

Eine Approximation der Löwdinschen natürlichen Orbitale für Moleküle mit einer Green-Funktion-Methode

R. ALBAT *

Institut für Theoretische Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 27 a, 545—552 [1972]; eingegangen am 25. November 1971)

An Approximation of Löwdin's Natural Orbitals for Molecules with a Green's Function Method

The many-body-perturbation theory of the single-particle Green's function is used to get an approximate first-order density matrix. Slightly modified SCF-orbitals form the basis for the expansion. The mass-operator in Dyson's equation is considered up to second order in the perturbation. In the present form the method is only applicable to ground states with closed shells. The ground states of the molecules LiH and NH₃ serve as examples to demonstrate the usefulness of the directly calculated natural orbitals for application in the CI-method. The natural orbitals give a much better convergence of the CI-expansion than the SCF-orbitals do.

A. Einleitung

Der größte Teil der bekannten ab initio-Rechnungen an Molekülen benutzt das Roothaansche SCF-Verfahren^{1, 2} für abgeschlossene oder offene Schalen als ersten Schritt zu einer Berechnung des Grundzustandes und eventuell einiger angeregter Zustände. Insbesondere dienen die besetzten und unbesetzten (virtuellen) SCF-Orbitale auch als Basis für eine nachfolgende Rechnung nach der Methode der Konfigurationswechselwirkung (CI-Methode). Aus rechentechnischen Gründen (zu viele Slater-Determinanten und zu große Eigenwertprobleme) ist oft die Verwendung aller virtuellen SCF-Orbitale in der CI-Rechnung nicht möglich. Es kann dann nur eine begrenzte CI-Rechnung durchgeführt werden, in der virtuelle SCF-Orbitale mit hohen Orbitalenergien unberücksichtigt bleiben. Bei Verwendung eines größeren oder des gesamten Satzes von virtuellen Orbitalen in der CI-Rechnung ergeben sich oft noch erhebliche Verbesserungen der absoluten Energien und auch der Anregungsenergien. Man kann sagen, daß die Konvergenz der CI-Entwicklung mit virtuellen SCF-Orbitalen im allgemeinen nicht sehr gut ist. Eine optimale Konvergenz erhält man bekanntlich bei Verwendung von Löwdinschen natürlichen Orbitalen^{3, 4} (NO's). Die NO's $\chi_k(q)$ eines Zustandes Ψ_n bilden die Basis, in der die exakte Dichtematrix 1. Ordnung $R(q, q')$ dieses Zustandes diagonal ist, d. h.

$$R(q, q') = \sum_k n_k \chi_k(q) \chi_k^*(q').$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. R. ALBAT, Institut für Theoretische Physik der Universität Gießen, D-6300 Gießen, Leihgesterner Weg 108.

(q = Orts- und Spinkoordinate, $0 \leq n_k \leq 1$ Besetzungszahlen). Kennt man die NO's eines Zustandes, so kann man für eine CI-Rechnung NO's nach den Besetzungszahlen auswählen, denn NO's mit sehr kleinen Besetzungszahlen bringen auch nur kleine Beiträge zur Wellenfunktion und Energie dieses Zustandes. Die NO's sind jedoch im voraus nicht bekannt. Erst aus einer durch eine CI-Rechnung gewonnenen Dichtematrix könnte man angenäherte NO's bekommen. Es gibt aber auch Möglichkeiten zu einer direkten Berechnung der Dichtematrix und damit der NO's. Eine störungstheoretische Entwicklung der Einteilchen-Green-Funktion gestattet die Approximation der Dichtematrix. Diese Möglichkeit wird in der vorliegenden Arbeit für Grundzustände mit abgeschlossenen Schalen genauer untersucht. Dieses Verfahren wird bei den Molekülen LiH und NH₃ angewendet. Die Eigenschaften der störungstheoretisch berechneten NO's werden durch Vergleich von CI-Rechnungen mit diesen NO's und mit den SCF-Orbitalen getestet. Es zeigt sich, daß die NO's sehr gute Konvergenzeigenschaften aufweisen. Eine Erweiterung des Verfahrens zur Berechnung von NO's für Zustände mit offenen Schalen (Grundzustände und angeregte Zustände) ist möglich. Eine ähnliche Green-Funktion-Methode wurde bisher nur von REINHARDT und DOLL⁵ für das He-Atom benutzt. Als weitere direkte Methode zur Approximation der Dichtematrix wäre das RPA-Verfahren (random phase approximation) zu nennen. Dieses Verfahren wurde von SIMONS⁶ für die Benutzung

* Diese Arbeit ist eine Kurzfassung der Dissertation des Verfassers, D 26, Gießen 1971.



bei Mehrelektronensystemen diskutiert und auf die Grundzustände der Atome He, Li und Be angewendet.

B. Die Theorie der Einteilchen-Green-Funktion

Die Theorie wird hier nur kurz beschrieben. Eine genaue Darstellung findet man z. B. bei MIGDAL⁷, KIRZHNITZ⁸ und ABRIKOSOV⁹. Die Einteilchen-Green-Funktion für einen nicht entarteten Grundzustand Ψ eines Systems aus N Elektronen ist [$i = (q_i, t_i)$, $t = \text{Zeit}$]

$$G(1, 2) = (-i) \langle \Psi | T\{\psi_H(1) \psi_H^+(2)\} | \Psi \rangle. \quad (\text{B } 1)$$

Darin sind ψ_H , ψ_H^+ die Feldoperatoren in Heisenberg-Darstellung, und T ist der übliche Zeitordnungsoperator. Bei zeitunabhängigem Hamilton-Operator hängt G nur von der Zeitdifferenz $\tau = t_1 - t_2$ ab. Geht man zur Fourier-Transformierten $G(q_1, q_2, \varepsilon)$ von $G(q_1, q_2, \tau)$ über, so existiert die Darstellung (Spektraldarstellung)

$$G(q_1, q_2, \varepsilon) = \sum_n \left\{ \frac{\tilde{\Phi}_n(q_1) \tilde{\Phi}_n^*(q_2)}{\varepsilon - \Delta E_n + i\delta} + \frac{\Phi_n^*(q_1) \Phi_n(q_2)}{\varepsilon + \Delta E_n - i\delta} \right\} \quad (\text{B } 2)$$

($\delta > 0$ ist eine beliebig kleine Konstante).

