

SCF-Rechnungen ohne vorgegebene Basis am Beispiel BH₃

HORST FRÜHBEIS und FRIEDRICH FRANZ SEELIG

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **25 a**, 816—822 [1970]; eingegangen am 24. März 1970)

Approximate solutions of the original Hartree-Fock-equation for the ground state of closed-shell molecules of arbitrary symmetry are attained by a combined numerical-analytical method. In a first step the one electron Schrödinger-equation for a conveniently guessed potential is solved by a numerical method described in previous papers. These MOs are approximated by linear combinations of basis functions of Gaussian type (GTF) in a variant of curve fitting varying all parameters of the GTFs. Principally they serve only to calculate the Coulomb and exchange potentials that are fed back into the conventional iterative procedure, but they can be used as an optimum basis set derived in an independent manner. Computations are made by a Fortran-IV program whose structure is briefly sketched. BH₃ is used as a test substance.

1. Problemstellung

Frühere Arbeiten^{1–4} in dieser Zeitschrift befaßten sich mit einer Methode zur numerischen Lösung der Einelektron-Schrödinger-Gleichung. Testrechnungen erfolgten stets für Einelektron-Probleme. In einer anderen Arbeit⁵ wurde der bei der numerischen Lösung der Schrödinger-Gleichung verwendete Produktansatz untersucht. HINSCH⁶ entwickelte hieraus ein Verfahren zur approximativen Lösung der Hartree-Fock-Gleichung (HF-Gleichung) für zylindersymmetrische (d. h. lineare) Moleküle. In der vorliegenden Arbeit wird dieses Verfahren auf die Berechnung von Molekülen *beliebiger* Symmetrie ausgedehnt.

Die approximative Lösung der HF-Gleichung wird heute in der Regel nach der von ROOTHAAN⁷ beschriebenen Methode durchgeführt. Die Genauigkeit der Rechnung hängt weitgehend von der Zahl und dem Typ der vorgegebenen Basisfunktionen ab. Das in dieser Arbeit beschriebene numerisch-analytische Verfahren ist dagegen unabhängig von einer vorgegebenen Basis, da die benötigte Basis von Gauß-Funktionen selbst erst während der SCF-Rechnung aufgesucht wird.

2. Methode

Die HF-Gleichungen für einen closed-shell-Grundzustand mit $2n$ Elektronen haben bekanntlich folgende Form⁸ (die Matrix ϵ sei bereits diagonal, die Funktionen $\{\Phi_i\}$ reell):

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. F. SEELIG,
D-7400 Tübingen, Köstlinstr. 6

¹ F. F. SEELIG, Z. Naturforsch. **20 a**, 416 [1965].

² F. F. SEELIG, Z. Naturforsch. **21 a**, 1356 [1966].

³ F. F. SEELIG, Z. Naturforsch. **21 a**, 1368 [1966].

⁴ F. F. SEELIG, Z. Naturforsch. **23 a**, 1301 [1968].

⁵ F. F. SEELIG, Int. J. Quantum Chem. **1**, 809 [1967].

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \Phi_i(\mathbf{x}_1) - \sum_{k=1}^m \frac{Z_k}{r_{1k}} \Phi_i(\mathbf{x}_1) \\
 & + \left[2 \sum_{j=1}^n \int \frac{\Phi_j^2(\mathbf{x}_2) d\tau_2}{r_{12}} \right] \Phi_i(\mathbf{x}_1) \\
 & - \sum_{j=1}^n \int \frac{\Phi_j(\mathbf{x}_2) \Phi_i(\mathbf{x}_2) d\tau_2}{r_{12}} \Phi_j(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{x}_1).
 \end{aligned} \tag{1}$$

Die Lösungen $\{\Phi_i(\mathbf{x})\}$ sind die Hartree-Fock-Molekülorbitale. Macht man folgende Zusammenfassung

$$h_1 = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{k=1}^m \frac{Z_k}{r_{1k}} \tag{2}$$

und folgende Umformung (Multiplikation von Zähler und Nenner des Austausch-Terms mit $\Phi_i(\mathbf{x}_1)$)

$$\begin{aligned}
 W_i(\mathbf{x}_1) &= 2 \sum_{j=1}^n \int \frac{\Phi_j^2(\mathbf{x}_2) d\tau_2}{r_{12}} \\
 &- \frac{1}{\Phi_i(\mathbf{x}_1)} \sum_{j=1}^n \Phi_j(\mathbf{x}_1) \int \frac{\Phi_i(\mathbf{x}_2) \Phi_j(\mathbf{x}_2) d\tau_2}{r_{12}},
 \end{aligned} \tag{3}$$

so kann man (1) folgendermaßen schreiben:

$$(h_1 + W_i(\mathbf{x}_1)) \Phi_i(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{x}_1). \tag{4}$$

h_1 ist der Hamilton-Operator eines Elektrons mit den Koordinaten \mathbf{x}_1 im Feld der Kerne, und $W_i(\mathbf{x}_1)$ ist das Elektronen-Wechselwirkungspotential des i -ten Orbitals. Die gesamte Elektronenergie E ist durch die Gleichung

$$E = \sum_{i=1}^n (H_i + \varepsilon_i) \tag{5}$$

⁶ E. HINSCH, Dissertation Marburg 1969.

