

## Ein neues Konzept zur analytischen Methodik in der Quantenchemie

Von

H. Preuß\*

Aus dem Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 13. März 1971)

### *A New Concept in Quantum Chemical Analytical Methodology*

The concept is based on the derivation of the wave functions for calculating transition elements and expectancy values (without  $\mathfrak{S}$ ) from specific inequalities for the variables sought instead of from the energy variation. The inequalities can also be used as a calculus of variations, as the approximate solutions  $\tilde{\psi}$  obtained from the energy variation are generally the best approximations in the spatial regions to the actual wave functions, which are of less significance for specific expectancy values and transition elements.

Further estimates of  $\langle \psi / \tilde{\psi} \rangle$  are given.

Das Konzept basiert darauf, die Wellenfunktionen zur Berechnung von Übergangselementen und Erwartungswerten (ohne  $\mathfrak{S}$ ) nicht der Energievariation zu entnehmen, sondern aus bestimmten Ungleichungen für die gesuchten Größen, die auch als Variationsrechnungen brauchbar sind, da die aus der Energievariation erhaltenen Näherungslösungen  $\tilde{\psi}$  in der Regel in den Raumbereichen die wirklichen Wellenfunktionen  $\psi$  am besten approximieren, die für bestimmte Erwartungswerte und Übergangselemente weniger von Bedeutung sind.

Es werden weitere Abschätzungen für  $\langle \psi / \tilde{\psi} \rangle$  angegeben.

### 1. Einleitung

Praktisch alle Verfahren der Quantenchemie basieren auf dem Energievariationsverfahren, in dem von Vergleichsfunktionen  $\tilde{\psi}$  ausgegangen wird, die bestimmte Eigenschaften der Wellenfunktionen  $\psi$  schon besitzen und mit denen dann der Ausdruck

$$\langle \mathfrak{S} \rangle = \langle \tilde{\psi} | \mathfrak{S} | \tilde{\psi} \rangle \quad (1)$$

\* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

minimisiert wird, wobei

$$\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = 1 \quad (2)$$

sein muß. Es gilt dann immer

$$\langle \mathcal{S} \rangle \geq \varepsilon_0, \quad (1a)$$

wenn  $\varepsilon_0$  der Grundzustand des jeweiligen Systems ist und die zeitunabhängige *Schrödingergleichung* allen Beziehungen zugrunde gelegt wird (*Born—Oppenheimer-Näherung*)

$$\mathcal{S} \psi_k = \varepsilon_k \psi_k \quad (k = 0, 1, 2, \dots). \quad (3)$$

Danach gilt in (1 a) das Gleichheitszeichen, wenn

$$\tilde{\Psi}_0 = \psi_0, \quad (4)$$

anderenfalls kann

$$\tilde{\Psi}_0 \approx \psi_0 \quad (5)$$

angenommen werden.

Das gleiche gilt für angeregte Zustände ( $k > 0$ ), die man etwa mit dem *Ritzschen* Verfahren berechnet. Hier erhält man

$$\langle \tilde{\Psi}_k | \mathcal{S} | \tilde{\Psi}_k \rangle \geq \varepsilon_k, \quad (6)$$

wobei

$$\langle \tilde{\Psi}_k | \tilde{\Psi}_{k'} \rangle = \delta_{kk'} \quad (6a)$$

und das *Ritzsche* Verfahren dadurch charakterisiert ist, daß alle  $\psi_k$  aus einem Gleichungssystem erhalten werden; andererseits gilt (6) nicht als Ungleichung.

Für  $k > 0$  erwartet man, wieder in Erweiterung von (5),

$$\tilde{\Psi}_k \approx \psi_k. \quad (7)$$

Gerade diese ungenaue Angabe (7) ist es, die Ausgangspunkt der hier vorliegenden Überlegungen ist.

## 2. Ausgangspunkte

Da aus  $\tilde{\Psi}_k$  nicht nur die Elektronendichte, sondern auch alle wellenmechanischen Informationen (Erwartungswerte und Übergangselemente) erhalten werden, muß versucht werden, die Aussagen (7) zu verschärfen, besonders dann, wenn die Energie des Systems nicht die Information ist, nach der gefragt ist.

