

QUANTENCHEMISCHE RECHNUNGEN AUF DER ELEKTRONISCHEN RECHENANLAGE RAZDAN-3

IV. MODIFIZIERTES PROGRAMM FÜR LCAO—MO—SCF—PPP— CI-RECHNUNGEN

Von

I. HORVÁTH und M. T. VÁNDORFFY*

Rechenzentrum der Technischen Universitäten, Budapest

Eingegangen an 12. Juni, 1978

Vorgelegt von dr. M. HÁMORI

Bei den LCAO—MO—SCF—PPP—CI-Rechnungen der π -Systeme muß in vielen Fällen die Hyperkonjugationswirkung der Methyl-Gruppe in Betracht genommen werden [1]. Die Berücksichtigung der Hyperkonjugation erhöht aber in großem Maße die Zentrenzahl. So zum Beispiel ist die Zentrenzahl der Vinyl—Verbindung mit drei Trimethyl-Silyl-Gruppen bei einfachen π -System-Rechnungen nur 5, wenn aber der Hyperkonjugationseffekt der Methyl-Gruppen in Betracht genommen wird, steigt die Zentrenzahl auf 23. Unser Rechenprogramm für π -Systeme [2] kann in diesem Falle nur angewendet werden, wenn mit einem getrennten Programm die γ_{ik} -Zweizentren-Elektronenwechselwirkungs-Coulomb-Integrale berechnet werden, um nachher aus mit dem Hauptprogramm ermittelten Ergebnissen die Oszillatorstärke-Werte wieder nach einem anderen Programm zu berechnen. Für die komplette Berechnung der Großzentrumsysteme wurde unser LCAO—MO—SCF—PPP—CI-Programm umgearbeitet, es wurden die verschiedenen γ_{ik} -Berechnungsmöglichkeiten und die Oszillatorstärke-Rechnungen eingebaut, so wurde das Programm nicht nur für π -System- sondern auch für σ -System-Rechnungen anwendbar.

Rechenprogramm

Die LCAO—MO—SCF—PPP-Methode betrachtet die einzelnen π -Elektronen in der Form

$$\Psi_i = \sum_{p=1}^{n\pi} C_{ip} \varphi_p$$

so kann das Hartree-Fock-Problem mit einer Matrixgleichung

$$F c_i = \varepsilon_i S c_i \quad (1)$$

angegeben werden. Die nichtdiagonalen Elemente der S-Matrix, die S_{pq} ($p \neq q$)-Durchdringungsintegrale und die Elektronenwechselwirkungs-Integrale, in

* Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

welchen aus verschiedenen Atomorbitalen stammende sogenannte Ladungsverteilungen von Überlappungstyp sind, wurden vernachlässigt. Die Matrixgleichung (1) ist dann die folgende:

$$\mathbf{F}c_i = \varepsilon_i c_i$$

Die Fock-Matrizenelemente wurden mit Hilfe der folgenden Gleichungen berechnet

$$F_{ii} = u_i + \frac{1}{2} q_i \gamma_{ii} + \sum_{k=1}^{i-1} (q_k - z_k) \gamma_{ki} + \sum_{k=i+1}^n (q_k - z_k) \gamma_{ik}$$

$$F_{ij} = F_{ji} = \beta_{ji}^{\circ} - \frac{1}{2} p_{ij} \gamma_{ij} \quad (2)$$

dabei sind:

- u_i die Ionisierungsenergie des i -ten Atoms,
- q_i die Elektronendichte beim i -ten Atom,
- z_i die Zahl der Elektronen, die das Atom in das π -System gibt,
- p_{ik} Bindungsordnung,
- γ_{ii} Einzentren-Coulomb-Integrale,
- β_{ik}° die Rumpf-Rezonanz-Integrale.

Die vorliegenden Matrizen (γ , β° , \mathbf{P} , \mathbf{F}) sind symmetrisch, darum genügt es, eine ihrer Dreiecksmatrizen zu berechnen und zu speichern. Es können zum Beispiel die Elemente der Blöcke β° und γ in einer Matrix gespeichert werden, in der oberen Dreiecksmatrix und in der Hauptdiagonalen die Elemente des γ - und in der unteren Dreiecksmatrix die Elemente des β° -Blockes ($\beta_{ii}^{\circ} = 0$).

In Kenntnis der Koordinaten der Atome werden die R_{ik} -Bindungslängen und die zu ihnen gehörenden γ_{ik} -Werte bestimmt. Wenn irgendwelcher $R_{ik} = 0$ ist, dann wird bei der Methode 0,7/ R_{ik} mit $\gamma_{ik} = \gamma_{ii}$ gerechnet.