Es ist

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_n(q) &= \\ \langle \Psi | \psi(q) | \Psi_n(N+1) \rangle, \quad \Delta \tilde{E}_n &= E_n(N+1) - E_0, \end{aligned} \quad (\text{B } 3)$$

$$\Phi_n(q) = \langle \Psi | \psi^+(q) | \Psi_n(N-1) \rangle, \quad \Delta E_n = E_n(N-1) - E_0.$$

Dabei sind $\Psi_n(N+1)$ und $E_n(N+1)$ beziehungsweise $\Psi_n(N-1)$ und $E_n(N-1)$ die Eigenzustände und Energien des $(N+1)$ - bzw. $(N-1)$ -Elektronensystems.

Die diskreten Anregungsenergien $\Delta \tilde{E}_n$ bzw. $-\Delta E_n$ sind also die Realteile von Polen 1. Ordnung der Green-Funktion $G(q_1, q_2, \varepsilon)$. Die Dichtematrix lässt sich allein durch die Φ_n ausdrücken. Es ist

$$R(q, q') = \lim_{\tau \rightarrow -0} (-i) G(q, q', \tau) = \sum_n \Phi_n^*(q) \Phi_n(q'). \quad (\text{B } 4)$$

Im folgenden werden die Φ_n störungstheoretisch approximiert. Die $\tilde{\Phi}_n$ und Φ_n (Übergangsamplituden) sind im allgemeinen weder orthogonal noch normiert. Sie können daher auch nicht als Einelektronenwellenfunktionen gedeutet werden. Es gibt aber

Näherungen für die Green-Funktion, in denen die Übergangsamplituden orthogonal sind (Quasiteilchennäherung, z. B. die Hartree-Fock-Approximation). Zur störungstheoretischen Entwicklung wird der Hamilton-Operator $H = T + V$ (T = Einteilchenoperatoren, V = Teilchenwechselwirkung) in ein ungestörtes System H_0 und eine Störung S aufgespalten. Es wird angenommen, daß ein Einteilchenoperator F so bekannt ist, daß

$$H_0 = T + F = \sum_{i=1}^N (t_{qi} + f_{qi})$$

ein geeignetes ungestörtes System darstellt. Die Störung ist dann $S = V - F$. Ist $\{\zeta_k(q)\}$ das vollständige System von Eigenzuständen des Operators $t_q + f_q$, d. h.

$$(t_q + f_q) \zeta_k(q) = \varepsilon_k \zeta_k(q), \quad (\text{B } 5)$$

so ist für einen nicht entarteten Grundzustand von H_0 die ungestörte Einteilchen-Green-Funktion in der Energiedarstellung (Basis sind die ζ_k)

$$G_{0kl}(\varepsilon) = \delta_{kl} \left\{ \frac{1-n_k}{\varepsilon - \varepsilon_k + i\delta} + \frac{n_k}{\varepsilon - \varepsilon_k - i\delta} \right\}. \quad (\text{B } 6)$$

Es ist $n_k = 1$, wenn der Zustand k besetzt ist, und $n_k = 0$, wenn k unbesetzt ist. Die Entwicklung der Green-Funktion nach der Störung läßt sich durch Feynman-Graphen darstellen. Approximiert man die Green-Funktion bis zu einer beliebigen endlichen Ordnung in der Störung, so sind die Anregungsenergien $\Delta \tilde{E}_n$, ΔE_n in dieser Näherung stets die des ungestörten Systems. Es treten in G lediglich Pole von höherer Ordnung auf. Erst wenn Terme bis zu unendlich hoher Ordnung in der Störung berücksichtigt werden, verschieben sich die Anregungsenergien und man erhält die richtige Polstruktur. Die Berücksichtigung von Termen bis zu unendlich hoher Ordnung in der Störung ist mit Hilfe der Dysonschen Gleichung möglich. Diese ist in der Energiedarstellung

$$G_{kl}(\varepsilon) = G_{0kl}(\varepsilon) + \sum_{m,n} G_{0km}(\varepsilon) M_{mn}(\varepsilon) G_{nl}(\varepsilon). \quad (\text{B } 7)$$

Benutzt man eine Approximation der Matrix $M(\varepsilon)$ (Massenoperator) bis zu einer endlichen Ordnung in der Störung, so ergibt die Lösung von (B 7) eine Green-Funktion mit Termen bis zu unendlich hoher Ordnung. Für die Übergangsamplituden Φ_n lassen sich mit Hilfe von (B 2), (B 6) und (B 7) Gleichungen ableiten. Diese sind mit $c_n^k = (\zeta_k, \Phi_n^*)$ gegeben

durch

$$\sum_l \{ \varepsilon_k \delta_{kl} + M_{kl}(-\Delta E_n) \} c_n^l = -\Delta E_n c_n^k, \quad (\text{B } 8)$$

$$\sum_{k,l} c_n^{*k} \left(\delta_{kl} - \frac{\partial M_{kl}(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon = -\Delta E_n} \right) c_n^l = 1. \quad (\text{B } 9)$$

Gleichung (B 8) ist eine Pseudoeigenwertgleichung ($-\Delta E_n$ steht auch in M). Ihre Lösungen ergeben die ΔE_n und die Φ_n , diese aber nur bis auf einen Faktor. Dieser Faktor wird durch die Normierungsbedingung (B 9) festgelegt.

Der Massenoperator ergibt sich in 1. und 2. Ordnung der Störung zu ($\varepsilon \neq \varepsilon_\sigma + \varepsilon_\rho - \varepsilon_\tau$)

$$\begin{aligned} M_{kl}(\varepsilon) &= \langle k | W_q - f_q | l \rangle \\ &+ \sum_{\sigma, \rho} \frac{\langle k \rho | V | \sigma l \rangle}{\varepsilon_\sigma - \varepsilon_\rho} \langle \sigma | W_q - f_q | \rho \rangle \\ &\cdot \{ n_\sigma (1 - n_\sigma) - n_\sigma (1 - n_\rho) \} \\ &+ \sum_{\sigma, \rho, \tau} \frac{\langle \sigma \rho | V | l \tau \rangle \langle k \tau | V | \sigma \rho \rangle}{\varepsilon + \varepsilon_\tau - \varepsilon_\sigma - \varepsilon_\rho} \\ &\cdot \{ n_\sigma n_\rho (1 - n_\tau) + n_\tau (1 - n_\sigma) (1 - n_\rho) \}. \end{aligned} \quad (\text{B } 10)$$

