

## NOTIZEN

### **Zur Beschreibung von Atomrümpfen mit kleinen Basissätzen im Rahmen des SCF-MO-LCGO-Verfahrens**

S.-J. Wang

Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart  
(Z. Naturforsch. **28a**, 1036–1037 [1973]; eingegangen am 12. März 1973)

*Describing of the core with small basis sets of the SCF-MO-LCGO-method*

The approximation of the stable core has been investigated, using small basis sets of the SCF-MO-LCGO-method. The results of the calculated three Gauss-functions and the total energies for the configuration  $(1s)^2(2s)^2$  of  $B^+$ ,  $C^{2+}$ ,  $N^{3+}$ ,  $O^{4+}$  and  $F^{5+}$  are given and compared with the basis sets of five Gauss-functions. A discussion on the quality of these basis sets for molecular calculations is given.

#### *Einleitung*

Bei der Beschreibung der physikalischen Eigenchaften, insbesondere der Elektronenstrukturen großer Moleküle (ohne zu großen Aufwand an Rechenzeit), ist gegenwärtig die Bestimmung der kleinen Basissätze von großem Interesse<sup>1</sup>. Die kleinen Basissätze mit Slater-Orbitale sowie mit Gauß-Orbitale waren daher Gegenstand zahlreicher Untersuchungen<sup>2</sup>.

In der vorliegenden Arbeit sind im Rahmen der ab-initio-Rechnungen und mit Hilfe des in letzter Zeit entwickelten SCF-MO-P(LCGO)-Verfahrens die kleinen Basissätze am Beispiel von drei Gauß-Funktionen  $\chi_p$  untersucht worden<sup>3,4</sup>, um dann danach Rechnungen durchzuführen, die zeigen sollen, wie genau die Darstellungen bezüglich der Dichteverteilungen der Elektronen in Atomen und Molekülen auf diese Weise zu erhalten sind.

Die Gauß-Funktionen  $\chi_p$  haben das folgende Aussehen

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

wobei  $\eta_p$  sowie  $r_p$  (Ort der Funktion) vorerst frei sind.

Die Rechnungen wurden in der Weise durchgeführt, daß sich die Funktionsbasis aus Funktionen zusammensetzt, die aus Atomrechnungen im Rahmen

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Preuss, Institut für Theoret. Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 1, Postfach 560.

des Energievariationsverfahrens gewonnen wurden und die im wesentlichen zur approximativen Erfassung der Konfiguration  $(1s)^2(2s)^2$  herangezogen werden. Die Approximation der 2p-Funktion im Koordinatenursprung ( $r_p = 0$ ) wird dann jeweils durch eine „p-Gruppe“ in X-, Y- und Z-Richtung an den Atomen oder Molekülen ausgeführt, indem zwei Gauß-Funktionen mit gleichem  $\eta_p$ -Wert zu einer p-Gruppe zusammengefaßt werden, die symmetrisch zum Koordinatenursprung liegt und die im Rahmen einer festen Linearkombination mit verschiedenem Vorzeichen in die Rechnung eingeht. Auf diese Weise ist die Knotenebene der p-Funktion garantiert<sup>5</sup>.

$$\chi_p(\eta_p, r_p) - \chi_p(\eta_p, -r_p). \quad (2)$$

Es ist noch zu bemerken, daß es in manchen Fällen nicht unbedingt notwendig ist, die bezüglich des Energieminimums gut approximierten p-Funktionen aus den Atomrechnungen weiterzuverwenden, da in Molekülen die p-Funktionen durch die gegenseitigen Wechselwirkungen der Atome verändert sein können, während die  $(1s)^2(2s)^2$ -Rümpfe dagegen näherungsweise erhalten bleiben<sup>3,5</sup>.

#### *Ergebnisse und Diskussionen*

Die vorliegende Untersuchung geht von der Beschreibung des Atomrumpfs  $(1s)^2(2s)^2$  mit drei Gauß-Funktionen aus, wobei die Atomorbitale  $\Phi_j$  als Kombination dieser drei Funktionen angesetzt werden (LCGO-Darstellung)

$$\Phi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 + c_3 \chi_3. \quad (3)$$

Die drei Gauß-Funktionen sind im Atom lokalisiert ( $r_p = 0$ ) und besitzen die Parameter  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  und  $\eta_3$  (Gl. (1)). Sie werden zunächst auf das Minimum der Gesamtenergie variiert.

Die Bestimmung dieses Basissatzes, also der  $\eta$ -Werte, wurde mit Hilfe einer graphischen Methode durchgeführt. Die Genauigkeit der Ergebnisse wurde dann anschließend durch geringe Korrekturen verbessert. Die Endergebnisse zeigt die Tab. 1 für  $B^+$ ,  $C^{2+}$ ,  $N^{3+}$ ,  $O^{4+}$  und  $F^{5+}$ . Die dazugehörigen Gesamtenergien ( $\epsilon_{\min}$ ) für die Konfiguration  $(1s)^2(2s)^2$  sind mit denen des Basissatzes mit fünf Gauß-Funktionen<sup>3</sup> in Tab. 2 gegenübergestellt.

Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen drei Gauß-Funktionen wurden zunächst für einige Molekülrechnungen in der Weise angewandt<sup>6</sup>, daß die p-Funktionen jeweils an Atomen und an Molekülen

Tab. 1.  $\eta_1$ -,  $\eta_2$ - und  $\eta_3$ -Werte für die Konfiguration  $(1s)^2(2s)^2$ .

Z	Atom/Ion	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$
5	B <sup>+</sup>	0,25	4,5	28,5
6	C <sup>2+</sup>	0,39	6,9	47,9
7	N <sup>3+</sup>	0,59	9,9	68,5
8	O <sup>4+</sup>	0,83	12,9	89,3
9	F <sup>5+</sup>	1,10	16,1	108,4

Tab. 2.  $\varepsilon$ -Werte für die Konfiguration  $(1s)^2(2s)^2$  mit drei und mit fünf Gauß-Funktionen.

Z	Atom/Ion	$\varepsilon_{\min}$ mit drei GF (at. E.)	$\varepsilon_{\min}$ mit fünf GF (at. E.)
5	B <sup>+</sup>	23,5203	24,1923
6	C <sup>2+</sup>	35,4083	36,3285
7	N <sup>3+</sup>	49,7214	50,9722
8	O <sup>4+</sup>	66,4934	68,1119
9	F <sup>5+</sup>	85,7054	87,7469

bezüglich der Gesamtenergien minimiert wurden. Es ergab sich dabei, daß die besten p-Funktionen bezüglich des Energieminimums aus den Atomrechnungen von den p-Funktionen aus Molekülrechnungen abweichen, während die Dipolmomente und die Ladungsverteilungen jedoch im allgemeinen in guter Übereinstimmung beschrieben werden konnten<sup>6</sup>. Dies liegt sicherlich daran, daß im Grunde der beste kleine Basissatz für die Gesamtenergie nicht immer zugleich der beste Basissatz für andere physikalische und chemische Eigenschaften ist<sup>7</sup>. Demzufolge müßte von Fall zu Fall das Ziel der Untersuchung bei der Bestimmung von p-Funktionen festgelegt werden, um zu entscheiden, ob Atomrechnungen oder Molekülrechnungen zur Bestimmung der Parameter für ein bestimmtes Molekülsystem vorzuziehen sind, zumal die gegenseitigen Wechselwirkungen

<sup>1</sup> H. Johansen, Theor. Chim. Acta **21**, 9 [1971].

<sup>2</sup> P. Ros, Theor. Chim. Acta **27**, 95 [1972].

<sup>3</sup> H. Preuss, Z. Naturforsch. **20 a**, 1290 [1965].

<sup>4</sup> H. Preuss u. G. Diercksen, Intern. J. Quantum Chem. **I**, 349 [1967].

<sup>5</sup> H. Preuss, Z. Naturforsch. **11 a**, 823 [1956].

der Atome, die ja zur Veränderung der p-Funktionen in Moleküle beitragen, anscheinend bei verschiedenen Molekülen unterschiedlich sein können.

Nach den obigen Untersuchungen sprechen die Ergebnisse bei einfachen Molekülen in allen Fällen für die Anwendung der p-Funktionen, die sich aus den Atomrechnungen ergeben. Dies gilt sicherlich nicht für alle Moleküle, denn erfahrungsgemäß liefert gerade die Bestimmung der p-Funktionen am jeweiligen Molekül eine weitere Flexibilität der Gesamtbasis<sup>3</sup>.

Der Fehler, der bei der Beschreibung von Atomrumpfen mit kleinen Basissätzen entsteht, könnte unter diesen Umständen jedenfalls teilweise verbessert werden. Die qualitative Brauchbarkeit der Basissätze mit drei Gauß-Funktionen oder eventuell noch kleinerer Basissätze zur Atomrumpfbeschreibung bei Molekülrechnungen ist insofern vorhanden, als bei der Minimisierung der p-Gruppen am jeweiligen System konsistent vorgegangen wird, da solche Rechnungen nur die richtigen Proportionen qualitativ wiedergeben sollen.

Es läßt sich ferner bei der Auftragung der Ergebnisse aus Tab. 1 jeweils für  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  und  $\eta_3$  erkennen, daß ein nahezu konstantes Verhältnis vom  $\eta$ -Wert zwischen Z und Z + 1 von B<sup>+</sup> bis F<sup>5+</sup> in der ersten Achterperiode vorliegt. Diese Konstanz ist bei anderen Basissätzen ebenfalls beobachtet worden und kann nach Szöke und Preuss<sup>8</sup> für alle Atome und Ionen der ersten Achterperiode verallgemeinert werden, wenn die  $\eta$ -Werte durch die Quadrate der entsprechenden Elektronegativitäten dividiert werden.

Alle Rechnungen der vorliegenden Arbeit wurden mit dem MOLPRO-Programm auf der CDC 6600 durchgeführt. — Herrn Prof. Dr. H. Preuss danke ich herzlich für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die finanzielle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

<sup>6</sup> P. A. Clark u. H. Preuss, Arbeitsb. d. Inst. f. Theor. Chemie d. Univ. Stuttgart, Nr. **19**, 130 [1972]; Z. Naturforsch. **27 a**, 1294 [1972].

<sup>7</sup> A. Hartmann, Z. Naturforsch. **26 a**, 1228 [1971].

<sup>8</sup> S. Szöke u. H. Preuss, in Vorbereitung.