

# Die Verwendung von Integraltransformationen in der Quantenchemie

W. ULMER

Institut für Theoretische Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 27 a, 1473—1478 [1972]; eingegangen am 19. Juli 1972)

*The Application of Integral Transformations in Quantum Chemistry*

Two possible cases of the introduction of a Gauss transformation are discussed. The FSGO method is able to be generalized by means of integral transformations. The application of these methods to the systems H, He and LiH has shown that the results are near the HF-limit, without having difficulties with SCF-iterations.

## I. Einleitung

Die vorliegende Arbeit basiert auf einer Publikation von HOFACKER und PREUSS<sup>1</sup>, in der die Verwendung einer Gaußschen Integraltransformation zur Untersuchung von Energievariationsverfahren in der Quantenchemie diskutiert wird. Es soll hier ebenfalls nur auf solche Verfahren eingegangen werden, die Berechnung von Feynman-Graphen (d.h. ohne Energievariation) mit Hilfe von Gauß-Funktionen wird in einer Fortsetzung erläutert.

Das Hauptproblem der Quantenchemie ist die Integration einer Mehrteilchen-Schrödinger-Gleichung. In üblicher Weise bedient man sich hierzu der Energievariation

$$\delta \int \Psi^* H \Psi dT = 0, \quad \int \Psi^* \Psi dT = 1, \quad (1)$$

wobei für  $\Psi$  im einfachsten closed-shell-Fall eine einzige Slater-Determinante angesetzt wird, um das Pauli-Prinzip zu erfüllen. Die Einteilchenfunktionen  $\Phi_i$  werden als Linearkombination von  $T$  beliebigen, quadratisch integrierbaren Basisfunktionen erhalten, wozu man das Ritzsche Variationsprinzip verwendet ( $T \geq n$ , wenn  $2n$  = Zahl der Elektronen). Die Schwierigkeiten und Grenzen dieser Methode sind dem Quantenchemiker bestens bekannt (z. B. Berechnung von  $\sim T^4$  Vierzentrenintegralen und deren Speicherung, bzw. die SCF-Iterationen), so daß die Untersuchung notwendig ist, ob nicht anstatt der endlichen Summe

$$\Phi = \sum_{v=1}^T c_v \varphi_v, \quad (2)$$

die im Falle eines abzählbar unendlichen und vollständigen Funktionensystems zum HF-Limit führt,

Sonderdruckanforderungen an W. ULMER, Institut für Theoretische Physikalische Chemie, D-7000 Stuttgart.

eine Integration über ein kontinuierliches Funktionensystem

$$\Phi = \int c(v) \varphi(x, v) dv \quad (3)$$

für viele Probleme zweckmäßiger ist. Es ist von den Reihenentwicklungen her bekannt, daß die Integration über eine komplizierte Funktion häufig einfacher ist als die Berechnung von vielen Summengliedern.

## II. Mathematische Probleme einer Gauß-Transformation

Als Integraltransformation verstehen wir die Abbildung eines Funktionenraums  $f$  in einen anderen Funktionenraum  $\Phi$  mittels eines Integraloperators  $K$ :

$$\Phi(x) = \int K(x, x') f(x') dx'. \quad (4)$$

Bei einer Gauß-Transformation ist dieser von der Form  $e^{-(x-x')^2}$ . Damit Gl. (4) einen Hilbert-Raum  $H$  aufspannt, muß sie der Bedingung

$$\|\Phi\|_2 \leq \|K\|_2 \cdot \|f\|_2 \quad (5)$$

genügen. Ob wir mit (4) nur einen Unterraum von  $H$  erhalten hängt somit wesentlich von der Wahl von  $K$  und  $f$  ab. Die Voraussetzungen für einen  $H$ -Raum, der separabel ist und deshalb durch eine abzählbar unendliche Funktionenfolge abgebildet werden kann, lauten:

$$\Phi(x) = \sum_{v=1}^{\infty} c_v \varphi_v(x) \quad \text{mit} \quad \int \Phi^* \Phi dx = 1, \\ \int \varphi_\mu^* \varphi_v dx = \delta_{\mu v}$$

$$\text{mit} \quad \sum_{\mu, v=1}^{\infty} c_\mu^* c_v \int \varphi_\mu^* \varphi_v dx = 1 \quad \sum_{\mu=0}^{\infty} c_\mu^* c_\mu = 1.$$

Im kontinuierlichen Fall erhalten wir die Bedingung:

$$\int \varphi^*(v, x) \varphi(v, x') dv = \delta(x - x'). \quad (6)$$



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.