Es ist darin

$$\begin{aligned} \langle k \rho | V | \sigma l \rangle &= \langle k \rho | V | \sigma l \rangle - \langle k \rho | V | l \sigma \rangle \\ \text{und} \quad \langle k | W_q - f_q | l \rangle &= \int dq \zeta_k^*(q) (W_q - f_q) \zeta_l(q), \\ \langle k \rho | V | \sigma l \rangle &= \int dq_1 dq_2 \zeta_k^*(q_1) \zeta_\rho^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} \zeta_\sigma(q_1) \zeta_l(q_2). \end{aligned}$$

Der Operator

$$W_q = \sum_{k=1}^N \int dq_2 \eta_k^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} (1 - P_{12}) \eta_k(q_2) = \sum_{k=1}^N W_q^k$$

ist der Hartree-Fock-Operator (HF), und die η_k sind die besetzten HF-Orbitale. Wählt man also für f_q die HF-Approximation ($f_q = W_q$), so verschwinden die beiden ersten Terme in (B 10). Man sieht, daß man den Massenoperator mindestens bis zur 2. Ordnung berücksichtigen muß, um über die HF-Approximation hinauszukommen.

C. Die Methode zur Approximation der Dichtematrix

Es muß ein geeigneter Operator f_q für das ungestörte System gewählt werden. Dazu bietet sich zunächst der HF-Operator W_q an. Ein großer Teil der Elektronenwechselwirkung wäre dann in H_0 berücksichtigt. Es wird hier aber ein etwas modifizierter Operator verwendet. Dieser ist

$$t_q + f_q = Q(t_q + W_q) Q + (1 - Q)(t_q + Z_q)(1 - Q). \quad (\text{C } 1)$$

Dabei ist Q der Projektionsoperator auf den Raum der besetzten HF-Orbitale. Für den Operator Z_q wird

$$Z_q = \sum_{k=1}^{N-n} W_q^k + \frac{n-1}{n} \sum_{k=N-n+1}^N W_q^k \quad (\text{C } 2)$$

genommen (n = Anzahl der Elektronen in der obersten besetzten Schale). Man kann sich vorstellen, daß Z_q aus W_q entsteht, wenn ein Elektron aus der obersten besetzten Schale entfernt wird und die restlichen ($n-1$) Elektronen über diese Schale verschmiert sind. Durch diese Wahl von f_q wird erreicht, daß sich ein Elektron in jedem Orbital stets im Feld von ($N-1$) Elektronen bewegt und $t_q + f_q$ wieder totalsymmetrisch ist. Man erhält so auch gebundene unbesetzte Orbitale. Der HF-Operator dagegen liefert im allgemeinen nur ungebundene unbesetzte Orbitale. Der Operator f_q wird deshalb für die störungstheoretische Entwicklung geeigneter sein als W_q^{10-12} . Die Eigenzustände (modifizierte HF-Orbitale, MHF's) und Energien von $t_q + f_q$ sind für die besetzten Orbitale gleich denen von $t_q + W_q$. Die unbesetzten Orbitale erhält man durch Diagonalisierung der Matrix $\langle \eta_k | t_q + f_q | \eta_j \rangle$ im Raum der unbesetzten HF-Orbitale. Bei Verwendung dieses f_q verschwindet im Massenoperator (B 10) der 2. Term.

Zur Lösung der Pseudoeigenwertgleichung (B 8) wird ein Iterationsverfahren verwendet. Es sei eine Näherung ΔE_n^0 für ein ΔE_n bekannt. Damit wird $M_{kl}(-\Delta E_n^0)$ berechnet, und die entstehende normale Eigenwertgleichung wird gelöst. Aus den sich ergebenden Eigenwerten wird ein passender ausgewählt, im allgemeinen der, welcher am dichtesten an ΔE_n^0 liegt. Mit dieser neuen Näherung wird wieder die Matrix M berechnet, usw. Geeignete Ausgangsenergien für die Iteration können aus den Anregungsenergien des ungestörten Systems gewonnen werden. Dies ist möglich, weil man hier annehmen kann, daß die exakten Zustände des $(N-1)$ -Elektronensystems beim adiabatischen Ausschalten der Störung in die Zustände des ungestörten Systems übergehen. Die Anregungsenergien des ungestörten Systems ΔE_n^0 sind $\Delta E_\nu^0 = -\varepsilon_\nu$ mit ν besetzt (1-Lochzustand), sowie $\Delta E_{k,\mu}^0 = \varepsilon_k - \varepsilon_\mu - \varepsilon_\nu$, mit μ, ν besetzt und k unbesetzt [2-Loch-1-Teilchenzustand ($k \mu \nu$)]. Dazu kommen Zustände mit höheren Anregungen. In der hier benutzten Näherung für den Massenoperator können nur Zustände, die sich beim Einschalten der Störung aus den ungestörten 1-Lochzuständen und 2-Loch-1-Teilchenzuständen entwickeln.

keln, Lösungen von (B 8) sein. Höhere Anregungen tragen höchstens erst in 3. Ordnung der Störung zur Green-Funktion bei. Dies sieht man aus der Dysonschen Gleichung, wenn diese durch Iteration gelöst wird. Nach dem ersten Schritt erhält man

$$G^1(\varepsilon) = G_0(\varepsilon) + G_0(\varepsilon) M(\varepsilon) G_0(\varepsilon).$$

Aus (B 6) und (B 10) ergibt sich, daß $G^1(\varepsilon)$ nur Pole bei $\varepsilon = \varepsilon_\nu$ und $\varepsilon = \varepsilon_\mu + \varepsilon_\nu - \varepsilon_k$ hat, die Zustände ΔE_n entsprechen. Bei vollständiger Lösung der Dysonschen Gleichung werden sich diese ΔE_n^0 nur verschieben und eventuell aufspalten. Ein Zustand ($k\mu\nu$) kann entartet sein und zerfällt in Zustände zu bestimmten Symmetrietypen (irreduzible Darstellungen). Durch die Störung kann dann eine Aufspaltung dieser Zustände erfolgen. Bei Verwendung des oben eingeführten Operators f_q sind die Anregungsenergien $\Delta E_{k\mu\nu}^0$ nicht besonders gut, denn der Erwartungswert für die Energie eines 2-Loch-1-Teilchenzustandes ergibt sich zu

$$\begin{aligned} \Delta E_{k\mu\nu} &= \varepsilon_k - \varepsilon_\mu - \varepsilon_\nu + \langle k | W_q - f_q | k \rangle \\ &\quad + \langle \mu \nu | V | \mu \nu \rangle - \langle \mu k | V | \mu k \rangle - \langle \nu k | V | \nu k \rangle. \end{aligned} \quad (\text{C } 3)$$

