

Die Beeinflussung des Erwartungswertes $\langle R^{-1} \rangle$ für H-Atome durch die Zahl der verwendeten GTO-Basisfunktionen und deren Optimierung

H. Sterk und J. J. Suschnigg

Institut für Organische Chemie, Universität Graz, Österreich

(Z. Naturforsch. **32 a**, 289–291 [1977]; eingegangen am 3. Februar 1977)

The Dependence of the Expectation Value $\langle R^{-1} \rangle$ of H-atoms on the Number and Optimization of the GTO-functions

It has been shown that the number of GTO-functions on each H-atom has no remarkable influence on the expectation value $\langle R^{-1} \rangle$ — and therefore on the chemical shift — when the GTO-functions are energy optimized. An alteration of the GTO-functions leads to a fluctuation which is relatively insignificant if three s-functions are used for each H-atom.

In einer früheren Arbeit¹ wurden Methoden zur Berechnung der chemischen Verschiebung an H-Atomen angegeben, die unter den gegebenen Bedingungen recht gute Ergebnisse lieferten. In diesem Zusammenhang ist es nun von einigem Interesse, die Abhängigkeit des Erwartungswertes $\langle R^{-1} \rangle$ von der Anzahl und Auswahl der Basisfunktionen für die H-Atome zu diskutieren. Der Erwartungswert $\langle R^{-1} \rangle$ stellt definitionsgemäß den Abstand der Elektronen vom Kern dar und bildet in der Formel

$$\sigma_{\text{Dia}} = \frac{e^2}{3 m c^2} \langle R^{-1} \rangle^2$$

ein Maß für den diamagnetischen Anteil der chemischen Verschiebung. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der diamagnetische Anteil der Verschiebung für H-Atome der ausschlaggebende Term der Gesamtverschiebung ist, erscheint die Diskussion seiner Beeinflussung von der Wahl der Basisfunktionen sinnvoll und notwendig.

Zielsetzung

Zwei Wege stehen zur Auswahl, um Einblick über die Beeinflussung des Erwartungswertes $\langle R^{-1} \rangle$ durch die Basisfunktionen zu erhalten. Ersterer soll die Abhängigkeit des Erwartungswertes von der sich vergrößernden Basis am H-Atom aufzeigen, während in einer zweiten Untersuchung allfällige Einflüsse der C-Atom-Basis bei Verwendung einer energieoptimierten H-Atom-Basis diskutiert werden. Am Schluß soll durch eine Fehlerrechnung der Ein-

fluß der Basiswahl auf die zu berechnenden Größen δ_{H} und σ_{Dia} abgeschätzt werden.

Berechnungen

Als Modellmolekül für die erwähnten Untersuchungen wurde Acetylen gewählt. Eine in bezug auf die Exponenten der Basisfunktionen³ an den H-Atomen durchgeführte Optimierung des Energieeigenwertes schaffte die Vergleichsbasis. Die Ergebnisse dieser Rechnungen⁴ sind in der Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Ergebnisse der Rechnungen.

Basis	Energie	$\langle R^{-1} \rangle$
4s, p, 1s	−74,358164	5,54985
4s, p, 2s	−74,4465	5,558
4s, p, 3s	−74,480967	5,59806
7s, 3p, 1s	−76,629574	5,508242
7s, 3p, 2s	−76,64198	5,527825
7s, 3p, 3s	−76,662844	5,562014
9s, 3p, 1s	−76,71884	5,501305
9s, 3p, 2s	−76,73931	5,52212
9s, 3p, 3s	−76,756814	5,549225

Diskussion der Ergebnisse

Aus diesen Ergebnissen kann man einige interessante Schlüsse für die Auswahl der Basisfunktionen ziehen, wenn man sie zur Berechnung des Erwartungswertes $\langle R^{-1} \rangle$ heranziehen möchte. Wie man der Tab. 1 entnehmen kann, sind die Differenzen zwischen den mit unterschiedlich großen energieoptimierten Basissätzen (3s, 2s, 1s) berechneten Erwartungswerten so gering, daß sie, wie in der Fehler-

Sonderdruckanforderungen an Univ.-Prof. Dr. H. Sterk, Institut für Organische Chemie der Universität Graz, Heinrichstraße 28, Graz (Österreich).



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.

rechnung am Schluß der Arbeit noch gezeigt wird, die daraus berechneten chemischen Verschiebungen nur unwesentlich beeinflussen.

