

Energie- und Varianzminimierung unter Verwendung korrelierter Wellenfunktionen

H. Kleindienst, M. Wolpers und D. Filberg

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Düsseldorf

Z. Naturforsch. **44a**, 269–272 (1989); eingegangen am 22. Dezember 1988

Minimization of the Energy and the Variance Using Correlated Wave-functions

The influence of an additive correlation term in the wave-function on the energy and the variance is discussed for the example of He-atom. Furthermore, a correlated orbital like Ansatz is tested for this case.

1. Einleitung

Die Methode der Konfigurationswechselwirkung (CI) ist eines der gängigsten Verfahren zur Bestimmung der Korrelationsenergie. Wie die bei vielen Rechnungen gemachten Erfahrungen gezeigt haben, ist die Konvergenz einer Entwicklung der Wellenfunktion nach Slater-Determinanten jedoch sehr schlecht. Eine der wesentlichen Ursachen dafür sind die Singularitäten im r_{ij} -Teil des Hamilton-Operators. Aus diesem Grund ist es naheliegend, zur Konvergenzverbesserung eine Kompensation dieser Singularitäten durch korrelierte, d. h. r_{ij} -abhängige, Wellenfunktionen zu erreichen. Entsprechende Ansätze sind z. B. in Form von Entwicklungen in inneren Koordinaten [1, 2] und in der SCC-Methode (Superposition of Correlated Configuration) [3, 4] durchgeführt worden. Unlängst hat Kutzelnigg [5] einen Ansatz für eine korrelierte Wellenfunktion vorgeschlagen, bei dem eine direkte Abspaltung der Singularitäten vorgenommen wird. Mit der Funktion

$$\Psi = (1 + \frac{1}{2} r_{12}) e^{-\alpha(r_1 + r_2)} + \sum_{l=0}^N \sum_{n,m=1}^M c_{lmn} r_1^{l+n-1} r_2^{l+m-1} e^{-\eta_l(r_1 + r_2)} P_l(\cos \theta_{12}) \quad (1)$$

hat Kutzelnigg für das He-Atom eine drastische Verbesserung der Konvergenzeigenschaften gegenüber der unkorrelierten CI erzielt und mit nur 80 Konfigurationen nahezu spektroskopische Genauigkeit erreicht. Bezüglich eines vergleichbaren Ergebnisses mit hypersphärischen Koordinaten siehe [6].

Reprint requests to Prof. Dr. H. Kleindienst, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf.

Da die Varianz ein wesentlich schärferes Kriterium für die Qualität einer Wellenfunktion darstellt als die Energie, war es Ziel unserer Arbeit, die Verhältnisse bei der Minimierung der Varianz unter Verwendung eines solchen Ansatzes zu untersuchen. Darüber hinaus wurde eine den Löwdinschen NO's (Natürliche Orbitale) analoge Entwicklung der korrelierten Wellenfunktion vorgenommen, wobei eine Korrelationsfunktion auf die folgende Weise:

$$\Psi(1, 2) = (1 + \frac{1}{2} r_{12}) e^{-\alpha(r_1 + r_2)} + \sum_{i=1}^N d_i \chi_i(1) \chi_i(2) \quad (2)$$

additiv vorgeschaltet wurde. Zur direkten Bestimmung dieser *korrelierten* NO's wurde das von Ahlrichs und Driessler [7] angegebene Verfahren entsprechend modifiziert.

2. Theoretische Grundlagen

Bekanntlich können durch Minimierung der Varianz gleichzeitig obere und untere Schranken für Energieeigenwerte erhalten [8, 9] werden. Dazu wird der Rayleigh-Quotient

$$R[\lambda^*, \Psi] = \frac{\langle (\mathcal{H} - \lambda^*) \Psi | (\mathcal{H} - \lambda^*) \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = V \quad (3)$$

minimiert und so eine zugehörige Minimalfunktion $\tilde{\Psi}$ bestimmt. Mit Hilfe dieser Funktion läßt sich gemäß

$$\lambda^* = \langle \tilde{\Psi} | \mathcal{H} \tilde{\Psi} \rangle \quad (4)$$

eine obere sowie mit $\lambda^* - \sqrt{V}$ eine untere Schranke des zu λ^* nächst gelegenen Eigenwertes angeben. Wie die von Kleindienst u. a. [10, 11] durchgeführten Rech-