Es wird daher besser sein, die Orbitalenergien des ungestörten Systems so einzurichten, daß die $\Delta E_{k\mu\nu}^0$ möglichst dicht an den exakten ΔE_n liegen. Die erforderliche Verschiebung der Pole durch die Störung ist dann kleiner. Es wird daher der Operator

$$\tilde{f}_q = f_q + \sum_k \langle k | W_q - f_q | k \rangle | k \rangle \langle k | \quad (\text{C } 4)$$

eingeführt. Die Eigenfunktionen von \tilde{f}_q sind wieder die modifizierten HF-Orbitale. Die Orbitalenergien sind aber $\bar{\varepsilon}_k = \varepsilon_k$ für k besetzt und $\bar{\varepsilon}_k = \varepsilon_k + \langle k | W_q - f_q | k \rangle$ für k unbesetzt. Die ungestörten Anregungsenergien sind damit also $\Delta E_{k\mu\nu}^0 = \varepsilon_k - \varepsilon_\mu - \varepsilon_\nu + \langle k | W_q - f_q | k \rangle$. Diese Werte liegen ziemlich nahe an den Erwartungswerten (C 3), denn die Summe aus den Zweielektronenintegralen in (C 3) kompensiert sich fast. Es zeigte sich auch an den numerischen Ergebnissen, daß \tilde{f}_q besser als f_q geeignet ist. Für alle numerischen Rechnungen im Abschnitt D wird deshalb der Operator \tilde{f}_q verwendet. Im Massenoperator (B 10) verschwindet auch mit \tilde{f}_q der 2. Term. Der 1. Term lautet $(1 - \delta_{kl}) \langle k | W_q - f_q | l \rangle$ und im 3. Term sind die ε_k alle durch $\bar{\varepsilon}_k$ zu ersetzen. Es wird im folgenden für $\bar{\varepsilon}_k$ wieder ε_k geschrieben. Betrachtet man das Eigenwertspektrum $E(\varepsilon)$ der Matrix $[\varepsilon_k \delta_{kl} + M_{kl}(\varepsilon)]$, so geben die Schnittpunkte dieser $E(\varepsilon)$ -Linien mit der Geraden $E = \varepsilon$ für $\varepsilon < 0$ die Lösungen von (B 8).

Dies ist in Abb. 1 qualitativ für ein einfaches Eigenwertspektrum dargestellt. Die Lösungen E_1 und E_3 in Abb. 1 gehören zu 1-Lochzuständen und die anderen Lösungen zu 2-Loch-1-Teilchenzuständen. Für

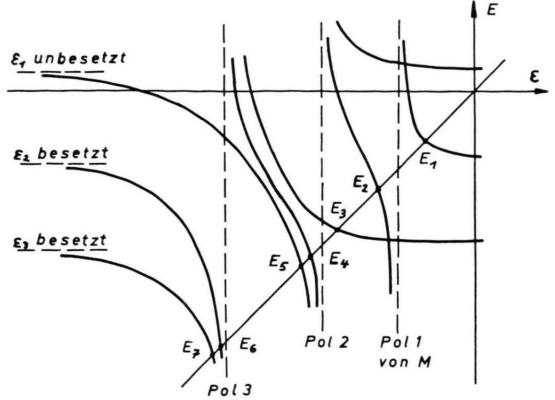


Abb. 1. Ein Beispiel für ein einfaches Eigenwertspektrum der Matrix $(\varepsilon_k \delta_{kl} + M_{kl}(\varepsilon))$.

die 1-Lochzustände kann (B 8) ohne weiteres nach dem obigen Iterationsverfahren gelöst werden, wenn man die ungestörten $\Delta E_\nu^0 = -\varepsilon_\nu$ (ν besetzt) als Ausgangsenergien verwendet. Diese ΔE_n ergeben die vertikalen Ionisationsenergien. Für die 2-Loch-1-Teilchenzustände muß das Iterationsverfahren modifiziert werden, denn bei $\varepsilon = \varepsilon_{k\mu\nu} = -\Delta E_{k\mu\nu}^0$ hat der Massenoperator Pole (Abb. 1). Die Lösungen liegen zum Teil ziemlich dicht an diesen Polen, so daß auch eine Iteration mit Ausgangswerten dicht bei diesen Polen im allgemeinen nicht konvergiert. Es wird ein bestimmter Pol $\varepsilon = \varepsilon_{k\mu\nu}$ betrachtet. Mit

$$M_{ij}(\varepsilon) = \frac{T_{ij}}{\varepsilon - \varepsilon_{k\mu\nu}} + S_{ij}(\varepsilon), \quad (\text{C } 5)$$

wobei $S_{ij}(\varepsilon)$ bei $\varepsilon = \varepsilon_{k\mu\nu}$ keinen Pol mehr haben soll, erhält man eine zu (B 8) äquivalente Gleichung

$$\sum_j \{(\varepsilon_i \delta_{ij} + S_{ij}(-\Delta E_n))(-\Delta E_n - \varepsilon_{k\mu\nu}) + T_{ij}\} c_n^j = -e_n c_n^i \quad (\text{C } 6)$$

mit

$$e_n = \Delta E_n (\Delta E_n + \varepsilon_{k\mu\nu}) > 0$$

und

$$-\Delta E_n = \frac{1}{2} \varepsilon_{k\mu\nu} - \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{k\mu\nu}}{2}\right)^2 + e_n}.$$