Im Rechenprogramm werden die R_{ik} , γ_{ik} , p_{ik} , q_i -Werte, die Elektronenwechselwirkungs- und Resonanzintegrale nach unserer vorhergehenden Mitteilung [2] berechnet.

Einige Formeln wurden ähnlich wie bei der Rechenformel der Fock-Matrizenelemente wegen Speicherungsproblem und Beschleunigung der Rechnungen umgeschrieben.

Die Lösung des Eigenwertproblems wurde nach der Methode von Jacobi ermittelt. Für das SCF-Kriterium wurde die Erfüllung der folgenden Ungleichung vorgeschrieben.

$$|p_{ij}^{(k+1)} - p_{ij}^{(k)}| \leq 10^{-6} \quad \text{und} \quad |q_i^{(k+1)} - q_i^{(k)}| \leq 10^{-6}$$

$$i = 1 \rightarrow n$$

$$j = i + 1 \rightarrow n$$

Die Singulett- und Tripletmatrizen der Elektronenkonfigurations-Wechselwirkung wurden in der folgenden Form hergestellt.

$${}^1\mathbf{H}_{j \rightarrow a}^{j \rightarrow r} \begin{vmatrix} \mathbf{H}_{b(a)b(a)}^{c(1) \rightarrow c(r)} & \mathbf{H}_{b(a)b(a-1)}^{c(1) \rightarrow c(r)} & \dots & \mathbf{H}_{b(a)b(1)}^{c(1) \rightarrow c(r)} \\ \mathbf{H}_{b(a-1)b(a)}^{c(1) \rightarrow c(r)} & \mathbf{H}_{b(a-1)b(a-1)}^{c(1) \rightarrow c(r)} & \dots & \\ \vdots & & & \\ \mathbf{H}_{b(1)b(a)}^{c(1) \rightarrow c(r)} & \dots & & \mathbf{H}_{b(1)b(1)}^{c(1) \rightarrow c(r)} \end{vmatrix}$$

Die ${}^{13}\mathbf{H}_{j \rightarrow a}^{j \rightarrow r}$ - Matrix besteht insgesamt aus $a^2 r \times r$ -Blöcken, wobei

$$b(i) = [w/2] + 1 - i \quad \text{wenn } i = 1 \rightarrow a$$

und
$$c(i) = [w/2] + i \quad \text{wenn } i = 1 \rightarrow r$$

$b(a)$ das höchste besetzte Niveau

$c(1)$ das erste unbesetzte Niveau

bedeuten.

Wenn bei der CI-Rechnung weniger besetzte und unbesetzte Niveaus berücksichtigt werden sollen, dann wird die Rechnung statt „a“ mit „a1“ und statt „r“ mit „r1“ durchgeführt.

Das Rechenprogramm wurde in Algol-60 für die Rechenanlage Razdan-3 verfertigt.

Die Eingangsparameter des Programms sind:

- × Zahlenwert der geeigneten Empfindlichkeit
- n Zentrenzahl
- a die Zahl der besetzten Niveaus
- r die Zahl der unbesetzten Niveaus
- a1 die Zahl der besetzten Niveaus, mit welchen die CI-Rechnungen durchgeführt werden sollen,
- r1 die Zahl der unbesetzten Niveaus, mit welchen die CI-Rechnungen durchgeführt werden sollen,
- ci sollen die CI-Rechnungen durchgeführt werden oder nicht, Bezeichnung (1, 0),
- trip sind Triplet-Energie-Rechnungen nötig oder nicht (1, 0),
- w Elektronenzahl
- β_{ik}° $i = 2 \rightarrow n$
 $k = 1 \rightarrow i - 1$

- γ_{ii}
- $X1_i, Y1_i, Z1_i$ } die Koordinaten des i-ten Atoms
- q_i, z_i, u_i } $i = 1 \rightarrow n$
- P_{ik} } $k = i + 1 \rightarrow n - 1$

Für die Speicherung der Blöcke bleibt nach Deponierung des in Maschinencode umgesetzten Programmes in Schnellspeicher eine Wortkapazität von $23580_{(10)}$

Wenn keine CI-Rechnung stattfindet, dann muß sich folgendes erfüllen:

$$4n^2 + 7n + 2500 \leq 23580 \quad (3)$$

das heißt, daß mit etwa 70 Zentrensystem gerechnet werden kann. Wenn die eingegebenen Daten nicht ausgeschrieben werden sollen, dann muß sich folgende Ungleichheit erfüllen:

$$4n^2 + 7n \leq 23580$$

Dann ist die maximale Zentrenzahl etwa 75. In der Ungleichung (3) wurden 2500 Wörter für die schnelle Ausschreibung der Eingangsdaten reserviert.