0932-0784 / 89 / 0400-0269 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

nungen zeigen, lassen sich unter Verwendung von Abstandskoordinaten (He) bzw. elliptischer Koordinaten (H_2^+) Ergebnisse von spektroskopischer Genauigkeit erzielen. Bei größeren Systemen ist man jedoch auf den Orbitalansatz angewiesen, der aber zu keinen guten Resultaten führt. Auch durch nichtlineare Optimierung etwa im Rahmen eines MC-SCF-Verfahrens [12] gelingt es nicht, die unteren Schranken wesentlich zu verbessern. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, analog zu oberen Schranken mit korrelierten Wellenfunktionen zu arbeiten.

Am Beispiel des Helium-Atoms wurde untersucht, welche Konvergenzverbesserung durch Verwendung korrelierter Wellenfunktionen für die Varianzminimierung erreicht werden kann. Mit dem oben angegebenen Ansatz (1), geschrieben als

$$\Psi = g\Phi + \sum_{\mu} d_{\mu} \varphi_{\mu} \quad (5)$$

mit

$$g = 1 + \frac{1}{2} r_{12}, \quad \Phi = e^{-\alpha(r_1 + r_2)},$$

$$\varphi_{\mu} = r_1^{n_{\mu}} r_2^{m_{\mu}} e^{-\eta_{\mu}(r_1 + r_2)} P_l(\cos \theta_{12})$$

und dem Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}(\Delta_1 + \Delta_2) - 2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{1}{r_{12}} \quad (6)$$

wurde eine Varianzminimierung für den Grundzustand durchgeführt und mit den Ergebnissen einer entsprechenden Rechnung mit unkorrelierten Wellenfunktionen verglichen. Die Verwendung korrelierter Funktionen erfordert die Bestimmung *zusätzlicher* innerer Produkte der Form

$$S_{11} = \langle g\Phi | g\Phi \rangle, \quad S_{\mu 1} = S_{1\mu} = \langle g\Phi | \varphi_{\mu} \rangle, \quad (7)$$

$$H_{11} = \langle g\Phi | \mathcal{H} g\Phi \rangle, \quad H_{\mu 1} = H_{1\mu} = \langle g\Phi | \mathcal{H} \varphi_{\mu} \rangle, \quad (8)$$

$$H_{11}^2 = \langle \mathcal{H} g\Phi | \mathcal{H} g\Phi \rangle, \quad H_{\mu 1}^2 = H_{1\mu}^2 = \langle \mathcal{H} g\Phi | \mathcal{H} \varphi_{\mu} \rangle, \quad (9)$$

deren Berechnung, soweit sie nicht bekannt sind, im Anhang angegeben ist.

Versucht man den Ansatz von Kutzelnigg auf größere Systeme auszudehnen, so ist man auf eine Kopplung von Korrelation- und Orbitalansatz angewiesen. Da bekanntlich die Löwdinschen NO's die beste Orbitalbasis für eine CI darstellen, wurde am Beispiel des He-Atoms untersucht, welche Eigenschaften eine entsprechende Entwicklung unter Berücksichtigung der Korrelation aufweist. Dazu wurde ein Ansatz der Form

$$\psi = g\Phi + \sum_{i=1}^N d_i \chi_i \chi_i \quad (10)$$

gewählt, wobei zur Bestimmung der Orbitale χ_i ein auf folgende Weise modifiziertes Verfahren von Ahlrich und Driessler [7] verwendet wurde: Ausgangspunkt ist eine Wellenfunktion der Gestalt

$$\tilde{\Psi} = \Psi_0^0 + \sum_{i,j=1}^N c_{ij} \tilde{\chi}_i \tilde{\chi}_j \quad (11)$$

mit

$$\Psi_0^0 = g\Phi + \sum_{i=1}^N \tilde{d}_i \tilde{\chi}_i \chi_i, \quad (12)$$

womit eine völlig analoge Behandlung des Iterationsproblems gewährleistet ist [13].