Die zu jedem Pol gehörende Gleichung dieser Art kann jetzt mit der Ausgangsenergie $\Delta E_{k\mu\nu}^0$ iterativ gelöst werden. Der 1. Schritt liefert die Gleichung

$$\sum_i T_{ij} c_n^j = -e_n c_n^i. \quad (\text{C } 7)$$

Die T -Matrix hat genau soviele Eigenwerte ungleich Null, wie die Aufspaltung des ungestörten Zustandes ($k\mu\nu$) beträgt. Es zeigte sich, daß diese beiden Lösungsverfahren für die 1-Lochzustände und die 2-Loch-1-Teilchenzustände für die numerische Durchführung recht gut geeignet sind. Jeder Zustand n bringt nach der Normierung der c_n^i mit (B 9) zur Dichtematrix den Beitrag $R_{ij}^n = c_n^i c_n^{*j}$. Für die praktische Durchführung des Verfahrens ist die Ausnutzung der Symmetrie des Moleküls von Vorteil. Für den Grundzustand mit abgeschlossenen Schalen sind die Green-Funktion $G(q_1, q_2, \epsilon)$ und der Massenoperator $M(q_1, q_2, \epsilon)$ totalsymmetrisch. Die M -Matrix zerfällt also nach irreduziblen Darstellungen. Die Übergangsamplitude Φ_n hat die gleiche Symmetrie wie der Zustand $\Psi_n(N-1)$ in (B 3), oder sie verschwindet. Insbesondere muß $\Phi_n=0$ sein, wenn $\Psi_n(N-1)$ kein Dublett ist und die räumliche Symmetrie nicht durch eine Einelektronenfunktion realisiert werden kann (z. B. Σ^- bei einem zweiatomigen Molekül). Die Aufspaltung eines ungestörten Zustandes ($k\mu\nu$) (Anzahl der Eigenwerte $\neq 0$ der T -Matrix) ist also durch die Anzahl der Dublettzustände in ($k\mu\nu$) gegeben, deren räumliche Symmetrie von den modifizierten HF-Orbitalen dargestellt werden kann.

D. Die Anwendung des Verfahrens auf die Grundzustände der Moleküle LiH und NH₃

Für den ersten Test des Verfahrens wurde das einfache Molekül LiH gewählt. Der AO-Basisatz besteht aus den folgenden Gauß-Lobe-Funktionen: Die neun primitiven Gauß-Funktionen vom s -Typ für das Li-Atom nach WHITTEN¹³ werden zu vier s -Gruppen kontrahiert. Die Kontraktion ist bei der kurz- und mittelreichweiten Gruppe wie beim Li. Von der langreichweiten Gruppe des Li wird die Komponente mit dem kleinsten Exponenten abgetrennt.

Zusätzlich werden je zwei primitive Gauß-Funktionen vom p_x, p_y, p_z -Typ (Exponent $\alpha = 0,0777$, Lobe-Separation $s = 0,7171$ und $\alpha = 0,3428$, $s = 0,1350$) am Li-Kern verwendet. Von der aus fünf primitiven Gauß-Funktionen bestehenden s -Gruppe für das H-Atom¹⁴ wird die Komponente mit dem kleinsten Exponenten abgetrennt. Dies ergibt zwei s -Gruppen am H-Kern (Skalenfaktor $\eta = 1,0$). Dazu kommt je eine primitive Gauß-Funktion vom p_x, p_y, p_z -Typ ($\alpha = 0,0833$, $s = 0,933$) am H-Kern,

sowie eine primitive Gauß-Funktion vom s -Typ auf der Kernverbindungsleitung ($\alpha = 0,6020$, Abstand vom Li = 1,4158). Der Basisatz wird so groß gewählt, damit genügend viele MO's bzw. NO's zur Verfügung stehen, um die Wirksamkeit der Auswahl der NO's nach den Besetzungsgrößen bei der CI-Rechnung zu untersuchen. Die SCF-Rechnung mit diesen 16 Funktionen ergibt beim exp. Kernabstand von 3,015 a. u. für den Grundzustand ${}^1\Sigma^+ = (1\sigma)^2(2\sigma)^2$ die SCF-Energie $E = -7,9823$ a. u. Zusätzlich zu den beiden besetzten SCF-Orbitalen 1σ und 2σ ergeben sich noch acht virtuelle σ -Orbitale und drei π -Orbitale. Bei der Approximation der Green-Funktion sind einige Vereinfachungen möglich. Die tiefliegenden besetzten SCF-Orbitale weichen im allgemeinen nur wenig von den NO's mit Besetzungsgrößen nahe an eins ab. Die Verwendung dieser SCF-Orbitale direkt als NO's (mit Besetzungsgrößen eins) wird daher bei Energieberechnungen oft ausreichend sein. Nur die besetzten SCF-Orbitale mit der jeweils höchsten Orbitalenergie von jeder irreduziblen Darstellung sollen zusammen mit den unbesetzten SCF-Orbitalen durch NO's ersetzt werden. Dies läßt sich erreichen, indem der Massenoperator $M_{kl}(\epsilon)$ nur im Raum dieser Orbitale berechnet wird. Es werden weiterhin nur Zustände benutzt, die Löcher in der 2σ -Schale haben. Es zeigte sich, daß Zustände mit Löchern in der 1σ -Schale nur verschwindend kleine Beiträge zur Dichtematrix liefern. Man erhält so insgesamt 13 Zustände [$(1\sigma)^2 n \sigma = {}^2\Sigma^+$ mit $n = 2, 3, \dots, 10$ und $(1\sigma)^2 n \pi = {}^2\Pi$ mit $n = 1, 2, 3$]. In diesem einfachen Fall tritt also keine Aufspaltung der ungestörten Zustände durch die Störung auf. Die störungstheoretisch berechneten NO's (GR-NO's) werden zunächst mit NO's aus einer CI-Rechnung unter Verwendung des gesamten Basisatzes verglichen (CI-NO's). In diesem einfachen Fall läßt sich eine vollständige CI-Rechnung leicht durchführen. Das „Core“ ist bei allen CI-Rechnungen immer $(1\sigma)^2$, d. h. in allen Slater-Determinanten sind die Funktionen $1\sigma\alpha$ und $1\sigma\beta$ festgehalten.

Die CI-Rechnungen liefern also nur Korrelationsenergie für das $(2\sigma)^2$ -Elektronenpaar. Der Basisatz würde auch nur extrem wenig Korrelationsenergie für das $(1\sigma)^2$ -Paar ergeben. Die Tab. 1 zeigt die Besetzungsgrößen der GR-NO's und der CI-NO's. In Tab. 2 sind die Entwicklungskoeffizienten der MO's, GR-NO's und der CI-NO's für die Orbitale $2\sigma, 3\sigma, 4\sigma, 1\pi, 2\pi, 3\pi$ gegenübergestellt. Die restlichen Orbitale verhalten sich ähnlich. Die MO's sind nach steigen-

Tab. 1. Die Besetzungszahlen der NO's aus der Green-Funktion (GR-NO's) und aus der CI-Wellenfunktion (CI-NO's), sowie die Orbitalenergien der MO's für LiH.