Auf das Problem der Umkehrtransformation von (4) brauchen wir hier noch nicht ausführlich einzugehen, dies ist erst bei der Fortsetzung erforderlich. Dazu verwenden wir die Definitionsgleichung der Greenschen Funktion

$$f(x) = \int G(x, x') \Phi(x') dx', \quad (7)$$

wobei  $\Phi$  durch den Operator  $\Phi = \mathbf{K}(x, x') f(x')$  definiert wird und müssen also  $K^{-1}$  finden, der  $\Phi$  in  $f$  abbildet. Durch die unitäre Fourier-Transformation  $U$  erhalten wir die transformierten Räume  $\hat{\Phi}, \hat{f}$ , und die  $\delta$ -Distribution ist gegeben durch

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int e^{ikx} dk.$$

Mit Hilfe einer konformen Abbildung des  $k$ -Raums (hier ohne Beweis) gelangt man noch zu einer anderen Darstellung der  $\delta$ -Distribution

$$\delta(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty (1 - 2k^2 x^2) e^{-k^2 x^2} dk, \quad (8)$$

welche ein nichtlineares Funktional von  $U$  repräsentiert. Durch partielle Integration kann man leicht verifizieren, daß (8) zu der bekannten Darstellung

$$\delta(x) = \lim_{k \rightarrow \infty} (k/\sqrt{\pi}) e^{-k^2 x^2} \quad (8a)$$

führt. Dieser Zusammenhang ist sehr nützlich für einige Informationen über das Rechnen mit „reinen“ Gauß-Funktionen  $e^{-\eta x^2}$ . Dieses Funktionensystem ist nur dann vollständig, wenn es die unendlich „steile“ Gauß-Funktion, d. h. die  $\delta$ -Distribution, enthält, wie man sich mit (8) und (6) direkt überzeugen kann. Mit dem bekannten Satz von Fischer-Riesz (Maß- und Integraltheorie) können wir die Vorschrift zur Bildung der Umkehrtransformation angeben, wenn man die Beziehung (8) und die Tatsache berücksichtigt, daß die Fourier-Transformierte einer reinen Gauß-Funktion wieder eine Gauß-Funktion im  $k$ -Raum ergibt. Wir erhalten somit die Beziehungen

$$U \cdot \Phi = \hat{\Phi} = U(\mathbf{K} \cdot f),$$

$$K(x, x') = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_k} \Psi_k(x) \Psi_k(x'),$$

$$\Phi(x) = \sum_{k=1}^{\infty} b_k \Psi_k(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\gamma_k}{\lambda_k} \cdot \Psi_k(x) \int f(x') \Psi_k(x') dx',$$

$$\gamma_k = (1/\lambda_k) \cdot \int f(x') \Psi_k(x') dx' \quad (\text{Fourier-Koeffizienten}).$$

Dabei wird  $K$  durch ein vollständiges Orthonormalsystem entwickelt, wie es die Fourier-Reihen darstellen. Von der Funktion  $f$  ist ebenfalls die Fourier-Transformierte zu bilden. Auf diese Weise erhalten wir die Greensche Funktion zu einer Gauß-Transformation

$$\|\hat{f}(x') - \sum_{k=1}^m \gamma_k \hat{\Psi}_k(x')\| < \varepsilon \quad \text{für} \quad m(\varepsilon) > m_0,$$

$$f(x') = \int G(x', x) \Phi(x) dx = \sum_{k=1}^{\infty} \gamma_k \Psi_k(x').$$

Da die Konvergenz von  $\Phi$ , das durch eine Gauß-Transformation approximiert werden soll, durch die Bedingung