3. Ergebnisse

In den folgenden Tab. 1 und 2 werden die mit korrelierten und nicht korrelierten Wellenfunktionen erhältlichen Varianzen und Energien gegenübergestellt. Dabei bedeutet $\dim V_n = (N+1)M^2$ die Dimension des Konfigurationsraumes und E_R der aus der Ritz-Minimierung erhältliche Energiewert.

Tabelle 4 erlaubt den Vergleich zwischen Energiewerten, die man bei der Verwendung eines NO-Ansatzes mit und ohne Korrelation erhält.

Tab. 1. Varianzen und Energien mit nicht korrelierten Wellenfunktionen ($\alpha = \eta_l = 1.8$) in a.u.

N	M	$\dim V_n$	E_R	λ^*	V
1	7	98	-2.900335	-2.880030	1.616 E-1
2	7	147	-2.902467	-2.891585	1.231 E-1
3	7	196	-2.902900	-2.893842	1.113 E-1
4	7	245	-2.903001	-2.894293	1.079 E-1
5	7	294	-2.903024	-2.894367	1.071 E-1

Tab. 2. Varianzen und Energien mit korrelierten Wellenfunktionen ($\alpha = \eta_l = 1.8$) in a.u.

N	M	$\dim V_n + 1$	E_R	λ^*	V
1	7	99	-2.903687	-2.903633	1.522 E-3
2	7	148	-2.903714	-2.903705	5.215 E-4
3	7	197	-2.903719	-2.903715	3.476 E-4
4	7	246	-2.903720	-2.903716	3.066 E-4
5	7	295	-2.903720	-2.903717	2.974 E-4

Tab. 3. Orbitalauswahl.

N	Orbitale
1	1 s
2	1 s, 2 s
6	1 s, 2 s, 2 p, 3 s
14	1 s, 2 s, 2 p, 3 s, 3 p, 3 d
30	1 s, 2 s, 2 p, 3 s, 3 p, 3 d, 4 s, 4 p, 4 d, 4 f
50	1 s, 2 s, 2 p, 3 s, 3 p, 3 d, 4 s, 4 p, 4 d, 4 f, 5 s, 5 p, 5 d, 5 f, 6 s, 6 p

N	E	
	nicht korreliert	korreliert
1	-2.750000	-2.824119
2	-2.850225	-2.878333
6	-2.895739	-2.901015
14	-2.899185	-2.901753
30	-2.900991	-2.902731
50	-2.902178	-2.903183

Tab. 4. Vergleich der mit nicht korrelierten und korrelierten NO's ($\alpha = \eta_i$) erhaltenen Ritzwerte in a.u.

mit

$$P = -1, 0, 1, \dots; M = -1, 0, 1, \dots; N = 0, 1, \dots \quad (14)$$

Die Lösung dieser Integrale wurde aus [9] entnommen.

2) Zur Berechnung von $S_{1\mu}$, $H_{1\mu}$ und $H_{1\mu}^2$ benötigt man:

2a) $\langle \varphi_v | \varphi_\mu \rangle$ ergibt Integrale des Typs I_2 mit

$$I_2(N, \alpha) = \int_0^\infty r^N e^{-\alpha r} dr = \frac{N!}{(\alpha)^{N+1}}. \quad (15)$$

2b) $\langle \varphi_v | \frac{1}{r_{12}} \varphi_\mu \rangle$ führt über die Neumann-Entwicklung

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \theta_{12}) \quad (16)$$

zu Integralen des Typs

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \int_0^\infty r_1^M r_2^N \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} e^{-\alpha(r_1+r_2)} dr_1 dr_2 \\ &= \int_0^\infty \int_{r_2}^\infty r_1^{M-k-1} r_2^{N+k} e^{-\alpha(r_1+r_2)} dr_1 dr_2 \\ &+ \int_0^\infty \int_{r_1}^\infty r_1^{M+k} r_2^{N-k-1} e^{-\alpha(r_1+r_2)} dr_2 dr_1 \end{aligned} \quad (17)$$

mit

$$\int_t^\infty r^N e^{-\alpha r} dr = \frac{N!}{(\alpha)^{N+1}} e^{-\alpha t} \sum_{v=0}^N \frac{(\alpha t)^v}{v!} \quad (18)$$

Für $M-k-1 = -1$ oder $N-k-1 = -1$ tritt ein Sonderfall ein. Dieser kann mit Hilfe folgender Substitution

$$\tau = \frac{r_1 - r_2}{r_1 + r_2} \quad \text{mit} \quad dr_1 = \frac{2r_2}{(1-\tau)^2} d\tau$$

gelöst werden.