NO bzw. MO	Besetzungszahlen		Orbital- energien der MO's in a.u.
	GR-NO	CI-NO	
1 σ	1,0	1,0	-2,4463
2 σ	0,98248	0,974326	-0,3007
3 σ	0,007761	0,018585	0,0149
4 σ	0,001779	0,002732	0,1343
5 σ	0,0002246	0,0001547	0,2531
6 σ	0,0000842	0,0000556	0,3669
7 σ	0,0000050	0,0000011	0,7513
8 σ	0,0000033	0,0000004	0,9705
9 σ	0,0000005	0,0000002	1,5006
10 σ	0,0000002	0,0000000	44,8217
1 π	0,0014088	0,0020621	0,1106
2 π	0,0000516	0,0000101	0,2646
3 π	0,0000059	0,0000073	0,6581
$\sum n_k$	1,99527	2,0	

den Orbitalenergien geordnet. Man sieht, daß die GR-NO's recht gut mit den CI-NO's übereinstimmen. Die Übereinstimmung ihrer Besetzungszahlen ist nicht so gut. Im wesentlichen wird aber gegenüber den Besetzungszahlen der CI-NO's der richtige Verlauf wiedergegeben. Insbesondere zeigt sich in beiden Fällen ein großer Sprung in den Besetzungszahlen von 1 π nach 2 π . Die unbesetzten MO's weichen von den NO's erheblich ab. Die Energie des 1-Lochzustandes (1 σ)²2 σ gibt die erste vertikale Ionisationsenergie an. Es ergibt sich dafür 7,62 eV gegenüber 8,18 eV aus der 2 σ -Orbitalenergie nach dem Koopmanschen Theorem (exp. Wert $6,5 \pm 0,5$ eV). Die Eigenschaften der GR-NO's werden durch

CI-Rechnungen getestet. Das volle CI ergibt eine maximale Korrelationsenergie (bezogen auf die berechnete SCF-Energie) von $E_{\text{kor}} = -0,02323$ a.u. Zunächst wird ein CI unter Verwendung von GR-NO's mit Besetzungszahlen größer als 10^{-5} durchgeführt. Dieser Valenzsatz A umfaßt die NO's 2 σ , 3 σ , 4 σ , 5 σ , 6 σ , 1 π , 2 π . Zum Vergleich wird dann eine Rechnung mit MO's bei Benutzung der den NO's entsprechenden Orbitalen durchgeführt. Danach werden die Orbitale 6 σ und 2 π aus dem Valenzsatz A fortgelassen. Dies gibt den Valenzsatz B mit Besetzungszahlen bis 10^{-4} . Damit wird wieder je ein CI mit GR-NO's und den entsprechenden MO's durchgeführt. Die Tab. 3 zeigt die Ergebnisse. Man sieht, daß die GR-NO's sehr gute Konvergenzeigenschaften zeigen. Noch mit dem kleinen Valenzsatz B erhält man mit NO's fast die gesamte Korrelationsenergie, während die MO's hier kaum noch Korre-

Tab. 3. CI-Rechnungen für LiH zum Test der GR-NO's.

CI	Grund- zustands- energie a.u.	Korre- lations- energie a.u.	% von max. E_{kor}
volles CI	- 8,00621	- 0,02323	100
Valenzsatz A			
2 σ , 3 σ , 4 σ , 5 σ , 6 σ , 1 π , 2 π			
mit GR-NO's	- 8,00611	- 0,02314	99,6
mit MO's	- 7,99292	- 0,00995	42,8
Valenzsatz B			
2 σ , 3 σ , 4 σ , 5 σ , 1 π			
mit GR-NO's	- 8,00458	- 0,02179	93,8
mit MO's	- 7,98621	- 0,00323	13,9

Tab. 2. Die Entwicklungskoeffizienten der MO's, GR-NO's und CI-NO's 2 σ , 3 σ , 4 σ , 1 π , 2 π , 3 π für LiH.

AO	2 σ MO	2 σ GR-NO	2 σ CI-NO	3 σ MO	3 σ GR-NO	3 σ CI-NO	4 σ MO	4 σ GR-NO	4 σ CI-NO
1S _{Li}	- 0,0063	- 0,0064	- 0,0066	- 0,0037	- 0,0058	- 0,0060	0,0078	0,0098	0,0094
2S _{Li}	- 0,1263	- 0,1253	- 0,1267	- 0,1306	- 0,1028	- 0,0946	0,0958	0,2452	0,2277
3S _{Li}	0,2978	0,3172	0,3353	- 0,2368	0,4988	0,5984	- 0,9428	- 0,7026	- 0,7573
4S _{Li}	0,0611	0,0706	0,0895	0,9882	0,2123	0,2345	1,6587	0,2691	0,2856
1Z _{Li}	0,1629	0,1725	0,1743	- 0,5270	0,2799	0,3087	0,9931	- 0,3667	- 0,4087
2Z _{Li}	0,0761	0,0753	0,0714	- 0,0135	0,1162	0,0969	0,0126	- 0,1074	- 0,1217
1S _H	0,4654	0,4683	0,4697	- 0,0920	- 1,1244	- 1,0654	- 0,0275	- 0,0356	- 0,0629
2S _H	0,2485	0,2201	0,1947	0,0010	0,3456	0,1848	- 0,9773	1,1007	1,1791
1Z _H	0,0364	0,0436	0,0456	- 0,1213	- 0,0132	0,0030	0,1909	0,2816	0,2595
S _{LiH}	0,0241	0,0256	0,0255	- 0,0438	- 0,0201	- 0,0238	0,0192	- 0,7477	- 0,7287
AO	1 π MO	1 π GR-NO	1 π CI-NO	2 π MO	2 π GR-NO	2 π CI-NO	3 π MO	3 π GR-NO	3 π CI-NO
1X _{Li} , 1Y _{Li}	1,0071	- 0,0007	- 0,0358	- 0,9421	0,8843	0,7304	- 0,7401	1,2913	1,3837
2X _{Li} , 2Y _{Li}	0,0464	0,1908	0,2091	0,0310	0,5410	0,6569	1,1807	- 1,0335	- 0,9601
1X _H , 1Y _H	- 0,0476	0,9269	0,9443	1,3898	- 0,9242	- 0,8579	0,1149	- 0,4835	- 0,5651

lationsenergie liefern. Die NO's sind aber nur für den Grundzustand geeignet, für den sie berechnet wurden. Beim Valenzsatz A ergibt sich mit MO's für die Anregungsenergie zum ersten angeregten $^1\Sigma^+$ -Zustand ($X \rightarrow A$ exp. Anregungsenergie $T_e = 3,28$ eV) 3,43 eV, mit NO's erhält man dagegen den völlig falschen Wert von 6,9 eV.