Wie wir wissen, wird  $\tilde{\Psi}_k$  bei der Energievariation — wenn dieses etwa Variationsparameter enthält — in der Regel bevorzugt in Kernnähe (allgemein: Stellen großer kinetischer Energie) an  $\psi_k$  angeglichen, wobei die unmittelbare Umgebung der Atomkerne wiederum nicht so bevorzugt

wird, da die Volumenelemente, die man um die Zentren der Atomkerne definieren kann, dort gegen Null gehen und somit bei der Bildung von (6) die Werte von  $\tilde{\Psi}_k$  in unmittelbarer Kernumgebung nicht wesentlich zur Energie beitragen. Dies gilt auch für große Abstände von den Kernen (allgemeiner: Bereiche kleiner kinetischer Energie), da diese Bereiche eine kleine Elektronendichte aufweisen und die Stellen großer kinetischer Energie des Elektronensystems mit großem Gewicht bei der Energievariation herangezogen werden.

Diese Raumbereiche, bei denen nach der Energievariation (7) besonders gut erfüllt ist, stimmen in fast allen Fällen nicht mit den Bereichen von  $\tilde{\Psi}_k$  überein, die bei der Bildung von Übergangselementen und Erwartungswerten

$$\langle \tilde{\Psi}_k | \underline{O} | \tilde{\Psi}_{k'} \rangle = O_{kk'}, \quad (8)$$

wesentlich in die Integrationen eingehen, wobei  $\underline{O}$  der entsprechende Operator ist.

Die Erfahrung zeigt daher, daß  $O_{kk'}$  in der Regel, besonders wenn  $\underline{O}$  kein Teil von  $\mathfrak{S}$  ist, viel langsamer gegen die exakten Werte konvergiert, wenn eine Funktionsfolge der Art

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \tilde{\Psi}_k^{(i)} = \psi_k \quad (9)$$

durchlaufen wird, bei der jeweils gilt

$$\langle \tilde{\Psi}_k^{(i)} | \mathfrak{S} | \tilde{\Psi}_k^{(i)} \rangle \geq \langle \tilde{\Psi}_k^{(i+1)} | \mathfrak{S} | \tilde{\Psi}_k^{(i+1)} \rangle. \quad (10)$$

Das Vorgehen mit Hilfe der Energievariation  $\tilde{\Psi}$  zu berechnen, ist daher vom Standpunkt der  $O_{kk'}$ -Bestimmung keine ökonomische Methode, wenn nicht die Energie des Systems (oder Teile davon) von Interesse sind ( $\underline{O} = \mathfrak{S}$ ).

Man muß sich daher fragen, ob es andere Wege gibt,  $O_{kk'}$  zu berechnen, als mit den  $\tilde{\Psi}_k$  aus der Energievariation.

Ein unmittelbarer Zugang zu  $O_{kk'}$  ist also gesucht.

### 3. Das Konzept

Bezeichnen wir mit  $\underline{O}_{kk'}$  das Integral (8) mit den exakten Funktionen  $\psi_k$  und  $\psi_{k'}$ , so besteht das neue Konzept darin, alle Berechnungen von  $O_{kk'}$  mit Hilfe von Beziehungen durchzuführen, die in folgenden Ungleichungen geschrieben werden können,

$$\Omega(\tilde{\Psi}_k \tilde{\Psi}_{k'}, \phi', O') \geq \bar{O}_{kk'} \geq \omega(\tilde{\Psi}_k \tilde{\Psi}_{k'}, \phi'', O'') \quad (11)$$

wobei  $\underline{O}'$  und  $\underline{O}'$  für eine Gesamtheit von Operatoren stehen, die auch  $\underline{O}$  enthalten können.  $\phi'$  und  $\phi''$  stehen für Funktionenbasen, die ggf. in  $\Omega$  und  $\omega$  auftreten können.

Mit (11) soll noch gelten

$$\Omega(\psi_k \psi_{k'}, \phi', \underline{O}') = \omega(\psi_k \psi_{k'}, \phi'', \underline{O}'') = \bar{O}_{kk'}, \quad (11a)$$

damit (11) ein Variationsverfahren darstellt, das von beiden Seiten einschließen kann.

Zwar gibt es seit längerem schon ähnliche Beziehungen für die Energie, doch besteht das Vorgehen hier im Unterschied darin, mit Funktionen die entsprechenden Erwartungswerte und Übergangselemente zu berechnen und abzuschätzen, die speziell auf diese Größen variiert werden. Diese Funktionen können für andere Informationen ungeeignet sein oder müssen neu bestimmt werden.

Betrachten wir etwa allgemein eine Vergleichsfunktion  $\tilde{\psi}$ , die mit vorerst freien Parametern  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_M$  versehen sei ( $r, \mathcal{R}$  sind die Elektronen- und Kernkoordinaten)

$$\tilde{\psi} = \tilde{\psi}(r, \mathcal{R}, \alpha_1 \dots \alpha_M), \quad (12)$$

so könnten die  $\alpha_j$  mit Hilfe der Energievariation (1 a) bestimmt werden. Einen anderen Parametersatz wird man bei einer Variation nach (11) erhalten, der ggf. sehr unterschiedlich sein kann. Je nachdem, welcher Operator  $\underline{O}$  zugrunde gelegt wird, werden sich verschiedene Parametersätze ergeben.