$$\|\Phi(x) - \int_0^M K(x, x') f(x') dx'\| < \varepsilon \quad \text{für} \quad M(\varepsilon) > M_0$$

untersucht wird, folgt aus (6) und (8), daß wir bei einer Gauß-Transformation die Verteilungsfunktion  $f$  nicht durch eine „reine“ Gauß-Funktion darstellen dürfen, wenn wir gleichmäßige Konvergenz des approximierten Funktionenraums verlangen. Vielmehr ist darauf hinzuweisen, daß durch (8) und der Vollständigkeitsrelation

$$\delta(x - x') = \int \varphi^*(x, \nu) \varphi(x', \nu) d\nu,$$

$$\delta(x - x') = \int \frac{1}{\sqrt{\pi}} (1 - 2k^2(x - x')^2) e^{-k^2(x - x')^2} dk$$

ein Wurzelausdruck entsteht, der bei entsprechender Integration zu der bekannten Polynomdarstellung führt. Hinsichtlich der praktischen Anwendbarkeit sind wir jedoch auf einfachere  $f$  angewiesen, die u. U. nur einen Teil der Korrelationseffekte berücksichtigen.

### III. Darstellung von Gauß-Transformationen

Da mit dem Verfahren Mehrelektronenprobleme behandelt werden sollen, muß die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  zur Erfüllung des Pauli-Prinzips antisymmetrisch sein:

$$\Psi(x_i) = \int \text{Det} |K(x_i, x'_i)| f(x'_i) dx'_i. \quad (9)$$

Verwenden wir nun eine Integraltransformation von der Form  $K(x_i, x'_i) = |\exp\{-(x_i - x'_i)^2\}|$ , d. h. der Integraloperator  $K$  ist antisymmetrisch bezüglich Koordinatenvertauschungen, so kann  $f$  beliebig gewählt werden. Setzen wir dagegen

$$\tilde{T}(x_i) = T(x'_i)^{-1} T(x_i) T(x'_i), \quad (10)$$

wobei  $f$  antisymmetrisch im  $x_i'$ -Raum ist, so kann unter der Voraussetzung von

$$\tilde{T}(x_i) \Psi(x_i) = T(x_i')^{-1} T(x_i) \Psi T(x_i') \quad (11)$$

$$= \int T(x_i')^{-1} T(x_i) K(x_i, x_i') f(x_i') T(x_i') dx_i'$$

die Antisymmetrie von  $\Psi(x_i)$  im  $x_i$ -Raum auf den  $x_i'$ -Raum „abgewälzt“ werden. Dazu ist die Unitarität von  $T$  erforderlich (z. B. bei Fourier-Transformation Antisymmetrie im  $k$ -Raum). Doch müssen dann für  $f$  hohe Anforderungen gestellt werden, daß die Lösung konkreter Probleme kaum möglich ist, es sei denn, man wählt  $f$  in einer Fourier-Darstellung:

$$f(x_i') = \int g(k_i) e^{i k_i x_i'} dk_i. \quad (12)$$

Wählt man speziell  $K$  antisymmetrisch und  $f$  stellt man durch  $\delta$ -Distributionen

$$f(x_i') = \sum_{v=1}^T c_v \delta(x_i' - x_{p'}) \quad (13)$$

dar, so erhält man das HF-MO-LCGO-Verfahren<sup>2</sup>, wo die Koeffizienten  $c_v$  durch SCF-Iterationen ermittelt werden müssen. Hier wollen wir jedoch untersuchen, wie mit Hilfe von Integral-Transformationen konventionelle Verfahren erweitert werden, wobei allerdings die praktische Anwendbarkeit eine wichtige Rolle spielt.

In diesem Zusammenhang sollte darauf hingewiesen werden, daß wir für jede Konfiguration mit einer Integraltransformierten Korrelationsfunktionen erhalten. Schreiben wir  $K$  in der Form

$$K(x_i, x_i') = \text{Det} | \exp\{-(x_i - x_i')^2\} |$$

und wählen wir solche Gewichtsfunktionen  $f(x_i')$ , die sich nicht auf einen Produktraum

$$f(x_i') = f_1(x_1') f_2(x_2') \dots f_n(x_n')$$

reduzieren lassen, dann können wir bei entsprechen-

den Gewichtsfunktionen immer einen Teil der Korrelation erfassen. Im Grenzfall (13) benötigen wir dazu stets mehrere Determinanten (vgl. PREUSS<sup>3</sup>).