⁷ C. C. J. ROOTHAAN, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 [1951].

⁸ Alle Größen werden in atomaren Einheiten [at. E.] angegeben. \mathbf{x} ist der Ortsvektor eines Elektrons. \mathbf{x}_k ist der Ort und Z_k ist die Ladung des k -ten Kerns. m ist die Anzahl der Kerne.

$r_{1k} = |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_k|$, $r_{12} = |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|$.



mit

$$H_i = \int \Phi_i(\mathbf{x}) h \Phi_i(\mathbf{x}) d\tau$$

gegeben.

In der vorliegenden Arbeit wird die SCF-Rechnung nach folgendem Schema durchgeführt: Im ersten Zyklus wird für die $\{W_i(\mathbf{x})\}$ ein Modellpotential eingesetzt. Dann werden die n Gleichungen (1) nach dem zitierten Verfahren numerisch gelöst (numerischer Teil des Verfahrens). Die Lösungen $\{\Phi_i(\mathbf{x})\}$ werden durch Gauß-Funktionen angenähert. Mit diesen Annäherungen werden die $\{W_i(\mathbf{x})\}$ analytisch berechnet (analytischer Teil des Verfahrens). Mit den so erhaltenen Elektronen-Wechselwirkungspotentialen werden die Gln. (1) erneut numerisch gelöst. Es erfolgt erneute Annäherung der $\{\Phi_i(\mathbf{x})\}$ und Lösung der Gln. (1) bis zur Selbstkonsistenz der Rechnung.

Das Modellpotential wird durch Superposition von Atompotentialen erhalten. Für die Atompotentiale können z. B. Approximationen nach STRAND und BONHAM⁹ benutzt werden. Die Annäherung der Molekülorbitale durch Gauß-Funktionen erfolgt nach einem stochastischen Verfahren, das in Abschnitt 3 behandelt wird.

Bei dem hier beschriebenen Verfahren wird also wegen der numerischen Rechnung nicht mit dem exakten Operator $h + W_i(\mathbf{x})$ gerechnet, und deshalb gilt für die nach diesem Verfahren berechneten Gesamtenergien E auch nicht streng die Relation

$$E \geqq E_{\text{HF, exakt}}.$$

Bei der numerischen Lösung der Schrödinger-Gleichung wird aus den in ^{2, 4, 5} angegebenen Gründen folgender Produktansatz für ein MO gemacht

$$\Phi_i(\mathbf{x}) = M(\mathbf{x}) F_i(\mathbf{x}), \quad (6)$$

wobei

$$M(\mathbf{x}) = e^{-\varrho(\mathbf{x})}, \quad (7)$$

$$\varrho(\mathbf{x}) = \left\{ A + \sum_{k=1}^m \left(\frac{1}{Z_k r_{ek}} \right)^n \right\}^{-1/n} \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (8)$$

Der Erwartungswert ε_i des Operators $h + W_i(\mathbf{x})$ aus Gl. (4) bezüglich der Testfunktion

$$\tilde{\Phi}_i(\mathbf{x}) = M(\mathbf{x}) \tilde{F}_i(\mathbf{x}) \quad (9)$$

lautet dann:

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}_i &= [\int M^2(\mathbf{x}) (\frac{1}{2} (\nabla \tilde{F}_i(\mathbf{x}))^2 + \tilde{V}(\mathbf{x}) \tilde{F}_i^2(\mathbf{x})) d\tau \quad (10) \\ &\quad + \int W_i(\mathbf{x}) \tilde{F}_i^2(\mathbf{x}) M^2(\mathbf{x}) d\tau] / \int M^2(\mathbf{x}) \tilde{F}_i^2(\mathbf{x}) d\tau \end{aligned}$$

⁹ T. G. STRAND u. R. A. BONHAM, J. Chem. Phys. **40**, 1686 [1964].

mit dem Pseudopotential $\tilde{V}(\mathbf{x})$

$$\tilde{V}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \nabla^2 \varrho(\mathbf{x}) - \frac{1}{2} (\nabla \varrho(\mathbf{x}))^2 - \sum_{k=1}^m \frac{Z_k}{r_{ek}}. \quad (11)$$

Die Funktionen $\{F_i(\mathbf{x})\}$ werden nach dem Variationsprinzip unter der Nebenbedingung

$$\int M^2(\mathbf{x}) F_i(\mathbf{x}) F_j(\mathbf{x}) d\tau = \delta_{ij} \quad (12)$$

als numerische Funktionen in einem vorgegebenen Punktraster bestimmt.

Eine Folge des Produktansatzes ist, wie in ⁵ nachgewiesen, daß die Funktion $M(\mathbf{x})$ die Spitzen der Molekülorbitale an den Kernorten übernimmt und die Funktionen $\{F_i\}$ dort relativ „glatt“ sind. Diese Eigenschaft der Funktionen $\{F_i\}$ hat sich als sehr vorteilhaft für die Annäherung dieser Funktionen durch Gauß-Funktionen herausgestellt.