Man wird daher schon mit kleineren Basissätzen erwarten dürfen, daß sich gute  $O_{kk'}$ -Werte ergeben, obwohl mit der gleichen Basis (gleiche Parameterzahl) die erhaltenen Energiewerte nur schlecht mit den wirklichen Werten übereinstimmen.

#### 4. Diskussionen

Dieses Konzept und die damit verbundenen Überlegungen führen u. a. auch zur Frage nach der Gütedefinition von Näherungsfunktionen (Vergleichsfunktionen), die vom Autor mit Hilfe der Variation<sup>1</sup>

$$\int [O\{\mathcal{S} - \lambda\} \tilde{\psi}]^2 d\tau = \text{Min.} \quad (13)$$

eingeführt wurde, wenn  $\underline{O}$  kein Differentialoperator ist. Danach kann die Güte einer Basis  $\tilde{\psi}$  nur bezüglich eines Operators  $\underline{O}$  definiert werden, deren Erwartungswerte und Übergangselemente gefragt sind. Das Variationsverfahren (13) wurde später mit Hilfe der Momentenmethode weiter ausgebaut und vereinfacht<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> H. Preuß, Z. Naturforsch. **13 a**, 439 (1958); **16 a**, 598 (1961); Fortschr. Physik **10**, 271 (1962).

<sup>2</sup> T. Szondy, Acta Physica Hung. **17,3**, 303 (1964).

Eine wichtige Rolle bei der Gütedefinition spielt das Integral

$$\int [O(\psi_k - \tilde{\psi}_k)]^2 d\tau = \delta_k^2(O), \quad (14)$$

das den besagten Zusammenhang zwischen  $\tilde{\psi}$  und  $O$  unter Berücksichtigung der exakten Wellenfunktion darstellt. Es hängt näherungsweise mit (13) zusammen.

Ist  $O = 1$ , so geht (11) in eine Abschätzung für das Integral  $\langle \psi/\tilde{\psi} \rangle = S$  über, das sich nach (14) zu

$$2(1 - S) = \delta^2(1) \quad (15)$$

ergibt, wenn alle Funktionen normiert vorausgesetzt werden.

Trivialerweise folgt aus (15) noch

$$S \geq 1. \quad (15a)$$

Abschätzungen von  $S$  nach (11) sind in der Literatur<sup>3</sup> schon seit längerem bekannt. Variationen im Sinne von (11) können als ein Minimieren des Abweichungsquadrates von  $\psi$  und  $\tilde{\psi}$  aufgefaßt werden, wobei obere und untere Schranken (auch für  $\delta^2$ ) angegeben werden können.

Allerdings verlangen die bisher bekannten Beziehungen (11) für  $S$  noch die Kenntnis von Energiewerten oder deren Schranken. Wenn es gelingt, brauchbare Beziehungen für  $S$  zu finden, so wäre damit ein Variationsverfahren gefunden, das  $\tilde{\psi}$  unmittelbar auf  $\psi$  nach (15) bezieht.

Die Herleitungsmöglichkeiten für Beziehungen (11) scheinen noch nicht erschöpft zu sein. Erst kürzlich wurden Ungleichungen für Dipolübergänge angegeben, die neue Möglichkeiten aufzeigen<sup>4</sup>.

Wir wollen abschließend noch einige Beziehungen angeben, die sich aus der Verallgemeinerung von (14) ergeben, wobei  $O = 1$  vorausgesetzt sein soll.

Setzen wir

$$\int \left\{ \psi - \frac{\phi_1 + \lambda \phi_2}{\sqrt{1 + 2\lambda S_{12} + \lambda^2}} \right\}^2 d\tau \geq 0 \quad (16)$$

mit

$$S_{12} = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle, \quad (16a)$$

so erhalten wir nach  $\lambda$ -Variation die Ungleichung<sup>4</sup>

$$S_1^2 + S_2^2 + S_{12}^2 - 2S_1S_2S_{12} - 1 \leq 0, \quad (17)$$

<sup>3</sup> Z. B.: M. E. Rayner, Quant. J. math. **13**, 61 (1962); H. Conroy, J. Chem. Phys. **47**, 930 (1967); J. B. Delos und S. M. Blinder, J. Chem. Phys. **47**, 2784 (1967); R. G. Gordon, J. Chem. Phys. **48**, 4984 (1968); N. W. Bazley und D. W. Fox, J. Res. Natl. Bur. Stand. 6613 B, 1 (1962); L. M. Delves, J. Math. Phys. **5**, 1055 (1964); C. Eckart, Physic. Rev. **36**, 878 (1930); G. Temple, Proc. Roy. Soc. A **119**, 276 (1928).

