

Zur Charakterisierung eines Funktionssatzes unter besonderer Berücksichtigung quantenchemischer Aspekte

H. PREUSS

Institut für Theoretische Physikalische Chemie, Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 25 a, 157—159 [1970]; eingegangen am 28. November 1969)

An Hand aller Überlappungsintegrale einer Funktionsbasis wird eine Analyse der Integralwertbereiche vorgenommen, die eine detaillierte Charakterisierung der Basis erlaubt.

1. Einleitung

Einem vorgegebenen endlichen Funktionssatz

$$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_M \quad (M < \infty) \quad (1)$$

kann eindeutig eine sogenannte Überlappungsdeterminante

$$S = |S_{ij}| \quad (2)$$

zugeordnet werden, wobei

$$S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j d\tau \quad (2a)$$

als Überlappungsintegral bezeichnet wird. Die Basis (1) ist dann eine Basis linear abhängiger Funktionen, wenn

$$S \equiv 0 \quad (3)$$

ist. Andernfalls liegt ein linear unabhängiger Satz von Funktionen vor. Gilt (3), so kann jede Funktion χ_i aus (1) als eine Linearkombination aller übrigen dargestellt werden

$$\chi_i = \sum_{k \neq i}^M a_{ik} \chi_k, \quad (3a)$$

wobei mindestens ein $a_{ik} \neq 0$ sein muß.

Wir wollen im folgenden ohne Einschränkung der Allgemeinheit annehmen, daß jedes χ_i auf Eins normiert ist

$$\int \chi_i^* \chi_i d\tau = 1, \quad (4)$$

so daß

$$S_{ij} < 1 \quad (i \neq j) \quad (5)$$

vorausgesetzt werden darf, und uns im weiteren mit dem Fall

$$S \neq 0 \quad (6)$$

beschäftigen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. PREUSS, Institut für Theoretische Physikalische Chemie, Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart, Relenbergstr. 32.

2. Das „Überlappungsspektrum“

Wegen (4) und (2a) stehen in der Diagonale der Überlappungsdeterminante (2) nur die Zahlenwerte $S_{ii} = 1$. Darüber hinaus gilt wegen (2a)

$$S_{ij} = S_{ji}. \quad (2b)$$

Wir brauchen daher im folgenden nur die $\binom{M}{2}$ S_{ij} -Integrale

$$S_{ij} < 1; \quad (i < j) \quad (7)$$

zu betrachten. Um das sogenannte Überlappungsspektrum B_K ($K = 1, 2, \dots, P$) zu definieren, führen wir die Anzahl A_K der Integrale S_{ij} nach (2b) ein, die im Bereich

$$S_K - \Delta S/2 \leq S_{ij} < S_K + \Delta S/2$$

liegen, wobei

$$P \Delta S = 1 \quad (7a)$$

und

$$S_K = \frac{\Delta S}{2} + (K-1) \Delta S = \Delta S(K - \frac{1}{2}). \quad (7b)$$

Danach ist dann

$$B_K = [\binom{M}{2}]^{-1} A_K = \frac{2 A_K}{M(M-1)}, \quad (8)$$

so daß eine Normierung der A_K auf die Gesamtzahl der S_{ij} nach (2b) vorgenommen worden ist und daher

$$\sum_{k=1}^P B_K = 1 \quad (9)$$

gilt. Jedes B_K stellt die relative Anzahl der S_{ij} dar, die sich numerisch im K -ten Intervall nach (7) befinden, wobei der Bereich

$$0 \leq S_{ij} < 1 \quad (10)$$

in P Intervalle aufgeteilt worden ist. Die Wahl von P ist vorerst frei, so daß allgemein B_K^P geschrieben



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

werden soll. Um aber auf diese Weise eine sinnvolle Aussage über die Werteverteilung der S_{ij} zu erhalten, darf P absolut nicht zu klein sein. Ist dagegen $P \gg M$, so werden viele $A_K = 0$ sein, so daß auf diese Weise das Übergangsspektrum sehr stark zerrissen erscheint. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint ein „Fächerungsparameter“ $P = 20$ angemessen zu sein, da fast alle bisher in der Regel verwendeten Funktionssätze ein $M > 20$ besitzen, besonders dann, wenn eine Charakterisierung der Funktionsbasis nach den B_K von Interesse sein könnte.