Die in den Elektronen-Wechselwirkungspotentialen auftretenden Integrale vom Typ

$$P(\mathbf{x}_1) = \int \frac{f_1(\mathbf{x}_2) f_2(\mathbf{x}_2) d\tau_2}{r_{12}} \quad (13)$$

lassen sich analytisch lösen, wenn f_1 und f_2 Gauß-Funktionen sind¹¹. Werden die Molekülorbitale $\{\Phi_i(\mathbf{x})\}$ durch Gauß-Funktionen angenähert, so kann man die Potentiale $\{W_i(\mathbf{x})\}$ näherungsweise analytisch berechnen.

Einsetzen des Produktansatzes (6) in die Gl. (3) ergibt:

$$\begin{aligned} W_i(\mathbf{x}_1) &= 2 \sum_{j=1}^n \int \frac{M^2(\mathbf{x}_2) F_j^2(\mathbf{x}_2) d\tau_2}{r_{12}} \quad (14) \\ &\quad - \frac{1}{F_i(\mathbf{x}_1)} \sum_{j=1}^n F_j(\mathbf{x}_1) \int \frac{M^2(\mathbf{x}_2) F_j(\mathbf{x}_2) F_i(\mathbf{x}_2) d\tau_2}{r_{12}} \\ &= C(\mathbf{x}_1) + A_i(\mathbf{x}_1). \end{aligned}$$

Mit dem Coulomb-Potential $C(\mathbf{x})$ und dem Austauschpotential $A_i(\mathbf{x})$. Werden nun die Funktionen $M^2(\mathbf{x})$ und $\{F_i(\mathbf{x})\}$ durch Gauß-Funktionen approximiert

$$M^2(\mathbf{x}) \approx \sum_{j=1}^b \tilde{c}_j \tilde{G}_j(\mathbf{x}) \quad (15)$$

und

$$F_i(\mathbf{x}) \approx \sum_{j=1}^d c_{ij} G_j(\mathbf{x}), \quad (16)$$

so gewinnt man für das Coulomb- und das Austauschpotential folgende Ausdrücke:

¹⁰ In dieser Arbeit wurden die Parameter $A = 1$ und $n = 3$ verwendet. $r_{ek} = |\mathbf{x} - \mathbf{x}_k|$.

¹¹ S. A. Boys, Proc. Roy. Soc. London A **200**, 542 [1950].

$$C(\mathbf{x}_1) \approx 2 \sum_{i=1}^n \sum_{k,l=1}^d c_{ik} c_{il} \sum_{\mu=1}^b \bar{c}_{\mu} \cdot \int \frac{\bar{G}_{\mu}(\mathbf{x}_2) G_k(\mathbf{x}_2) G_l(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\tau_2. \quad (17)$$

Es sei

$$I_{kl}(\mathbf{x}_1) = \sum_{\mu=1}^b \bar{c}_{\mu} \int \frac{\bar{G}_{\mu}(\mathbf{x}_2) G_k(\mathbf{x}_2) G_l(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\tau_2.$$

Dann ist

$$C(\mathbf{x}_1) \approx 2 \sum_{i=1}^n \sum_{k,l=1}^d c_{ik} c_{il} I_{kl}(\mathbf{x}_1). \quad (18)$$

Analog dazu läßt sich auch das Austauschpotential für das i -te Orbital schreiben:

$$A_i(\mathbf{x}_1) \approx \frac{1}{F_i(\mathbf{x}_1)} \sum_{j=1}^n F_j(\mathbf{x}_1) \sum_{k,l=1}^d c_{jk} c_{il} I_{kl}(\mathbf{x}_1). \quad (19)$$

Die Ausdrücke $I_{kl}(\mathbf{x})$ werden im weiteren Verlauf der Arbeit als Basisintegrale bezeichnet.

Der Grund für die Annäherung der Funktionen M^2 und $\{F_i\}$ — man könnte ja auch das Produkt MF_i direkt annähern — ist folgender: Zur Annäherung der $\{F_i\}$ werden weniger Gauß-Funktionen benötigt als zur Annäherung von MF_i , da die zur Annäherung der Spitzen des Molekülorbitals notwendigen Gauß-Funktionen entfallen. Die Annäherung von M^2 erfordert (siehe Abschnitt 3) keinen nennenswerten Aufwand. Die Annäherung der Molekülorbitale wird auf diese Weise erleichtert. Die Berechnung der Basisintegrale dauert zwar bei der Annäherung der Faktoren länger als bei der Annäherung des Molekülorbitals (Dreifachsummen gegenüber Doppelsummen), die Anzahl der Basisintegrale ist aber kleiner, so daß der anfänglich höhere Aufwand bei der Berechnung der Basisintegrale eine Zeiter spart in der SCF-Rechnung ermöglicht.

3. Annäherung der Funktionen $\{F_i\}$ und M^2 durch Sätze von Gauß-Funktionen

Wird die Annäherung einer vorgegebenen Funktion $f(\mathbf{x})$ durch eine Linearkombination von Gauß-Funktionen¹² $G_i(\mathbf{x})$

$$G_i(\mathbf{x}) = c_i \exp\{-\alpha_i |\mathbf{x} - \mathbf{x}_i|^2\} \quad (20)$$

¹² \mathbf{x} Ortsvektor in kartesischen Koordinaten, \mathbf{x}_i Aufpunkt der Gauß-Funktion.