Um mit einem vollständigen Funktionensystem zu arbeiten, müßten wir Verteilungsfunktionen  $f$  von der Form

$$f(x') = \sqrt{1 - 2x'^2} e^{-\frac{1}{2}x'^2} \quad (14)$$

wählen. Stellen wir den Wurzel Ausdruck durch eine Reihenentwicklung dar, so würde daraus eine verallgemeinerte Form des von BOYS<sup>4</sup> vorgeschlagenen Verfahrens zur Molekülberechnung resultieren. Die Potenzen führen jedoch zu komplizierten Rekursionsformeln der  $I$ -Funktion, so daß PREUSS<sup>5</sup> durch die Verwendung reiner Gauß-Funktionen die Berechnung der Integrale vereinfachen konnte. Welche Verteilungsfunktionen bei einer Gauß-Transformation zu durchführbaren Lösungsmethoden führen, wurde eingehend an den entstehenden Integralausdrücken untersucht und anschließend auf einfache Testfälle angewandt, die noch ohne große numerische Hilfsmittel lösbar waren.

#### IV. Berechnung einiger Beispiele

An Stelle der Schreibweise  $x$  benutzen wir jetzt  $\mathbf{r}$  und wollen zunächst die von den Autoren<sup>1</sup> diskutierte Form

$$\Phi(\mathbf{r}) = \int \exp\{-(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2\} f(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}'$$

betrachten. Diese Integraltransformation modifizieren wir für die Energievariation geringfügig

$$\Phi_\eta(\mathbf{r}) = N(\eta) \int \exp\{-\eta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2\} f(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}', \quad (15)$$

wobei  $\eta$  ein Variationsparameter darstellt.  $N(\eta)$  = Normierungsfaktor, und die Energie des Systems ergibt sich als  $E(\eta)$ . Aus der Bedingung  $\int |\Phi|^2 d^3\mathbf{r} = 1$  ergibt sich  $N^2(\eta)$ , wozu der Ausdruck

$$N^2(\eta) \iiint d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}'' \underbrace{d^3\mathbf{r} \exp\{-\eta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2\} \exp\{-\eta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'')^2\} f(\mathbf{r}') f(\mathbf{r}'')}_{K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot K(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') d^3\mathbf{r}} \quad (16)$$

auszuwerten ist. Für  $\int K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') K(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') d^3\mathbf{r}$  erhalten wir nach<sup>5</sup> den Wert

$$(\pi/\eta)^{3/2} \exp\{-\eta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')^2\}, \quad (17)$$

was im wesentlichen das Überlappungsintegral zweier Gauß-Funktionen um die Zentren  $\mathbf{r}'$  und  $\mathbf{r}''$  darstellt. Wir sehen unmittelbar ein, daß die weitere Integration nur dann verhältnismäßig einfach ist,

wenn wir für die Gewichtsfunktionen selbst Gauß-Funktionen von der Form

$$f(\mathbf{r}') = \exp\{-\frac{1}{2}\eta \mathbf{r}'^2\} \quad (18)$$

verwenden und auf die Berücksichtigung der Wurzel ausdrücke verzichten. Mit der Substitution

$$\mathbf{r}' = \varrho \cos \varphi, \quad \mathbf{r}'' = \varrho \sin \varphi$$

sind die Integrale auszuwerten:

$$\iiint r'^2 r''^2 e^{-\eta(r'^2 + r''^2)} \cdot e^{+\eta r' r'' \cos \vartheta} \cdot \sin \vartheta d\vartheta dr' dr'' \\ \int_{\varphi=0}^{\infty} \int_{\varrho=0}^{\pi/2} \varrho^3 \frac{\sin 2\varphi}{2} (\exp\{-\eta \varrho^2 (1 - \sin 2\varphi)\} - \exp\{-\eta \varrho^2 (1 + \sin 2\varphi)\}) d\varrho d\varphi.$$