Das Molekül NH_3 wird als komplizierteres Beispiel zum Test des Verfahrens gewählt. Es wird ein Basissatz aus 20 Atomfunktionen verwendet. Er besteht aus 10 primitiven Gauß-Funktionen vom s-Typ und 5 primitiven Funktionen vom p-Typ für das N-Atom nach WHITTEN¹³. Die Kontraktion der Funktionen ist wie beim N-Atom. Nur von der mittel- und langreichweitigen s-Gruppe ist jeweils eine Komponente mit dem kleinsten Exponenten abgetrennt, und von der p-Gruppe sind zwei Komponenten mit den kleinsten Exponenten abgetrennt. Für die H-Kerne werden die gleichen zwei s-Gruppen wie beim LiH verwendet. Der Skalenfaktor ist hier aber $\eta = \sqrt{2},0$. Dieser Basissatz ist so groß, daß die Verwendung aller sich ergebenden MO's in der CI-Rechnung nicht mehr möglich ist. Das Verfahren zur Berechnung der NO's könnte hier also von praktischem Wert sein. Die SCF-Rechnung liefert für den $^1A_1 = (1a_1)^2(2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2$ -Grundzustand bei der Geometrie $R_{N-H} = 1,008 \text{ \AA}$ und Winkel $\text{HNH} = 107,3^\circ$ die SCF-Energie $E = -56,1711 \text{ a.u.}$ (exakte SCF-Energie $-56,223 \text{ a.u.}$, exakte Grundzustandsenergie $-56,5818 \text{ a.u.}$). Zur Approximation der Green-Funktion werden Zustände mit Löchern in der $1a_1$ -Schale nicht berücksichtigt. Außerdem wer-

den noch einige Zustände mit Teilchen in Orbitalen mit sehr hohen Orbitalenergien fortgelassen. Diese Zustände bestimmen im wesentlichen nur die NO's mit den kleinsten Besetzungszahlen, die in der CI-Rechnung sowieso nicht berücksichtigt werden. Es treten hier Aufspaltungen der ungestörten Zustände durch die Störung auf, z. B. enthält der Zustand $(1e)^2(3a_1)^22e$ die Doublets 2A_1 , $3 \times ^2E$ und 2A_2 , davon liefern die A_1 - und E-Zustände Übergangsamplituden ungleich Null. Die Tab. 4 zeigt die Besetzungszahlen der NO's und die Orbitalenergien der MO's. Für die Orbitale $9a_1$ und $10a_1$ sind keine Besetzungszahlen angegeben, denn die entsprechenden Zustände wurden nicht berücksichtigt. Die Besetzungszahlen von $1a_1$ und $2a_1$ sind nach der Approximation von $M_{kl}(\varepsilon)$ automatisch eins (wie beim LiH). Es werden CI-Rechnungen [Core = $(1a_1)^2$] mit dem Valenzsatz A bestehend aus den Orbitalen $2a_1, 3a_1, 4a_1, 5a_1, 6a_1, 1e, 2e, 3e$ und dem Valenzsatz B, in dem die Orbitale $6a_1$ und $3e$ fortgelassen sind, jeweils mit NO's und MO's durchgeführt. Dabei sind nur Slater-Determinanten mit Einfach- und Zweifachanregungen gegenüber der Grundkonfiguration berücksichtigt. Dies ist zulässig, da bekanntlich Zweifachanregungen den weitaus größten Teil der Korrelationsenergie liefern. Die Ergebnisse zeigen die Tabelle 5. Man sieht, daß die Konvergenzeigen-

Tab. 5. CI-Rechnungen für NH_3 zum Test der GR-NO's.

CI	Grund- zustands- energie a.u.	Korre- lations- energie a.u.
Valenzsatz A		
$2a_1, 3a_1, 4a_1, 5a_1, 6a_1, 1e, 2e, 3e$	mit NO's $-56,29185$	$-0,1207$
	mit MO's $-56,24572$	$-0,0746$
Valenzsatz B		
$2a_1, 3a_1, 4a_1, 5a_1, 1e, 2e$	mit NO's $-56,27327$	$-0,1022$
	mit MO's $-56,20874$	$-0,0376$

schaften der NO's wesentlich besser als die der MO's sind. Durch den Valenzsatz A ergibt sich hier wahrscheinlich nicht in gleichem Maße wie beim LiH die gesamte mögliche Korrelationsenergie, denn die Besetzungszahlen fallen beim LiH schneller ab. Für die Geometrie und die Inversionsbarriere E_{inv} erhält man die folgenden Werte: Die SCF-Rechnung ergibt $R_{N-H} = 0,993 \text{ \AA}$, Winkel $\text{HNH} = \gamma = 116,3^\circ$ mit der Energie $E = -56,17498 \text{ a.u.}$ und $E_{\text{inv}} = 0,00053 \text{ a.u.}$ Die CI-Rechnung mit GR-NO's und dem Va-

Tab. 4. Die Besetzungszahlen der GR-NO's und die Orbitalenergien der MO's für NH_3 .

NO bzw. MO	Besetzungszahlen der GR-NO's	Orbitalenergien der MO's in a.u.
$1a_1$	1,0	-15,5371
$2a_1$	1,0	-1,1522
$3a_1$	0,9824	-0,4162
$4a_1$	0,01033	0,2774
$5a_1$	0,005935	0,7035
$6a_1$	0,000942	1,3515
$7a_1$	0,000204	1,4761
$8a_1$	0,000121	3,8153
$9a_1$	-	12,2134
$10a_1$	-	311,2061
$1e$	0,9845	-0,6296
$2e$	0,009734	0,3782
$3e$	0,001470	0,6662
$4e$	0,000247	1,5294
$5e$	0,000028	3,9865
$\sum n_k$	4,99163	-