¹³ Später wird die Wurzel aus dem Fehlerquadrat in Prozent der Wurzel aus der Norm der zu approximierenden Funktion, also der Wert $q = 100 (S/\int f^2(\mathbf{x}) d\tau)^{1/2}$, angegeben.

nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrates durchgeführt, wird also gefordert

$$Q = \int \{f(\mathbf{x}) - \sum_i c_i \exp\{-\alpha_i |\mathbf{x} - \mathbf{x}_i|^2\}\}^2 d\tau = \text{Minimum}, \quad (21)$$

so erhält man durch die Forderung $\frac{\partial Q}{\partial c_i} = 0$ eine Bestimmungsgleichung für die c_i

$$\mathbf{A} \mathbf{c} = \mathbf{b} \quad (22)$$

mit dem Lösungsvektor $\mathbf{c} = (c_1, c_2, \dots, c_n)^T$ den Matrixelementen $A_{ij} = \int G_i(\mathbf{x}) G_j(\mathbf{x}) d\tau$ und dem inhomogenen Teil mit den Komponenten

$$b_i = \int f(\mathbf{x}) G_i(\mathbf{x}) d\tau.$$

Das Minimum des Fehlerquadrates¹³ Q bezüglich der c_i ist dann:

$$S = \int f^2(\mathbf{x}) d\tau - \mathbf{c} \mathbf{b}. \quad (23)$$

Bei der Annäherung mehrerer Funktionen durch einen Satz von Gauß-Funktionen wurde das Minimum der Summe der Fehlerquadrate der anzunähernden Funktionen also $\tilde{S} = \sum S_i$ aufgesucht.

S bzw. \tilde{S} läßt sich als Funktion der Parameter α_i und \mathbf{x}_i auffassen

$$S = S(\alpha_1, \dots, \alpha_n, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n).$$

Das Minimum von S bezüglich dieser Parameter muß näherungsweise ermittelt werden. Zur Bestimmung des Minimums von S bzw. \tilde{S} bewährte sich ein von RECHENBERG¹⁴ beschriebenes stochastisches Verfahren. Die Anwendung des Gradientenverfahrens erwies sich als unzweckmäßig, da die Funktionen S bzw. \tilde{S} relativ viele Nebenminima haben.

Die von RECHENBERG beschriebene Methode zum Aufsuchen der Extremwerte von Funktionen¹⁵, *Mutationsverfahren* genannt, arbeitet folgendermaßen:

g sei eine Funktion von \mathbf{r}

$$g = g(\mathbf{r}); \quad \mathbf{r} = (r_1, r_2, \dots, r_n)$$

und \mathbf{r}_0 sei irgendein Startpunkt

$$\mathbf{r}_0 = (r_{10}, r_{20}, \dots, r_{n0}).$$

¹⁴ I. RECHENBERG, Institut für Meß- und Regelungstechnik der Technischen Universität Berlin, persönliche Mitteilung.

¹⁵ Bei RECHENBERG waren die r_i irgendwelche variierbaren Parameter einer Versuchsanordnung und S eine Meßgröße, die von diesen Parametern abhing.

Der Funktionswert $g(\mathbf{r}_0)$ wird berechnet. Dann werden binomialisch verteilte Zufallszahlen

$$\mathbf{z} = (z_1, z_2, \dots, z_n)$$

erzeugt. Der Funktionswert $g(\mathbf{r}_0 + \mathbf{z})$ wird berechnet und mit $g(\mathbf{r}_0)$ verglichen. Dann wird von dem Punkt \mathbf{r} aus weiteriteriert, zu dem der kleinere Funktionswert gehört. Das Aufsuchen eines neuen Punktes heißt Mutation. Ist der Funktionswert am neuen Punkt kleiner als am alten, so liegt eine erfolgreiche Mutation vor. Die Varianz der Zufallszahlen wird so gewählt, daß

$$V = \frac{\text{Zahl der erfolgreichen Mutationen}}{\text{Gesamtzahl der Mutationen}} \quad (24)$$

im Mittel $1/2e$ beträgt¹⁶. Die Varianz wird vergrößert, wenn V größer als $1/2e$ ist, und sie wird verkleinert, wenn V kleiner als $1/2e$ ist.

Vernünftigerweise macht man noch folgenden Zusatz: Bringt die Verkleinerung der Varianz über eine größere Zahl von Iterationen keine wesentliche Verbesserung, so erhöht man sie drastisch, um aus diesem eventuellem Nebenminimum herauszukommen.

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit auftretenden Approximationsproblem ist die Funktion $g(\mathbf{r})$ durch $S(\mathbf{r})$ zu ersetzen.