4. Diskussion

Anhand der oben aufgeführten Ergebnisse (Tab. 1 und 2) ist erkennbar, daß die Verwendung korrelierter Wellenfunktionen zu drastischen Verbesserungen bzgl. der Varianz führt. Spektroskopische Genauigkeit kann aber auch hier nur durch einen sehr großen CI-Ansatz erzielt werden und läßt sich selbst durch 295 Konfigurationen nicht erreichen, obwohl der zugehörige Energieeigenwert von -2.90372 H bereits in 6 Stellen signifikant ist. Die von Kutzelnigg erzielte Genauigkeit konnte nicht erreicht werden, da auf eine nichtlineare Optimierung mit verschiedenen Parametern α und η_i verzichtet wurde.

Wie Tab. 4 zeigt, sind die oberen Schranken für die Energie selbst bei Verwendung von 50 korrelierten NO's – konstruiert aus der angegebenen Orbitalbasis Tab. 3 – schlecht. Eine Ausdehnung korrelierter Wellenfunktionen, die vom Orbitalansatz Gebrauch macht, muß deshalb skeptisch beurteilt werden.

5. Anhang

Die inneren Produkte (7)–(9) lassen sich in folgende Grundtypen unterteilen:

1) Zur Berechnung von S_{11} , H_{11} und H_{11}^2 werden folgende Integrale benötigt:

$$I_1(P, M, N) = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{|r_1-r_2|}^{r_1+r_2} r_{12}^P r_1^M r_2^N e^{-\alpha(r_1+r_2)} dr_{12} dr_1 dr_2 \quad (13)$$

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \int_{r_2}^\infty r_1^{M-k-1} r_2^{N+k} e^{-\alpha(r_1+r_2)} dr_1 dr_2 = 2 \int_0^1 \int_0^\infty \frac{(1+\tau)^{M-k-1}}{(1-\tau)^{M-k+1}} r_2^{M+N} e^{-\frac{2\alpha}{1-\tau} r_2} dr_2 d\tau \\ &= \frac{2(M+N)!}{(2\alpha)^{M+N+1}} \left\{ \sum_{v=1}^{N+k} (-1)^v \binom{N+k}{v} 2^{N+k-v} \frac{(2^v-1)}{v} + \ln 2 \cdot 2^{N+k} \right\}. \end{aligned} \quad (19)$$

2c) $\langle r_{12} \Phi | \varphi_\mu \rangle$:

$$\text{Mit der Entwicklung } r_{12} = \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{2k+3} \frac{r_{<}^{k+2}}{r_{>}^{k+1}} - \frac{1}{2k-1} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k-1}} \right\} P_k(\cos \theta_{12}) \quad (20)$$

resultieren folgende Integrale

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \int_0^\infty r_1^M r_2^N \frac{r_1^{k+1}}{r_1^k} e^{-\alpha(r_1+r_2)} dr_1 dr_2 \\ &= \int_0^\infty \int_0^\infty r_1^{M-k} r_2^{N+k+1} e^{-\alpha(r_1+r_2)} dr_1 dr_2 \\ &+ \int_0^\infty \int_0^\infty r_1^{M+k+1} r_2^{N-k} e^{-\alpha(r_1+r_2)} dr_2 dr_1 \end{aligned} \quad (21)$$

(siehe (18)).

Sonderfall für $M-k=-1$ oder $N-k=-1$:

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \int_0^\infty r_1^{M-k} r_2^{N+k+1} e^{-\alpha(r_1+r_2)} dr_1 dr_2 \\ &= 2 \int_0^1 \int_0^\infty \frac{(1+\tau)^{M-k}}{(1-\tau)^{M-k+2}} r_2^{M+N} e^{-\frac{2\alpha}{1-\tau}\tau_2} dr_2 d\tau \end{aligned} \quad (22)$$

(siehe (19)).