Ein weiterer Punkt, der von einigem Interesse ist, ist das Verhalten des Erwartungswertes bei Änderung des Exponenten der H-Atom-Basisfunktionen im Bereich des Energieminimums. Als entscheidende Größe für die Untersuchung dieses Verhaltens wird die Schwankung des Erwartungswertes im Intervall $[(\eta_{\text{opt}} + 0,1), (\eta_{\text{opt}} - 0,1)]$ bei Verwendung unterschiedlicher Basissätze am H-Atom herangezogen. Zur Ermittlung der Schwankung S wurde derjenige Exponent der H-Atom-Basisfunktion verwendet, der die größte Änderung im Energieerwartungswert hervorruft. Das Ergebnis ist aus Tab. 2 und Abb. 1 zu ersehen.

Hier zeigt sich, wie erwartet werden konnte, daß bei einer H-Atom-Basisfunktion der Erwartungswert

Tab. 2. Ermittlung der Schwankung S .

Basis	η	$\langle R^{-1} \rangle$	S
4s, p, 1s $\eta_{\text{opt}} = 0,605$	0,5	5,502831	0,074
	0,6	5,548078	
	0,7	5,576749	
4s, p, 2s $\eta_{1, \text{opt}} = 0,201$ $\eta_2 = 1,341$	0,1	5,532447	0,055
	0,2	5,558821	
	0,3	5,587391	
4s, p, 3s $\eta_1 = 0,117$ $\eta_{2, \text{opt}} = 0,658$ $\eta_3 = 4,24$	0,55	5,588142	0,011
	0,65	5,598058	
	0,75	5,598952	

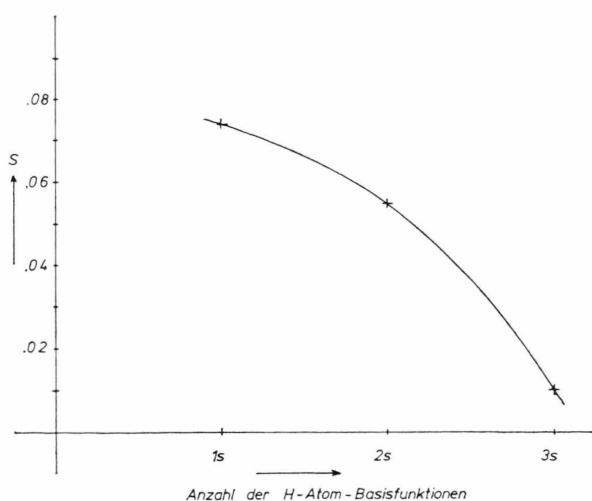


Abb. 1. Darstellung der Schwankung S des Erwartungswertes $\langle R^{-1} \rangle$ in Abhängigkeit von der Zahl der Funktionen am H-Atom.

wesentlich empfindlicher auf eine Änderung des Exponenten reagiert, als bei zwei oder mehreren Funktionen am H-Atom.

Von weiterem Interesse ist das Verhalten des Erwartungswertes $\langle R^{-1} \rangle$ bei Verwendung einer oder mehrerer konstanter und einer variablen Funktion. Die konstanten Funktionen stammen dabei aus einem energieoptimierten Funktionssatz. Die bei zwei Basisfunktionen – eine konstant und eine variabel – erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 3 und Abb. 2 dargestellt.

Tab. 3.

$\eta_2 = \text{const} = 1,341$		$\eta_1 = \text{const} = 0,201$	
η_1	$\langle R^{-1} \rangle$	η_2	$\langle R^{-1} \rangle$
0,1	5,5325	1,2	5,5564
0,2	5,5588	1,3	5,5592
0,3	5,5874	1,4	5,5595

Daraus läßt sich schließen, daß man auf die Optimierung der zweiten Funktion ohne weiteres verzichten kann, wenn man die Funktion mit der größten Gewichtung energieoptimiert hat. Zum gleichen Ergebnis gelangt man auch bei Verwendung von drei Basisfunktionen.

Es läßt sich nun der Schluß ziehen, daß zur Berechnung des Erwartungswertes ohne weiteres schon kleine Basissätze genügen, daß aber, wenn nur eine Funktion am H-Atom angenommen wird, diese in bezug auf die Energie optimiert werden muß.

Fehlerabschätzung

Aus einer Regressionsrechnung¹ wurde für die Berechnung von δ_{H} unter Vernachlässigung der Nachbargruppeneinflüsse folgende Gleichung erhalten:

$$\delta_{\text{H}} = a + b \langle R^{-1} \rangle, \\ a = -6,8, \quad b = 1,33.$$

Eine Fehlerrechnung ergibt für den Fehler von δ_{H} :

$$\Delta \delta_{\text{H}} = b \Delta \langle R^{-1} \rangle.$$

Berechnet man aus den Erwartungswerten, die mit den verschiedenen Basen erhalten worden sind, den Mittelwert, so ergibt sich dafür 5,541849 [at. E.] und für die Standardabweichung $\pm 0,03022$ [at. E.]. Der mit Hilfe dieser Standardabweichung berechnete Fehler ergibt sich zu 0,0402 [ppm].