Wenn CI-Rechnungen stattfinden, muß sich bei $a1 = r1 = n/2$, das heißt, wenn alle Variationen berücksichtigt werden, die Bedingung

$$n^4 + 40n + 26n^2 \leq 188640 \quad \text{erfüllen.}$$

Dann ist n etwa 20.

Ergebnisse

Das Programm wurde bei der quantenchemischen Rechnung verschiedener Moleküle angewandt. Es wurden die Zunahme des Zeitbedarfs in Abhängigkeit von der Zentrenzahl, weiterhin der Zusammenhang zwischen der Änderung der Singulettenergie, der Rechenzeit und der Zahl der besetzten und unbesetzten Niveaus, die bei der Elektronenkonfigurations-Wechselwirkungsrechnungen berücksichtigt wurden, untersucht. Die Ergebnisse wurden in Tab. I zusammengefaßt. Es kann festgestellt werden, daß der Zeitaufwand durch richtige Angabe der Zahl der besetzten und unbesetzten Niveaus entsprechend geregelt werden kann. In vielen Fällen muß aber die volle Elektronenkonfigurations-Wechselwirkung berechnet werden, und der Zeitbedarf der großzentrenzahligen Rechnungen ist noch immer groß. Meistens aber ist bei großer Zentrenzahl die maximale 10^{-6} Empfindlichkeit des Programmes nicht nötig. Zwischen den Eingangsdaten kann auch die erforderliche Empfindlichkeit angegeben werden, und so können die Rechnungen der aktuellen Aufgaben angemessen ausgeführt werden.

Das Programm ist nicht nur für quantenchemische Rechnungen der π -Elektronensysteme, sondern mit Hilfe geeigneter Eingangsdaten auch für σ -System-Rechnungen anwendbar. Das Programm wurde und wird mit gutem Erfolg für zahlreiche quantenchemische Rechnungen dauernd angewandt [6, 7, 8, 9].

Tabelle I

Zeitbedarf bei verschiedenen Zentrenzahlen und CI verschieden besetzten und unbesetzten Niveaus. Empfindlichkeit 10^{-6}

Zentrenzahl		9	23	
al, rl	Zeitbedarf	$\epsilon_{CI}^I E(\text{eV})$	Zeitbedarf	$\epsilon_{CI}^I E(\text{eV})$
0	—	—	1 ^h 46'	5,9514
3	7' 42"	6,6500	1 ^h 47'	5,9514
5	8' 07"	6,6500	1 ^h 47' 31"	5,9492
7	9' 29"	6,6492	1 ^h 53' 38"	5,9252
9	13' 45"	6,6458	—	—
10	—	—	2 ^h 24' 13"	5,9251

Zusammenfassung

Das Programm für π -Elektronensystem-Rechnungen auf der Rechenanlage Razdan-3 wurde so modifiziert, daß es für großzentrenzahlige Molekülrechnungen geeignet sei. Die maximale Zentrenzahl ist mit dem modifizierten Programm etwa 70, der Zeitbedarf kann durch geeignete Empfindlichkeitsänderung vermindert werden.

Literatur

1. NAGY, J.—VÁNDORFFY, M. T.: J. Organometal. Chem. **31**, 217 (1971)
2. NAGY, J.—VÁNDORFFY, M. T.—HORVÁTH, I.: Periodica Polytechn. Chem. Eng. **17**, 111 (1973)
3. MATAGA, N.—NISHIMOTO, K.: Z. Physik. Chem. [Frankfurt] **13**, 40 (1957)
4. OHNO, K.: Theoret. Chim. Acta **2**, 219 (1964)
5. CHOINACKI, H.: Theoret. Chim. Acta. **11**, 174 (1968)
6. RÉFFY, J.—VESZPRÉMI, T.—HENCSEI, P.—NAGY, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **93**, 107 (1977)
7. VESZPRÉMI, T.—RÉFFY, J.—KARGER-KOCSIS, J.: Magyar Kémiai Folyóirat **84**, 101 (1978)
8. HENCSEI, P.—NAGY, J.: Z. phys. Chemie, Leipzig **258**, 1013 (1977)
9. NAGY, J.: Periodica Polytechn. Chem. Eng. **21**, 211 (1977)

DR. MÁRIA TÉSY VÁNDORFFY }
IRÉN HORVÁTH } H-1521 Budapest