3. Aspekte und Details

In vielen Anwendungsgebieten der Wellenmechanik werden Funktionsbasen verwendet, um Wellenfunktionen anzunähern, die nur in sehr wenigen Fällen bekannt sind. Besonders in der Quantenchemie geht es bei fast allen Verfahren darum, die Elektronenverteilungen in den Atomen und Molekülen mit Funktionssätzen zu approximieren, indem z. B. die Wellenfunktion ψ des Elektronensystems (bei jeweils fest angenommener Lage der Atomkerne) durch ein $\tilde{\psi}$ angenähert wird, welche mit einer Funktionsbasis (1) aufgebaut wird.

$$\psi \approx \tilde{\psi}(\chi_j). \quad (11)$$

Dies geschieht in der Methode der Konfigurationen-Wechselwirkung (CI-Verfahren) ebenso wie in den verschiedenen Formen der SCF-Verfahren (selbstkonsistente Verfahren) und in den Methoden der Geminälnäherung, soweit die Verwendung des interelektronischen Abstandes ausgeschlossen wird.

Je größer die zu behandelnden Moleküle sind, oder je größer die zu verlangende Genauigkeit der Ergebnisse sein soll, ist mit einem Anwachsen von M in (1) zu rechnen, so daß sich immer mehr die Frage ergibt, welche Funktionsbasen verwendet werden sollen, damit bei beschränkten M eine möglichst gute Näherung erhalten werden kann, oder in welcher Weise der Satz der χ_i vergrößert werden muß, um dieses Ziel zu erreichen. Hinzu kommt, daß nach (11) in vielen Fällen $\tilde{\psi}$ noch freie Parameter enthält, die ebenfalls zur besseren Approximation in (11) herangezogen werden, wobei der Weg ihrer Berechnung oft iterativ geschieht, so daß man auf Kongruenzprobleme geführt wird, die stark von der verwendeten Funktionsbasis abhängen.

Das hier vorgeschlagene Vorgehen, mit Hilfe des Überlappungsspektrums ein weiteres Charakteristikum von Funktionsbasen zu erhalten, soll eine Hilfe sein, um zu einer Systematisierung der verschiedenen Funktionssätze zu gelangen.

Unter den Funktionsbasen der Quantenchemie zeichnet sich die der reinen Gauß-Funktionen durch besondere Einfachheit aus, was sich besonders in den bei allen Methoden notwendigen Integrationen zeigt. Die χ_i -Funktionen haben hier die normierte Form

$$\chi_i(\mathbf{r}) = \left(\frac{2}{\pi} \eta_i \right)^{3/4} \exp \{ -\eta_i (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)^2 \}, \quad (12)$$

wobei noch vier Parameter frei sind: Die Lage \mathbf{r}_i der χ_i -Funktion und η_i . Damit wird $\tilde{\psi}$ dadurch dargestellt, indem prinzipiell in allen Raumpunkten eine Funktion nach (12) lokalisiert sein kann, und bei festen \mathbf{r}_i noch η_i zur Variation frei steht.

Mit (12) ergibt sich das Überlappungsintegral (2 a) zu

$$S_{ij} = \frac{(\eta_i \eta_j)^{3/4}}{[\frac{1}{2}(\eta_i + \eta_j)]^{3/2}} \exp \left\{ -(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 \frac{\eta_i \eta_j}{\eta_i + \eta_j} \right\} \leq 1. \quad (13)$$

Etwas anschaulicher ist der Abstand ϱ_i , der mit η_i nach

$$\eta_i = 1/\varrho_i^2 \quad (14)$$

zusammenhängt, weil er den Abstand ϱ_i von \mathbf{r}_i angibt, in welchem χ_i auf den e -ten Teil von $\chi_i(\mathbf{r}_i)$ abgefallen ist. Mit (14) geht (12) in

$$\chi_i(\mathbf{r}) = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{3/4} \frac{1}{\varrho_i^{3/2}} \exp \left\{ - \left[\frac{1}{\varrho_i^2} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)^2 \right] \right\} \quad (12 \text{ a})$$

über und für (13) folgt daraus

$$S_{ij} = \left[\frac{2}{\left(\frac{\varrho_i}{\varrho_j} + \frac{\varrho_j}{\varrho_i} \right)} \right]^{3/2} \exp \left\{ - \left(\frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2}{\varrho_i^2 + \varrho_j^2} \right) \right\}. \quad (13 \text{ a})$$

Die Ergebnisse einiger Testrechnungen mit $P = 20$ ergeben schon einige wichtige Einblicke in das Verhalten der Überlappungsspektren.