Bei der Annäherung der numerischen Funktionen $\{F_i\}$ wurden die in (22) angegebenen Integrale durch die entsprechenden Summen über alle Rasterpunkte ersetzt. (Von den Funktionen $\{F_i\}$ sind ja nur die Funktionswerte an den Rasterpunkten gegeben.) Bei der Annäherung der analytischen Funktion $M^2(\mathbf{x})$ wurden die Integrale berechnet. Die Integrale $\int G_i(\mathbf{x}) G_j(\mathbf{x}) d\tau$ wurden analytisch und die Integrale $\int M^2(\mathbf{x}) G_i(\mathbf{x}) d\tau$ und $\int M^2(\mathbf{x}) M^2(\mathbf{x}) d\tau$ wurden numerisch nach GAUSS-LAGUERRE und nach GAUSS-LEGENDRE berechnet.

Bei der Annäherung der Funktion $M^2(\mathbf{x})$ für ein Molekül wird folgende Vereinfachung gemacht: Die Annäherung von $M^2(\mathbf{x})$ wird durch Addition der Annäherungen der $M^2(\mathbf{x})$ der einzelnen Atome erhalten. Je höher die Kernladungszahl und je größer der Abstand zwischen den Atomen ist, um so kleiner ist der dadurch hervorgerufene zusätzliche Fehler.

Die Annäherung der Funktion $M^2(\mathbf{x})$ für Atome beliebiger Kernladungszahl kann durch eine leichte Umrechnung aus der Annäherung von $M^2(\mathbf{x})$ für die Kernladungszahl $Z_k = 1$ erhalten werden (siehe Anhang).

4. Rechenprogramme

Zur Durchführung von SCF-Rechnungen nach dem in Abschnitt 2 beschriebenen Verfahren wurde ein Fortran-IV-Programm geschrieben. Dieses Programm besteht aus zwei Teilen.

Der erste Teil berechnet die in Abschnitt 2 angegebenen Basisintegrale und die zur Annäherung der numerischen Funktionen durch einen festen Basissatz notwendigen Integrale $\int f_i(\mathbf{x}) f_j(\mathbf{x}) d\tau$, wobei die Funktionen $\{f_i\}$ symmetrisierte Linear-kombinationen von Gauß-Funktionen sind.

Der zweite Teil enthält ein Programm zur numerischen Lösung der Einelektron-Schrödinger-Gleichung, ein Programm zur Berechnung der Elektronen-Wechselwirkungspotentiale $\{W_i(\mathbf{x})\}$ aus den Basisintegralen $I_{kl}(\mathbf{x})$ und den Funktionen $\{F_i(\mathbf{x})\}$ und ein Unterprogramm, das die Funktionen $\{F_i(\mathbf{x})\}$ durch einen festen Satz von Gauß-Funktionen annähert.

Die Verbindung beider Programmteile erfolgt über zwei Magnetbänder.

Zum Aufsuchen eines Satzes von Gauß-Funktionen, mit dem sich alle Funktionen eines vorgegebenen Funktionensatzes bis auf einen vorgegebenen Fehler annähern lassen, wurde ein Fortran-IV-Programm geschrieben, das nach der in Abschnitt 3 beschriebenen stochastischen Methode arbeitet.

Die Steuerung der Schrittweite (Steuerung der Varianz der Zufallszahlen) wird folgendermaßen durchgeführt: Da eine Mutation bei diesen Beispielen relativ lange dauert (Berechnung von Integralen, Lösung eines inhomogenen Gleichungssystems), wird die Schrittweite Δ stets nach wenigen Mutationen angepaßt. Ist von zwölf Mutationen keine erfolgreich, so wird Δ halbiert. Werden mehr als sechs und weniger als zwölf Mutationen zu einem Erfolg benötigt, so wird Δ durch $0,8 \cdot \Delta$ ersetzt. Ist die fünfte oder die sechste Mutation erfolgreich, so bleibt Δ unverändert. Führen schon weniger als fünf Mutationen zu einem Erfolg, so wird für Δ $1,2 \cdot \Delta$ gesetzt.

Damit das Verfahren aus einem eventuellen Nebenminimum herausspringen kann, wird, solange das Fehlerquadrat ein Wert Q_{\lim} nicht unterschritten hat, eine untere Grenze Δ_{\min} für die Schrittweite eingehalten. Hat die Schrittweite die untere Grenze erreicht, so wird sie gleich Δ_0 (Startschrittweite und obere Grenze für Δ) gesetzt. Hat das

¹⁶ $e = 2,71828 \dots$

Fehlerquadrat den vorgegebenen Wert Q_{\lim} unterschritten, so wird die untere Grenze für Δ aufgehoben (Versuch möglichst nahe an das Minimum heranzukommen).

Zur Annäherung von $M^2(\mathbf{x})$ für ein Atom der Kernladungszahl $Z_k = 1$ wurde das Programm etwas abgeändert (Änderung im Teil, der die Integrale berechnet).

5. Grundzustand von BH_3 als Testbeispiel

Da über die Geometrie des Moleküls BH_3 keine experimentellen Werte vorlagen, wurden alle Rechnungen für das ebene BH_3 (D_{3h} -Symmetrie) mit einem willkürlichen B-H-Abstand von 2,41 at.E. durchgeführt.