Die weiteren Integrationen lassen sich dann geschlossen ausführen, und wir erhalten für  $N(\eta)$  den Wert:

$$N^2 = \eta^3 (\pi/\eta)^{-3/2} \cdot 3 \sqrt{3} / 8 \pi^3.$$

Die Gln. (17) und (18) sollen nun auf den Grundzustand des H-Atoms und des He-Atoms angewandt werden, damit das Verfahren mit der exakten Lösung der Schrödinger-Gleichung verglichen werden kann. In beiden Fällen genügt es, die Verteilungsfunktion  $f$  um ein Zentrum zu entwickeln. Bei Molekülen müssen wir in jedes Zentrum eine Verteilungsfunktion setzen.  $\eta$  hängt vor allem von der Kernladungszahl  $Z$  eines Zentrums ab. Die Integration über  $\mathbf{r}$  können wir aus Publikation<sup>5</sup> entnehmen. Zur Berechnung der kinetischen Energie muß in beiden Fällen das Integral

$$\iint f(\mathbf{r}') f(\mathbf{r}'') [(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')^2 - 3] \exp\{-\eta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')^2\} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}''$$

ermittelt werden. Die Integrationen werden in sphärischen Kugelkoordinaten ausgeführt, wodurch mit den Substitutionen die Integrale

$$\iiint (r'^2 + r''^2 - 2 r' r'' \cos \vartheta) \exp\{-\eta(r'^2 + r''^2)\} \cdot \exp\{+\eta r' r'' \cos \vartheta\} r'^2 r''^2 \sin \vartheta d\vartheta dr' dr''$$

$$\iiint \varrho^2 \exp\{-\eta \varrho^2\} \exp\{+\eta \varrho^2 \frac{1}{2} \sin 2\varphi\} \cdot \sin 2\varphi d\varphi d\varrho d\vartheta \sin \vartheta K = \pi^2 \eta^2 N^2 \cdot 8 (\pi/2 \eta)^{3/2},$$

( $K$  ist eine Substitution)

$$K \int_0^\pi \frac{\sin^2 u du}{(\frac{1}{2} \sin u + 1)^3} - K \int_0^\pi \frac{\sin^2 u du}{(1 - \frac{1}{2} \sin u)^3}$$

$$\frac{\Gamma(3) K}{8 \eta^4} \left[ \int_0^\pi \left( \frac{1 + \sin u}{(1 - \frac{1}{2} \sin u)^2} + \frac{1 + \sin u}{(1 + \frac{1}{2} \sin u)^2} \right) du \right]$$

auszuwerten sind. Für die potentielle Energie bezüglich eines Zentrums müssen die Ausdrücke berechnet werden:

$$\iint f(\mathbf{r}') f(\mathbf{r}'') K (\sqrt{2} \eta \frac{1}{2} (\mathbf{r}' + \mathbf{r}'')) \exp\{-\frac{1}{2} \eta (\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')^2\} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}'',$$

$$K(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi} u} = \int e^{-t^2} dt.$$

Wir entnehmen  $a$  den Autoren<sup>1</sup> und erhalten mit der gleichen Substitution Integrale von der Form

$$\iint \exp\{-\eta(1+a)(r'^2 + r''^2)\} \exp\{+\eta(1-a)r'r''\cos\vartheta\} \sin\vartheta d\vartheta r'^2 r''^2 dr' dr'' \\ \int_{\varphi=0}^{\pi/2} \int_{\varrho=0}^{\infty} \exp\{-\eta(1+a)\varrho^2\} \exp\{+(\eta(1-a)\varrho^2 \frac{1}{2} \sin 2u)\} \sin 2u du \varrho'^3 d\varrho.$$