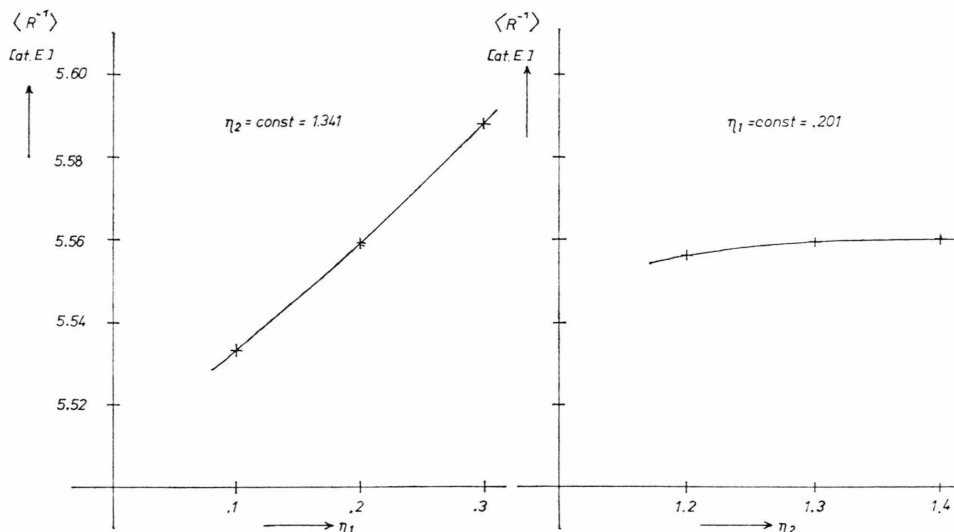


Abb. 2. Abhängigkeit des Erwartungswertes $\langle R^{-1} \rangle$. Der Exponent einer Funktion für das H-Atom wird konstant gehalten, der zweite wird variiert.

Daraus sieht man, daß der Fehler, der bei der Wahl verschiedener Basen entstehen kann, keinen Einfluß auf den zu berechnenden Shift hat, da die Standardabweichung aus der Regressionsrechnung mit 1,78 [ppm] wesentlich höher liegt.

Eine wesentlich exaktere Aussage über den Einfluß der Basis auf die chemischen Verschiebungen erhält man aus der Differenz der diamagnetischen Abschirmungskonstanten zweier H-Atome, die in verschiedenen Molekülen vorkommen. Konkret wurden im folgenden die Abschirmungskonstanten für das H-Atom im Acetylen und für das H-Atom im Fluoracetylen berechnet.

$$\text{Aus} \quad \sigma_{\text{Dia}} = \frac{e^2}{3m c^2} \langle R^{-1} \rangle$$

erhält man

$$\sigma_{\text{Dia}}^{\text{Acetylen}} = 17,77 \times 5,542 = (98,48 \pm 0,54) \text{ [ppm] ,}$$

und mit $\langle R^{-1} \rangle = 6,72$ [at. E.] für das H-Atom im Fluoracetylen ergibt sich

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{Dia}}^{\text{Fluoracetylen}} &= 17,77 \times 6,72 \\ &= (119,41 \pm 0,54) \text{ [ppm] .} \end{aligned}$$

Die Differenz der beiden Konstanten ist $\Delta\sigma = (20,93 \pm 1,08)$ [ppm] oder $20,98$ [ppm] $\pm 5,16\%$. Ein Vergleich dieses Wertes mit der experimentellen Differenz der beiden chemischen Verschiebungen, die $0,93$ [ppm] $\pm 11,0\%$ beträgt, zeigt, daß der Fehler, begangen durch eine Basiswahl – im skizzierten Rahmen – kleiner als der Meßfehler ist.

¹ H. Sterk, W. Fabian, J. J. Suschnigg u. R. Janoschek, OMR, im Druck.

² M. Karplus, u. J. A. Pople, J. Chem. Phys. **38**, 2803 [1963].

³ SCF-LCGO-MO ab initio Programm, Privatmitteilung, R. Janoschek, Stuttgart.

⁴ Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum Graz auf der UNIVAC 494 sowie auf der CYBER 74 der Technischen Universität Wien durchgeführt.