Nach den Ergebnissen verschiedener Autoren¹⁷⁻²¹ transformieren sich die beiden unteren besetzten Orbitale Φ_1 und Φ_2 wie die A'_1 -Darstellung und die beiden oberen besetzten Orbitale Φ_3 und Φ_4 wie die E' -Darstellung der D_{3h} -Punkt-Gruppe. Dementsprechend wurde die Symmetrie der Orbitale festgelegt. Die numerische Rechnung wurde in Kugelkoordinaten durchgeführt. (Der Winkel φ läuft in der Molekülebene.) Die Funktionen $\{F_i\}$ wurden für ein Viertel des Moleküls

$$(0 \leq r \leq \infty, 0 \leq \vartheta \leq \pi/2, 0 \leq \varphi \leq \pi)$$

berechnet, die Potentiale für ein Zwölftel

$$(0 \leq r \leq \infty, 0 \leq \vartheta \leq \pi/2, 0 \leq \varphi \leq \pi/3),$$

da das Hartree-Fock-Potential totalsymmetrisch ist. Die Koordinate r wurde auf ein endliches Intervall abgebildet⁴

$$s(r) = \frac{r}{\sqrt{r^2 + l^2}} \quad \text{für} \quad \begin{cases} 0 \leq s \leq 1, \\ 0 \leq r \leq \infty. \end{cases} \quad (25)$$

Die in den Rastern 15/7/9 und 18/7/9 berechneten Energien liegen relativ dicht zusammen. Die große Abweichung der in dem Raster 11/7/9 ermittelten Gesamtenergie von den in den beiden feineren Rastern ermittelten Werten ist, wie aus dem Wert für ε_1 ersichtlich, auf eine ungenaue Berechnung von Φ_1 zurückzuführen. Diese Ungenauigkeit ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß auf den Bereich der Koordinaten r , in dem Φ_1 von $\Phi_{1\max}$ auf $\Phi_{1\max}/10$ abfällt, nur vier Punkte entfallen.

Bei der Bewertung der Ergebnisse ist weiterhin zu beachten, daß die in dieser Arbeit verwendeten Punktraster grob sind im Vergleich zu den bisher bei Rechnungen nach der numerischen Methode verwendeten Rastern (z. B. in⁴).

Daß sich die Werte für ε_3 und ε_4 unterscheiden, obwohl sie auf Grund der geometrischen Entartung der beiden Orbitale identisch sein müßten, liegt daran, daß die Elektronen-Wechselwirkungspotentiale mit zwei verschiedenen Funktionen-Sätzen berechnet wurden, nämlich den numerischen Funktionen $\{F_i\}$ und den analytischen Annäherungen, die sich zwar beide wie die entsprechenden irreduziblen Darstellungen der D_{3h} -Punkt-Gruppe transfor-

Nr.	Zahl der Rasterzellen pro Achse			l	berechnete SCF-Zyklen	Basisatz Nr.	Approximationsfehler der Funktionen in % für alle Zyklen außer 1				E_{gesamt}^{22}
	r	ϑ	φ				Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	
1	11	7	9	2,0	14	1	1,1	11,0	15,4	17,4	- 25,6625
2	15	7	9	1,5	15	2	1,5	3,4	5,5	7,0	- 26,4272
3	18	7	9	1,5	13	2	1,6	3,9	6,7	7,4	- 26,4831

Nr.	ε_1	ε_2	ε_3	ε_4	H_1	H_2	H_3	H_4
1	- 7,2184	- 0,7208	- 0,5060	- 0,5652	- 13,1718	- 3,6748	- 3,3560	- 3,3923
2	- 7,5914	- 0,6982	- 0,4854	- 0,5334	- 13,5648	- 3,6940	- 3,3846	- 3,4183
3	- 7,6450	- 0,6901	- 0,4717	- 0,5198	- 13,6664	- 3,6759	- 3,3644	- 3,3551

Tab. 1. Ergebnisse für BH_3 (Längen u. Energien in at.E.).

¹⁷ J. J. KAUFMANN u. L. A. BURNELLE, RIAS Techn. Rept. 65-11 [1966].

¹⁸ S. D. PEYERIMHOFF, R. J. BUENKER u. L. C. ALLEN, J. Chem. Phys. **45**, 734 [1966].

¹⁹ W. E. PALKE u. W. N. LIPSCOMB, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2384 [1966].

²⁰ W. E. PALKE u. W. N. LIPSCOMB, J. Chem. Phys. **45**, 3948 [1966].

²¹ B. D. JOSHI, J. Chem. Phys. **46**, 875 [1966].

²² $E_{\text{gesamt}} = E_{\text{Elektronen}} + E_{\text{Kernabstossung}}$;
 $E_{\text{Kernabstossung}} = 6,9427$ at. E. für einen B-H-Abstand von 2,41 at. E.

mieren, aber verschiedene Funktionswerte aufweisen.

Um die in Abschnitt 2 angegebenen Basisintegrale nicht für jeden SCF-Zyklus erneut berechnen zu müssen, wurde versucht, alle Zyklen mit einem Satz von Gauß-Funktionen zu rechnen. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen: Die im ersten Zyklus mit dem Modellpotential erhaltenen Funktionen wurden angenähert. Mit dem so erhaltenen Satz wurden der zweite und der dritte Zyklus gerechnet. Die Funktionen vom dritten Zyklus wurden erneut angenähert. Wie sich bei der Rechnung herausstellte, konnten dann mit diesem Satz alle Zyklen gerechnet werden.