$$2d) \langle \varphi_v | \frac{1}{r_{12}^2} | \varphi_v \rangle:$$

Mit Hilfe des Cosinussatzes gilt

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{12}^2} &= \frac{1}{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_{12}} \\ &= \frac{1}{2r_1 r_2} \cdot \frac{1}{\frac{r_1^2 + r_2^2}{2r_1 r_2} - \cos \theta_{12}}. \end{aligned} \quad (23)$$

Mit $q = \frac{r_1^2 + r_2^2}{2r_1 r_2}$ und $\mu = \cos \theta_{12}$ läßt sich eine Entwicklung ansetzen zu

$$\frac{1}{q - \mu} = \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_k P_k(\mu). \quad (24)$$

Die Koeffizienten a_k werden wie folgt bestimmt:

$$\begin{aligned} a_k &= \frac{\left\langle \frac{1}{q - \mu} \middle| P_k(\mu) \right\rangle}{\| P_k(\mu) \|^2} = \frac{2k+1}{2} \int_{-1}^1 \frac{P_k(\mu)}{q - \mu} d\mu \\ &= (2k+1) Q_k(q) \end{aligned} \quad (25)$$

(s. Neumann's Formel für Kugelfunktionen [14])

$$\frac{1}{q - \mu} = \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) Q_k(q) P_k(\mu). \quad (26)$$

Mit der Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten a_k läßt sich nun folgende Reihe für $\frac{1}{r_{12}^2}$ angeben:

$$\frac{1}{r_{12}^2} = \frac{1}{2r_1 r_2} \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) Q_k(q) P_k(\mu), \quad (27)$$

wobei die $Q_k(q)$ die Legendre-Polynome 2. Art sind. Aus obiger Entwicklung leiten sich ein nichtlogarithmisches und ein logarithmisches Doppelintegral ab; das nichtlogarithmische läßt sich auf Integrale der Form I_2 zurückführen; das logarithmische wird mit folgender Substitution berechnet:

$$r_1 = u(1+t), \quad r_2 = u(1-t), \quad (28)$$

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \int_0^\infty r_1^M r_2^N e^{-2\alpha(r_1+r_2)} \ln \left| \frac{r_2+r_2}{r_1-r_2} \right| dr_1 dr_2 \\ &= -2 \int_0^\infty \int_{-1}^1 (1+t)^M (1-t)^N \ln |t| u^{M+N+1} e^{-4\alpha u} dt du \\ &= -2 \frac{(M+N+1)!}{(4\alpha)^{M+N+2}} \int_{-1}^1 (1+t)^M (1-t)^N \ln |t| dt. \end{aligned} \quad (29)$$

Bezüglich weiterer Details siehe [13].

- [1] C. L. Pekeris, Phys. Rev. **112**, 1649 (1958); **115**, 1216 (1958); **126**, 1470 (1962).
- [2] K. Frankowski u. C. L. Pekeris, Phys. Rev. **146**, 46 (1966).
- [3] J. Muszyńska, D. Papierowska u. W. Woźnicki, Chem. Phys. Letters **76**, 136 (1980).
- [4] A. Preiskorn u. W. Woźnicki, Chem. Phys. Letters **86**, 369 (1982).
- [5] W. Kutzelnigg, Theor. Chim. Acta Berlin **68**, 445 (1985).
- [6] M. I. Haftel u. V. B. Mandelzweig, Phys. Lett. A **120**, 232 (1987).
- [7] R. Ahlrichs u. F. Diessler, Theor. Chim. Acta Berlin **36**, 275 (1975).
- [8] H. Kleindienst u. W. Altmann, Int. J. Quant. Chem. **10**, 873 (1976).
- [9] H. Kleindienst, E. Baumgarten u. W. Altmann, Int. J. Quant. Chem. **10**, 887 (1976).
- [10] H. Kleindienst u. W. Müller, Theor. Chim. Acta Berlin **56**, 183 (1980).
- [11] H. Kleindienst u. D. Hoppe, Theor. Chim. Acta Berlin **70**, 221 (1986).
- [12] D. Filberg, Dissertation, Düsseldorf 1988.
- [13] M. Wolpers, Diplomarbeit, Düsseldorf 1988.
- [14] I. N. Sneddon, Spezielle Funktionen der mathematischen Physik und Chemie, Bibliographisches Institut, Mannheim 1963.