Damit können wir die Gesamtenergie als Funktion von  $\eta$  berechnen. Für den H-Atomgrundzustand ergibt sich:

$$E_{\text{It}} = -0,4963 \text{ at. E., } \eta_M = 0,72 \text{ (It = Integraltransf.)}$$

$$E_{\text{exakt}} = -0,5 \text{ at. E.,}$$

$$F_{\text{SGO}} \text{ (1 Gauß-Funktion):}$$

$$E_{\text{FSGO}} = -0,424 \text{ at. E., } \eta_M = 8/9 \pi.$$

Die Berechnung des He-Atoms erfordert die zusätzliche Behandlung des Coulomb-Abstoßungsintegrals zweier Elektronen:

$$\iiint f(\mathbf{r}_i') K(u) \exp\{-\eta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')^2\} \exp\{-\frac{1}{2} \eta (\mathbf{r}''' - \mathbf{r}''')^2\} \frac{1}{2} d^3\mathbf{r}' \dots d^3\mathbf{r}'''' \\ u = \frac{1}{2} \sqrt{\eta} |\mathbf{r}' + \mathbf{r}'' - \mathbf{r}''' - \mathbf{r}''''|.$$

Mit den obigen Substitutionen ist folgende Integration durchzuführen:

$$\iiint \exp\{-\eta(1+a)(r'^2 + \dots + r''''^2)\} \exp\{+\eta r' r'' \cos \vartheta_{12}\} \exp\{+\eta r''' r'''' \cos \vartheta_{34}\} \cdot \exp\{+a |\mathbf{r}' + \mathbf{r}''| \cos \vartheta_1\} \exp\{+a |\mathbf{r}''' + \mathbf{r}''''| \cos \vartheta_2\} d^3\mathbf{r}' \dots d^3\mathbf{r}''''.$$

Für das He-Atom erhalten wir die Zahlenwerte:

$$E_{\text{It}} = -2,8462 \text{ at. E., } \eta_M = 2,635,$$

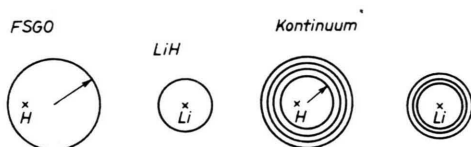
$$\text{HF: } E = -2,8617 \text{ at. E.,}$$

$$\text{FSGO: } E_{\text{FSGO}} = -2,3010 \text{ at. E., } \eta_M \approx 0,8.$$

Wesentlich komplizierter wird jedoch die Behandlung von Molekülen, da wir für jedes Kernzentrum eine Verteilungsfunktion  $f$  benötigen; bei Atomen genügt eine einzige, deren Maximum an der Stelle  $\mathbf{r}' = 0$  liegt. Ohne großen numerischen Aufwand sind jetzt die Integrale bei Verteilungsfunktionen von der Form

$$f(\mathbf{r}') = \exp\{-\frac{1}{2} \eta (\mathbf{r}' - \xi_p)^2\} \quad (19)$$

nicht mehr auswertbar. In den bisherigen Fällen wurden nur einige wichtige Zwischenschritte angegeben, die mit der Integraltafel von Gröbner und Hofreiter bewältigt werden können. Aus diesem Grund wurde vom Autor auch ein einfacheres Modell untersucht, das ebenfalls ein Kontinuum von Funktionen benötigt, aber eine Erweiterung der FSGO-Methode<sup>6,7</sup> darstellt.



## V. Verallgemeinerung der FSGO-Methode

In einem konventionellen HF-Verfahren mit „reinen“ Gauß-Funktionen gibt es für jede Gauß-Funktion 4 Variationsparameter ( $\mathbf{r}_p$  und  $\eta_p$ ), sofern diese aus Symmetriegründen nicht eingeschränkt werden. Bei kleinen Basissätzen ist das Suchen nach geeigneten Parametern sehr mühsam. Dieses Problem haben wir dadurch reduziert, daß wir über  $\mathbf{r}'$  integriert und nur noch  $\eta$  als Parameter offengelassen haben. Im Prinzip könnten wir auch eine zusätzliche Gewichtsfunktion für  $\eta$  einführen und über  $\eta$  integrieren, doch kann die Integration über  $\mathbf{r}'$  bei mehreren Zentren nur noch numerisch durchgeführt werden, so daß die zusätzliche Integration über  $\eta$  kaum in Frage kommt. Wir können aber umgekehrt vorgehen und in jedes Orbitalzentrum  $\mathbf{r}_p$  unendlich viele Gauß-Funktionen mit kontinuierlichem  $\eta$  legen, dann erhalten wir eine verallgemeinerte FSGO-Methode, und es entsteht eine spezielle Integraltransformation

$$\Phi(\mathbf{r}) = N \int_0^\infty f(\eta) \exp\{-\eta^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)^2\} d\eta. \quad (20)$$