<sup>4</sup> F. Weinhold, J. Math. Phys. **1**, 2127 (1970) und folgende.

die schon früher an Hand der *Gramschen* Determinante abgeleitet wurde und aus der weiter folgt [entsprechend (11)]

$$S \geq S_1 S_2 \pm \sqrt{(1 - S_2^2)(1 - S_{12}^2)}, \quad (18)$$

wobei

$$S_1 = \langle \psi | \phi_1 \rangle, \quad S_2 = \langle \psi | \phi_2 \rangle. \quad (18a)$$

Der Parameter  $\lambda$  ergibt sich im Minimum von (16) zu

$$\lambda = \frac{S_1 S_2 - S_{12}}{1 - S_2^2}. \quad (19)$$

Anschließend an (16) wollen wir die Möglichkeiten diskutieren, die sich aus der Ungleichung

$$\int (\psi - A \tilde{\psi})^2 d\tau \geq 0 \quad \underline{A} = A(O\tilde{\psi}, \psi) \quad (20)$$

ergeben, wenn von  $A$  verlangt wird, daß

$$A(O, \psi, \psi) \psi = \psi \quad (21)$$

erfüllt ist. Dies läßt sich auf verschiedene Weisen aufbauen.

Setzen wir

$$\underline{A} = \frac{\mathfrak{S}}{\langle \psi | \mathfrak{S} | \tilde{\psi} \rangle} = \frac{\mathfrak{S}}{\varepsilon S}, \quad (22)$$

so erhalten wir aus (20) die Ungleichung (wir nehmen an, daß  $\langle \mathfrak{S} \psi | \mathfrak{S} \psi \rangle = \langle \psi | \mathfrak{S}^2 | \psi \rangle$  gilt, andererseits ist die ursprüngliche Form zu verwenden)

$$\langle \tilde{\psi} | \mathfrak{S}^2 | \tilde{\psi} \rangle = \langle \mathfrak{S}^2 \rangle \geq \varepsilon^2 S^2, \quad (23)$$

die auch dann noch erhalten bleibt, wenn  $\varepsilon^2$  durch eine untere Schranke ersetzt wird, etwa durch

$$\varepsilon^2 \geq \langle \mathfrak{S} \rangle^2 \quad (24)$$

weil  $\langle \mathfrak{S} \rangle$  und  $\varepsilon$  negativ angenommen werden können. Damit geht (23) über in

$$\frac{\langle \mathfrak{S}^2 \rangle}{\langle \mathfrak{S} \rangle^2} \geq S^2, \quad (25)$$

was auch aus (20) folgt, wenn

$$\underline{A} = \frac{\mathfrak{S}}{S \langle \mathfrak{S} \rangle} \quad (26)$$

gesetzt und wegen (1 a) von

$$\frac{\varepsilon}{\langle \mathfrak{S} \rangle} \geq 1; \quad (\varepsilon < 0, \langle \mathfrak{S} \rangle < 0) \quad (27)$$

Gebrauch gemacht wird.

Wird (27) nicht verwendet, so ergibt sich mit (26) die Ungleichung

$$1 - \frac{2\varepsilon}{\langle \mathfrak{S} \rangle} + \frac{\langle \mathfrak{S}^2 \rangle}{S^2 \langle \mathfrak{S} \rangle^2} \geq 0 \quad (28)$$

und daraus weiter

$$S^2 \leq \frac{\langle \mathfrak{S}^2 \rangle}{2\varepsilon \langle \mathfrak{S} \rangle - \langle \mathfrak{S} \rangle^2} \geq 0, \quad (28a)$$

Mit

$$A = \frac{S \mathfrak{S}}{\langle \mathfrak{S} \rangle} \quad (29)$$

ergibt sich unter Verwendung von (22) und (27) dagegen die Ungleichung

$$S^2 \leq \frac{1}{2 - \frac{\langle \mathfrak{S}^2 \rangle}{\langle \mathfrak{S} \rangle^2}}, \quad (30)$$

für die

$$0 \leq \frac{\langle \mathfrak{S}^2 \rangle}{\langle \mathfrak{S} \rangle^2} \leq 2 \quad (30a)$$

vorausgesetzt werden muß, obwohl für diesen Ausdruck noch keine Beschränkung nach oben gefunden wurde.