Zur Annäherung der Funktionen $\{F_i(\mathbf{x})\}$ wurden 12 Gauß-Funktionen verwendet. 3 Gauß-Funktionen (b_1, b_2, b_3) wurden in den B-Kern und jeweils 3 in jede B-H-Bindung (h_1, h_2, h_3 in die erste, h'_1, h'_2, h'_3 in die zweite und h''_1, h''_2, h''_3 in die dritte²³ gesetzt.

Der Abstand der Aufpunkte \mathbf{x}_i der Gauß-Funktion vom B-Kern war variierbar. Die Annäherung erfolgte mit symmetrisierten Linearkombinationen der Gauß-Funktionen.

Für das Raster 11/7/9 wurde Satz 1 und für das Raster 15/7/9 und 18/7/9 wurde Satz 2 erhalten.

Die Rechenzeiten betrugen pro Satz etwa 3 h auf der Rechenanlage TR4 von Telefunken.

Die Annäherung von $M^2(\mathbf{x})$ für den Spezialfall eines Atoms mit der Kernladung $Z_k = 1$ wird durch folgenden Satz von Gauß-Funktionen nach (15) mit einem Fehler von 3,9% erzielt.

Gauß-funktion	α	Satz 1 r in at.E.	α	Satz 2 r in at.E.
b_1	1,18258	0,0	0,66197	0,0
b_2	2,83759	0,0	2,96309	0,0
b_3	9,42442	0,0	9,86528	0,0
h_1	0,17313	2,41	0,15590	1,21717
h_2	1,35995	1,35995	0,78794	0,15536
h_3	0,72220	0,36131	0,40702	2,38970

Tab. 2. Parameter der Gauß-Funktionen für die $\{F_i\}$ (r = Abstand vom B-Atom).

α_i	0,10051	0,82961	4,04022	40,09709	0,0
c_i	0,00839	0,12171	0,40101	0,28253	e^{-2}

Tab. 3. (Parameter α_i und c_i der Annäherung von $M^2(\mathbf{x})$ für ein Atom der Kernladungszahl $Z_k = 1$)
(Alle Gauß-Funktionen sitzen im Kern des Atoms.)

Tabelle 4 faßt die Ergebnisse der ab-initio-Rechnungen anderer Autoren für den Grundzustand von BH_3 zusammen.

Wenn man die Gesamtenergie aus Spalte 5 der Tab. 4 als Vergleichswert heranzieht, so erhält man für das Raster 15/7/9 eine Abweichung von $-0,33\%$ und für das Raster 18/7/9 eine Abweichung von $-0,54\%$ von diesem Wert.

Ausblick

Die Berechnung des Grundzustandes von BH_3 war ein Testbeispiel für die Methode und das Computer-Programm. Es mußte überprüft werden, ob sich die auftretenden Funktionen $\{F_i\}$ mit einem

Autoren	Methode	Basis	B-H-Abstand	E_{gesamt}	ε_1	ε_2	ε_3
1 KAUFMANN u. BURNEILLE ¹⁷	SCF	Extended GTF ²⁴	2,243 ²⁵	- 26,3734	-	-	-
2 PEYERIMHOFF et al. ¹⁸	SCF	Extended GTF lobe	2,31 ²⁵	- 26,3652	- 7,6173	- 0,6943	- 0,4833
3 PALKE u. LIPSCOMB ¹⁹	SCF	Min STF ²⁶	2,25 ²⁵	- 26,3377	- 7,6795	- 0,7129	- 0,5104
4 JOSHI ²¹	OC-SCF ²⁷	Extended STF	2,191 ²⁵	- 26,2358	- 7,5851	- 0,6984	- 0,4802
5 PEYERIMHOFF ²⁸	SCF	Contracted GTF lobe	2,41	- 26,3410	- 7,7138	- 0,7134	- 0,4987

Tab. 4. Ergebnisse für BH_3 nach ab-initio-Rechnungen anderer Autoren (alle Energien und Längen in at.E.).

²⁴ GTF bedeutet Gauß-type-functions.

²⁵ Nach dem in der gleichen Spalte angegebenen Verfahren berechneter Gleichgewichtsabstand.

²⁶ STF bedeutet Slater-type functions.

²⁷ OC-SCF bedeutet one-center-expansion SCF calculation.

²⁸ S. D. PEYERIMHOFF, Institut für Theoretische Physik der Universität Gießen, persönliche Mitteilung.

²³ Funktion $h'_1(h''_1)$ geht aus Funktion h_1 durch Drehung um 120° (240°) um die C_3 -Achse hervor.

relativ kleinen Satz von Gauß-Funktionen hinreichend gut annähern lassen und ob das Verfahren zur Annäherung der Funktionen durch einen Satz von Gauß-Funktionen (Mutationsverfahren) schnell genug zum Ziele führt.