Werden alle Gauß-Funktionen nach (12) in einen Punkt gelegt, wobei für die η_i gilt

$$\eta_i = a + m \varrho \quad (14)$$

$$\text{mit} \quad m = 0(1) M - 1, \quad (14 \text{ a})$$

so ergeben sich die folgenden B_K -Spektren:

$\bar{S}=0,85$	$\bar{S}=0,83$	$\bar{S}=0,81$
0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,010
0,000	0,000	0,010
0,000	0,000	0,012
0,000	0,016	0,014
0,000	0,016	0,015
0,000	0,016	0,017
0,022	0,021	0,019
0,044	0,026	0,021
0,022	0,017	0,022
0,022	0,032	0,027
0,044	0,037	0,031
0,022	0,032	0,035
0,040	0,047	0,041
0,040	0,042	0,049
0,089	0,074	0,063
0,089	0,089	0,083
0,156	0,137	0,126
0,400	0,400	0,401
$a=0,1$	$a=0,1$	$a=0,1$
$p=0,1$	$p=0,1$	$p=0,1$
$M=10$	$M=20$	$M=80$

Ein völlig anderes Bild zeigen die B_K -Werte, wenn an Stelle von (14)

$$\eta = \lambda^m \quad (15)$$

mit

$$m = 0(1) M-1$$

tritt.

Hier ergibt sich für einige Beispiele

$\bar{S}=0,68$	$\bar{S}=44$	$\bar{S}=0,30$	$\bar{S}=0,16$	$\bar{S}=0,19$	$\bar{S}=0,096$
0,000	0,111	0,333	0,632	0,467	0,716
0,000	0,126	0,000	0,000	0,156	0,089
0,000	0,053	0,133	0,084	0,000	0,000
0,022	0,058	0,000	0,000	0,000	0,000
0,044	0,063	0,156	0,089	0,178	0,095
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,067	0,068	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,089	0,074	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,178	0,905	0,000	0,000

0,111	0,079	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,133	0,084	0,000	0,000	0,200	0,100
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,156	0,089	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,200	0,100	0,000	0,000
0,178	0,095	0,000	0,000	0,000	0,000
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,200	0,100	0,000	0,000	0,000	0,000
$\lambda=1,5$	$\lambda=1,5$	$\lambda=3,0$	$\lambda=3,0$	$\lambda=5,0$	$\lambda=5,0$
$M=10$	$M=20$	$M=10$	$M=20$	$M=10$	$M=20$

Unter \bar{S} verstehen wir den Mittelwert aller S_{ij} , die hier Verwendung finden.

Obwohl noch weitere Erfahrungen mit den Überlappungsspektren gemacht werden müssen, zeigen die wenigen Resultate schon, daß die Verwendung von (15) im Gegensatz zu (14) den Mittelwert verkleinert und somit, wie die B_K -Verteilung noch näher zeigt, fast alle S_{ij} -Werte nach kleinen Werten verschiebt. Dies deckt sich mit der Erfahrung, daß Funktionsbasen nach (15) wesentlich geeigneter zur Beschreibung von Funktionen sind. Wäre ein orthogonaler χ -Satz verwendet worden, so hätte sich das Überlappungsspektrum zu $B_1=1,000$, $B_K=0$ ($K=2, \dots, 20$) ergeben, was einen Extremfall darstellt. Der Fall, in welchem alle Funktionen gleich sind, führt dann schließlich zu $B_K=0$ ($K=1, \dots, 20$), da in (7) der rechte Wert nicht im S_{ij} -Intervall eingeschlossen ist. Eine solche Definition ist sinnvoll, da dieser Fall in der Praxis nie vorkommt.

Es ist zu hoffen, daß die Diskussion des Überlappungsspektrums B_K detaillierte Einblicke in die in der Quantenchemie verwendeten Funktionenbasen liefert, besonders im Hinblick auf die Konvergenz bestimmter Iterationsverfahren, soweit diese Verhaltensweisen vom verwendeten Funktionssatz abhängen.