Schließlich setzen wir

$$\underline{A} = \frac{\mathfrak{S}}{\langle \mathfrak{S} \rangle} \quad (31)$$

und erhalten vorerst, wegen (22), die Beziehung

$$1 - \frac{2S\varepsilon}{\langle \mathfrak{S} \rangle} + \frac{\langle \mathfrak{S}^2 \rangle}{\langle \mathfrak{S} \rangle^2} \geq 0. \quad (32)$$

Mit (21) folgt daraus weiter

$$1 + \frac{\langle \mathfrak{S}_2 \rangle}{\langle \mathfrak{S} \rangle^2} \geq 2S. \quad (33)$$

Eine wesentliche Rolle bei allen Beziehungen spielt der Ausdruck  $\langle \mathfrak{S}^2 \rangle / \langle \mathfrak{S} \rangle^2$ , der bisher nach (30 a) teilweise abgeschätzt wurde. Geht man aber von

$$\int \left\{ \tilde{\Psi} - \frac{S \tilde{\Psi}}{\langle \mathfrak{S} \rangle} \right\}^2 d\tau \geq 0 \quad (34)$$

aus, so erhält man

$$\frac{\langle \mathfrak{S}^2 \rangle}{\langle \mathfrak{S} \rangle^2} \geq 1, \quad (35)$$

so daß (30 a) für die untere Grenze durch die obige Beziehung ersetzt werden muß.

Damit werden einige der obigen Abschätzungen trivial, wir haben sie aber dennoch angegeben, um das Prinzip aufzuzeigen und im besonderen darauf hinzuweisen, daß im einzelnen noch untersucht werden muß, wie verfahren werden sollte, damit im Rahmen dieses Vorgehens brauchbare Abschätzungen resultieren.

Dieses Vorgehen kann aber noch erweitert werden, indem etwa von (16) ausgegangen und entsprechend (20) vorgegangen wird. Geht man etwa von

$$\int \left\{ \frac{\tilde{\psi} + \psi}{2} - \frac{\mathfrak{S} \tilde{\psi}}{\langle \mathfrak{S} \rangle} \right\}^2 d\tau \geq 0 \quad (36)$$

aus, so erhält man

$$\frac{2 \frac{\langle \mathfrak{S}^2 \rangle - 1}{\langle \mathfrak{S} \rangle^2}}{2 \frac{\varepsilon}{\langle \mathfrak{S} \rangle} - 1} \geq S. \quad (37)$$

Wegen (27) und (30) sind Zähler und Nenner in (37) positiv. Würde diese Abschätzung [mit (15 a)] trivial sein, so hätte man damit eine untere Schranke für  $\varepsilon$  gefunden, andernfalls bliebe sie eine brauchbare Ungleichung für  $S$ .

Der Ausdruck

$$\int \left\{ 2\psi - \tilde{\psi} - \frac{\mathfrak{S} \tilde{\psi}}{\langle \mathfrak{S} \rangle} \right\}^2 d\tau \geq 0 \quad (38)$$

führt dagegen zu

$$\frac{7 + \frac{1}{4} \frac{\langle \mathfrak{S}^2 \rangle}{\langle \mathfrak{S} \rangle^2}}{1 + \frac{\varepsilon}{\langle \mathfrak{S} \rangle}} \geq S. \quad (39)$$

Auch hier gilt das für (37) gesagte.

Schließlich betrachten wir etwa

$$\int \left\{ 2\tilde{\psi} - \psi - \frac{\mathfrak{S} \tilde{\psi}}{\langle \mathfrak{S} \rangle} \right\}^2 d\tau \geq 0 \quad (40)$$

und erhalten

$$\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\langle \mathfrak{S}^2 \rangle}{\langle \mathfrak{S} \rangle^2} \right) \geq S \left( 2 - \frac{\varepsilon}{\langle \mathfrak{S} \rangle} \right), \quad (41)$$

so daß

$$S \leq \frac{\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\langle \mathfrak{S}^2 \rangle}{\langle \mathfrak{S} \rangle^2} \right)}{2 - \frac{\varepsilon}{\langle \mathfrak{S} \rangle}}, \quad (42)$$



wenn

$$\frac{\varepsilon}{\langle \mathfrak{S} \rangle} \leq 2 \quad (43)$$

vorausgesetzt wird.

Schließlich soll noch auf die Möglichkeit hingewiesen werden, mit Hilfe von (11) neue Formen von iterativen Verfahren zu entwickeln, ähnlich den bekannten *SCF*-Methoden, die sich hier von beiden Seiten dem wirklichen Wert nähern, wobei jeweils andere Approximationen Verwendung finden könnten, zumindest mit anderen Parametersätzen entsprechend (12).