Wie das Beispiel zeigt, ist der Test angesichts des groben Rasters befriedigend verlaufen. Als nächstes Molekül soll demnächst auf einer größeren Rechenanlage B₂H₆ gerechnet werden, das als einfachste Elektronenmangelverbindung für eine basisunabhängige Rechnung besonders interessant ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Anhang

1. Modellpotential

Von STRAND und BONHAM⁸ sind Näherungen für das Hartree-Fock-Potential neutraler Atome berechnet worden. Angegeben wird die Effektivladung $Z_{\text{eff}}(r) = Z \sum_{i=1}^2 {}^a\gamma_i \exp\{-{}^a\lambda_i r\} + r \sum_{j=1}^m {}^b\gamma_j \exp\{-{}^b\lambda_j r\}$,

$$m = 2 \text{ für } 2 \leq Z \leq 18 \text{ und } m = 3 \text{ für } 19 \leq Z \leq 36.$$

Daraus leiten sich die Näherungen für das Coulomb-Potential der Elektronen $C(r)$ und das Austauschpotential $A(r)$ nach SLATER²⁹ ab.

$$V(r) = -\frac{Z}{r} - \frac{Z_{\text{eff}}(r) - Z}{r},$$

$$V(r) = V_{\text{Kern}}(r) + C(r),$$

$$C(r) = (Z - Z_{\text{eff}}(r))/r.$$

Die Poissonsche Gleichung stellt den Zusammenhang zwischen $C(r)$ und der Elektronendichte $\varrho(r)$ her

$$\Delta C(r) = -4\pi\varrho(r)$$

$$\begin{aligned} \varrho(r) &= \frac{Z}{4\pi r} \left[\sum_{i=1}^2 {}^a\gamma_i^a \lambda_i^2 \exp(-{}^a\lambda_i r) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{j=1}^m {}^b\gamma_j^b \lambda_j ({}^b\lambda_j r - 2) \exp(-{}^b\lambda_j r) \right] \end{aligned}$$

Das Austauschpotential nach SLATER ist:

$$A(r) = 3 \left| \frac{3\varrho(r)}{8\pi} \right|^{1/3}.$$

Z	${}^a\lambda_1$	${}^a\gamma_2$	${}^a\lambda_2$	${}^b\gamma_1$	${}^b\lambda_1$	${}^b\gamma_2$	${}^b\lambda_2$
1	2,0	—	—	1,0	2,0	—	—
5	1,4333	-0,3002	11,848	-2,3256	3,796	-1,6440	6,667

Tab. 5.

²⁹ J. C. SLATER, Quantum Theory of Atomic Structure II, S. 14, McGraw-Hill Book Co., New York 1960.

Entwicklungscoeffizienten nach STRAND und BONHAM für $Z = 1$ und $Z = 5$:

Aus der Forderung $Z_{\text{eff}}(0) = Z$ folgt: ${}^a\gamma_1 = 1 - {}^a\gamma_2$.

2. Berechnung der Approximation von $M^2(r)$ für Atome beliebiger Kernladung

Es wird gezeigt, daß man die Annäherung von M^2 für ein Atom beliebiger Kernladung aus der Annäherung von M^2 für ein Atom mit der Kernladung $Z = 1$ erhalten kann.

Die Integrale des Gleichungssystems (22) werden einer Koordinatenverzerrung unterworfen:

$$I_1 = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{2}{(1+1/r^3)^{1/3}} \right\} e^{-\alpha r^2} r^2 dr.$$

Es sei $r = r'Z$

$$I_1 = 4\pi \int_{r'=0}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{2}{(1+1/(Zr')^3)^{1/3}} \right\} e^{-\alpha Z^2 r'^2} Z^3 r'^2 dr'.$$

Setzt man $\alpha' = Z^2\alpha$ und führt eine Umbenennung von r' durch $r' \rightarrow r$, so erhält man das entsprechende Integral für beliebige Z

$$I_1/Z^3 = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{2}{(1+1/(Zr)^3)^{1/3}} \right\} e^{-\alpha' r^2} r^2 dr.$$

Das Integral I_2 vom Typ $\int G_i G_j d\tau$ ändert sich analog:

$$I_2/Z^3 = 4\pi \int_{r=0}^{\infty} e^{-\alpha' r^2} e^{-\alpha' r^2} r^2 dr.$$

Geht man also von der Approximation der Funktion M^2 für $Z = 1$ mit dem α -Satz $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ zur Approximation der Funktion M^2 für $Z = 2, 3, 4, \dots$ über, so ändern sich, wenn man als neuen α -Satz $\alpha' = Z^2\alpha$ wählt, alle Integrale um den Faktor $1/Z^3$. Die Lösung c des Gleichungssystems (22) bleibt also die gleiche wie für $Z = 1$.

Hat man also die Approximation für $Z = 1$ durchgeführt, so erhält man die Approximation für beliebige Z , indem man die Koeffizienten c_i übernimmt und den α -Satz mit Z^2 multipliziert. Da sich das Normierungsintegral von M^2 ebenfalls um den Faktor $1/Z^3$ ändert, bleibt auch der Approximationsfehler gleich.