Durch die Normierungsbedingung ist nach Ausführung der Integration über  $\mathbf{r}$  ein Ausdruck von der Form

$$\int_0^\infty \int_0^\infty d\eta_1 d\eta_2 f(\eta_1) f(\eta_2) (\eta_1^2 + \eta_2^2)^{-3/2} \quad (21)$$

auszuwerten. Da  $f(\eta)$  ebenfalls quadratisch integrierbar sein muß und die Wurzelausdrücke nicht berücksichtigt werden sollen, ist dieses Funktionensystem nicht ganz vollständig. Es kommen deshalb für  $f$  nur Funktionen vom Typ  $\eta \exp\{-g(\eta)\}$  in Frage. Wir wollen (20) am Beispiel von LiH illustrieren.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Gewichtsfunktionen

$$f(\eta) = \eta e^{-a\eta}; \quad f(\eta) = \eta e^{-a^2\eta^2} \quad (22 \text{ a, b})$$

zu untersuchen. Am einfachsten erweist sich die Integration mit (22 b):

$$\eta_1 = \varrho \cos \varphi, \quad \eta_2 = \varrho \sin \varphi$$

$$\int_0^{\pi/2} \int_0^\infty \cos \varphi \sin \varphi e^{-a^2 \varrho^2} d\varphi d\varrho.$$

Die Berechnung des H-Grundzustands mit (22 a) erfordert bereits beträchtlichen Aufwand. Die Energie dieses Zustands ergibt sich zu

$$\begin{array}{ll} \text{H } 1s\text{-Zustand} & \text{für (22 a)} \quad \text{für (22 b)} \\ E_{1t}: & -0,4942 \text{ at. E.}, \quad -0,4923 \text{ at. E.} \end{array}$$

Mit der langsamer abfallenden Verteilungsfunktion  $\eta e^{-a^2\eta}$  erhalten wir bessere Energiewerte, doch ist diese Funktion im Hinblick auf größere Moleküle kaum zu gebrauchen. Die bei der Behandlung der Elektronen-Wechselwirkung auftretenden Vierzentrenintegrale sind mit der Gewichtsfunktion (22 b) leichter zu bewältigen.

$$\iiint e^{-a^2(\eta_1^2 + \dots + \eta_4^2)} \eta_1 \dots \eta_4 K(u) d\eta_1 \dots d\eta_4,$$

$$K(u) = \frac{1}{u \sqrt{\pi}} \int_0^M e^{-t^2} dt,$$

$$u = \left| \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2} - \frac{\mathbf{r}_3 + \mathbf{r}_4}{2} \right| \cdot \sqrt{\frac{(\eta_1^2 + \eta_2^2)(\eta_3^2 + \eta_4^2)}{\eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2 + \eta_4^2}}.$$

Mit dieser Gewichtsfunktion wurde auch der angeregte 2p-Zustand von H, der Grundzustand von He und LiH behandelt. Die Darstellung von p-Funktionen erfordert 2 Zentren:

$$\Phi(\mathbf{r}) = N \int_0^\infty \eta \exp\{-a^2\eta^2\} [\exp\{-\eta^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a)^2\} - \exp\{-\eta^2(\mathbf{r} + \mathbf{r}_a)^2\}] d\eta,$$

$$\begin{array}{ll} \text{H } 2p\text{-Zustand:} & E_{1t} = -0,123 \text{ at. E.}, \\ E_{\text{exakt}} = -0,125 \text{ at. E.}, & Z_a = \pm 0,134 \text{ at. E.} \end{array}$$