lenzsatz A liefert $R_{N-H} = 1,011 \text{ \AA}$, $\gamma = 114,8^\circ$ mit $E = -56,29492 \text{ a.u.}$ und $E_{\text{inv}} = 0,00146 \text{ a.u.}$ (exp. Werte sind $R_{N-H} = 1,0116 \text{ \AA}$, $\gamma = 106,7^\circ$, $E_{\text{inv}} = 0,0092 \text{ a.u.}$). Es ergibt sich also eine wesentlich zu kleine Pyramidenhöhe und eine zu kleine Inversionsbarriere. Dies ist nach den Ergebnissen von CLEMENTI^{15, 16} verständlich. Dort wird gezeigt, daß dies durch eine unzureichende SCF-Approximation bei Verwendung nur von s- und p-Funktionen verursacht wird. Das $3a_1$ -Orbital kann beim nicht ebenen NH_3 nur durch zusätzliche Anteile von d-Funktionen um den N-Kern gut approximiert werden. Bei CLEMENTI¹⁶ wird ein großer Basissatz aus 56 cart. Gauß-Gruppen vom s-, p- und d-Typ für eine SCF-Rechnung verwendet. Es ergibt sich dort $R_{N-H} = 1,00 \text{ \AA}$, $\gamma = 107,2^\circ$ mit $E = -56,22192 \text{ a.u.}$ und $E_{\text{inv}} = 0,00809 \text{ a.u.}$ Man findet in dieser Arbeit auch eine Zusammenstellung aller bisherigen Arbeiten über das NH_3 . Für die erste und zweite Ionisationsenergie liefert die Green-Funktion-Methode bei $R_{N-H} = 1,008 \text{ \AA}$ und $\gamma = 107,3^\circ$ die Werte $I_1 = 9,25 \text{ eV}$ und $I_2 = 15,87 \text{ eV}$. Aus den Orbitalenergien erhält man $I_1 = 11,30 \text{ eV}$ und $I_2 = 17,13 \text{ eV}$. Die exp. Werte sind $I_1 = 10,15 \text{ eV}$ und $I_2 = 15,3 \text{ eV}$. Der Wert für I_1 ergibt sich also nicht sehr gut. Es zeigt sich aber, daß dies auch an der unzureichenden Approximation des $3a_1$ -Orbitals liegt. Verwendet man eine einkomponentige d-Funktion am N-Kern ($\alpha = 0,674$, $s = 0,2$), so erhält man aus der Green-Funktion $I_1 = 9,78 \text{ eV}$ und $I_2 = 15,78 \text{ eV}$ und aus den Orbitalenergien $I_1 = 11,50 \text{ eV}$ und $I_2 = 17,04 \text{ eV}$. Der Wert I_1 aus der Green-Funktion ist jetzt also wesentlich besser. Bei dem um die d-Gruppe erweiterten Basissatz

zeigt sich der Vorteil bei Benutzung von NO's noch deutlicher. Es ergibt sich bei $R_{N-H} = 1,008 \text{ \AA}$, $\gamma = 107,3^\circ$ für die SCF-Rechnung $E = -56,19059 \text{ a.u.}$ und mit dem Valenzsatz A für die CI-Rechnung mit GR-NO's $E = -56,32063 \text{ a.u.}$, mit MO's dagegen nur $E = -56,26094 \text{ a.u.}$

E. Diskussion

An den beiden Beispielen LiH und NH_3 zeigt sich, daß die Green-Funktion-Methode natürliche Orbitale zu berechnen gestattet, die bei CI-Rechnungen von Nutzen sein können. Außerdem erhält man aus der Green-Funktion recht brauchbare Ionisationsenergien. Man sollte annehmen, daß die Erweiterung der Methode auf offene Schalen und angeregte Zustände ähnlich gute NO's für diese Zustände zu berechnen erlaubt. Zur numerischen Durchführung der Methode wäre noch zu sagen, daß nach den bisherigen Erfahrungen die erforderliche Rechenzeit zur Berechnung der NO's kleiner ist als die zu einer vollständigen CI-Rechnung mit MO's erforderlichen Zeit, abgesehen davon, daß aus rechentechnischen Gründen eine vollständige CI-Rechnung oft überhaupt nicht möglich ist.

Herrn Prof. B. KOCKEL und Frau Prof. S. D. PEYERIMHOFF danke ich für ihr Interesse an dieser Arbeit und für die Unterstützung bei der Durchführung. Frau Prof. PEYERIMHOFF möchte ich besonders für die Überlassung der Computerprogramme für das SCF- und CI-Verfahren danken. Weiterhin danke ich den Mitarbeitern des Rechenzentrums der Justus-Liebig-Universität Gießen für die Unterstützung bei der Durchführung der numerischen Rechnungen.

- ¹ C. C. J. ROOTHAAN, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 [1951].
- ² C. C. J. ROOTHAAN, Rev. Mod. Phys. **32**, 179 [1960].
- ³ P. O. LÖWDIN, Phys. Rev. **97**, 1474 [1955].
- ⁴ P. O. LÖWDIN u. H. SHULL, Phys. Rev. **101**, 1730 [1956].
- ⁵ W. P. REINHARDT u. J. D. DOLL, J. Chem. Phys. **50**, 2767 [1969].
- ⁶ J. SIMONS, J. Chem. Phys. **55**, 1218 [1971].
- ⁷ D. A. KIRZHNITS, Field Theoretical Methods in Many-Body Systems, Pergamon Press, London 1967.
- ⁸ A. B. MIGDAL, Theorie of Finite Fermi Systems, Intersc. Publishers, New York 1967.
- ⁹ A. A. ABRIKOSOV, L. P. GORKOV, and I. YE. DZYALOSHINSKII, Quantum Field Theoretical Methods in Statistical Physics, Pergamon Press, London 1965.
- ¹⁰ H. P. KELLY, Phys. Rev. **136**, B 896 [1964].
- ¹¹ J. SILVERSTONE and MOON-LUNG YIN, J. Chem. Phys. **49**, 2026 [1968].
- ¹² S. HUZINAGA and C. ARNAU, Phys. Rev. **1**, 1285 [1970].
- ¹³ J. L. WHITTEN, J. Chem. Phys. **44**, 359 [1966].
- ¹⁴ S. D. PEYERIMHOFF, R. J. BUENKER u. L. C. ALLEN, J. Chem. Phys. **45**, 734 [1966].
- ¹⁵ R. G. BODY, D. S. MCCLURE u. E. CLEMENTI, J. Chem. Phys. **49**, 4916 [1968].
- ¹⁶ A. RAUK, L. C. ALLEN u. E. CLEMENTI, J. Chem. Phys. **52**, 4133 [1970].