbf{r}, \mathbf{x}') d\mathbf{r}. \quad (10 \text{ a})$$

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

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

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 Fassung¹ [P(LCGO)] des SCF-Verfahrens kann durch zwei Punkte charakterisiert werden.

1. Die Einelektronen-Molekülfunktion Φ' wird durch eine Linearkombination von M reinen Gauß-Funktionen² χ_p' dargestellt.

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

wobei

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

2. Bei einem n -Elektronensystem ist in

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

der Wert von n' klein gehalten.

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

¹ H. PREUSS, Intern. J. Chem. **2**, 651 [1968].

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-Methode³ über, die mit dem KGO-Verfahren unter Verwendung einer Konstellation identisch ist⁴. In diesem Fall hat die Wellenfunktion ψ die Form

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

wenn

$$\begin{cases} \chi_p \\ \bar{\chi}_p \end{cases} = \chi_p' \begin{cases} \alpha & (\alpha, \beta \text{ Spinfunktionen}) \\ \beta \end{cases} \quad (4 \text{ a})$$

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

² H. PREUSS, Z. Naturforsch. **11 a**, 823 [1956].

³ A. A. FROST, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3064 [1967] u. Fortsetzungen.

⁴ H. PREUSS, Mol. Phys. **8**, 157 [1964].