Zur Darstellung des He-Grundzustandes verwenden wir die Integraltransformation

$$\Psi = N \int_0^\infty \eta e^{-a^2\eta^2} \text{Det} | e^{-\eta^2\mathbf{r}_1^2} \cdot e^{-\eta^2\mathbf{r}_2^2} | d\eta.$$

Für den 1s-Zustand des He ergibt sich der Energiewert:

$$E_{1t}: \quad -2,735 \text{ at. E.}$$

Von Interesse ist vor allem die Behandlung von LiH, wenn wir diese verallgemeinerte FSGO-Me-



thode mit der konventionellen vergleichen, wo wir 2 Zentren und 2 Gauß-Funktionen benötigen. Infolge des Fehlerintegrals bezüglich zweier Zentren kann das Problem in beiden Fällen mit Integraltafeln nicht mehr bewältigt werden. Die Nachteile der gewöhnlichen FSGO-Methode liegen darin, daß die Energiewerte ca. 15% vom HF-Limit entfernt sind, wobei noch die Parameter wegen der Minimalbasis sehr sorgfältig zu variieren sind.

LiH-Grundzustand:

$E_{It}$ :	-7,436 at. E.,	$R_{LiH}$ :	3,062 at. E.
$E_{HF}$ :	-7,985 at. E.,	$R_{LiH}$ :	3,03 at. E.
$E_{FSGO}$ :	-6,5757 at. E.,	$R_{LiH}$ :	3,23 at. E.

Positionen der Orbitalzentren:

It:	$R_1 = 0$	at. E.,	$R_2:$	2,981 at. E.,
FSGO:	$R_2 = -0,0076$	at. E.,	$R_2:$	2,89 at. E.

Es tritt natürlich die Frage auf, ob die mit der FSGO-Methode ermittelten Orbitalzentren im Kontinuumsfall zu gebrauchen sind. Die Verwendung von unendlich vielen Gauß-Funktionen in einem Orbitalzentrum sollte die extrem genaue Bestimmung solcher Zentren nicht erfordern. Bei der FSGO-Methode kann man durch geringfügige Polarisierung

der inneren Gauß-Orbitalen häufig noch sehr viel Energie gewinnen. Dies ist bei einer kontinuierlichen Funktionsbasis nicht mehr der Fall. Die Energie von LiH ändert sich nur minimal.

$$E_{It}(R_2 = 2,89 \text{ at. E.}) = -7,422 \text{ at. E.,}$$

$R_2 = 2,89$  at. E. Zentrum bei FSGO-Methode.

Mit der Einführung von Verteilungsfunktionen (22) wird die Berechnung der Elektronenwechselwirkung größerer Moleküle längere Rechenzeiten verursachen als mit der FSGO-Methode, die Energiewerte sind dafür wesentlich besser, und die Vorarbeit zur Gewinnung geeigneter Parameter reduziert sich beträchtlich. Wenn wir daran erinnern, daß bei einem konventionellen HF-SCF-LCGO-Verfahren ein Hauptproblem darin besteht, die  $\sim T^4$  wachsende Anzahl von Vierzentrenintegralen zu speichern und das entsprechende Säkularproblem zu lösen, so scheint die Verwendung von Integraltransformationen zur Lösung von Problemen in der Quantenchemie sehr nützlich zu sein.

Herrn Prof. Dr. H. PREUSS danke ich für das Interesse an der Arbeit. Herrn Dipl.-Phys. STOLL möchte ich ebenfalls für einige Diskussionen danken.

<sup>1</sup> L. HOFACKER u. H. PREUSS, Z. Naturforsch. **16 a**, 513 [1961].

<sup>2</sup> H. PREUSS, Z. Naturforsch. **19 a**, 1334 [1964].

<sup>3</sup> H. PREUSS, Z. Naturforsch. **25 a**, 160 [1970].

<sup>4</sup> S. BOYS, Proc. Roy. Soc. London A **200**, 542 [1950].

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

<sup>6</sup> A. FROST, J. Chem. Phys. **47**, 3707 [1967].

<sup>7</sup> W. ULMER, Z. Naturforsch. **27 a**, 133 [1972].