

DIPLOMARBEIT

*Ebene-Wellen basiertes, adaptives und paralleles
Verfahren für die Dichtefunktionaltheorie*

Anfertigung am
Institut für Angewandte Mathematik

Vorgelegt der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Mai 2002

Von
Jan Hamaekers

Aus
Neuwied

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Einführung in die Quantenmechanik und Moleküldynamik	4
1.1 Quantenmechanik	4
1.1.1 Quantenmechanisches System	4
1.1.2 Kanonische Quantisierung	7
1.1.3 Einteilchenquantenmechanik	8
1.1.4 Mehrteilchenquantenmechanik	14
1.2 Moleküldynamik	20
1.2.1 Herleitung der klassischen Moleküldynamik	21
1.2.2 Ehrenfest Moleküldynamik	24
1.2.3 Born-Oppenheimer Moleküldynamik	26
1.2.4 Car-Parrinello Moleküldynamik	29
1.2.5 Hellmann-Feynman Theorem	32
2 Elektronen-Struktur-Methoden	34
2.1 Variationsprinzip	34
2.1.1 Variationsprinzip von Ritz	36
2.2 Hartree-Fock-Verfahren	37
2.2.1 Hartree-Fock-Gleichungen	37
2.2.2 Lokale-Dichte-Näherung	40
2.3 Dichtefunktionaltheorie	41
2.3.1 Hohenberg-Kohn-Theorem	42

2.3.2	Kohn-Sham-Gleichungen	44
2.3.3	Austausch-Korrelations-Funktional	47
2.3.4	Näherung der unveränderlichen Ionen	51
2.3.5	Pseudopotentiale	53
2.3.6	Spindichtefunktional	59
2.4	Post-Hartree-Fock Methoden	61
2.4.1	Konfigurationswechselwirkung	62
2.4.2	Coupled Cluster	63
2.5	Zusammenfassung	63
3	Basen	65
3.1	Gauß- und Slater-Funktionen	65
3.2	Ebene-Wellen	66
3.2.1	Periodische Funktionen	67
3.2.2	Bloch-Funktionen	68
3.2.3	Festkörperphysik	72
3.2.4	Darstellung der Kohn-Sham Gleichungen	74
3.3	Zusammenfassung	76
3.3.1	Pulay Kräfte	76
3.3.2	Weitere Basen	77
4	Ebene-Wellen Pseudopotential Methode	79
4.1	Elektrostatische Energie	81
4.1.1	Coulomb-Potential	81
4.1.2	Allgemeines Konzept	81
4.2	Totale Energie	83
4.2.1	Kinetische Energie	83
4.2.2	Energie des lokalen Pseudopotentials	84
4.2.3	Energie des nicht-lokalen Pseudopotentials	84
4.2.4	Austausch-Korrelationsenergie	85

4.2.5	Elektrostatische Energie	86
4.3	Gradient der Wellenfunktion	86
4.3.1	Kinetischer Anteil	86
4.3.2	Lokaler Anteil	87
4.3.3	Nicht-Lokaler Anteil	87
4.4	Gradient der Kernpositionen	87
4.5	Numerische Berechnung	88
4.5.1	Diskrete Fouriertransformation	89
4.5.2	Energien und Gradienten	90
4.5.3	Zusammenfassung	94
5	Numerische Verfahren	96
5.1	Berechnung des Grundzustands	96
5.1.1	Band-für-Band PCG-Verfahren	97
5.1.2	Numerische Ergebnisse	106
5.1.3	Zusammenfassung	109
5.2	Parallelisierung	109
5.2.1	Diskrete Fourier-Transformation	110
5.2.2	Numerische Ergebnisse	113
5.3	Moleküldynamik und Strukturoptimierung	113
5.3.1	Moleküldynamik	115
5.3.2	Strukturoptimierung	115
6	Anwendung	117
6.1	Kohlenstoff- <i>Nanotube</i> Wasserstofftank	117
7	Adaptivität	121
7.1	Verallgemeinerte Ebene-Wellen-Basis	121
7.2	Bemerkungen	122
8	Schlußbemerkung und Ausblick	123

A	Mathematische Praeliminarien	125
A.1	Spektraltheorie	125
A.2	Zeitschiebeoperator	126
	Liste der Algorithmen	126
	Abbildungsverzeichnis	127
	Tabellenverzeichnis	128
	Literaturverzeichnis	137

Einleitung

Für viele Fragestellungen der Physik, Chemie und Biologie sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Atomen, Molekülen und Festkörpern von Interesse. Die Quantenmechanik, welche die klassische Mechanik auf atomarer Ebene ablöst, ist der mathematische Schlüssel zur Berechnung dieser Eigenschaften. Die Wellenfunktion, durch die alle physikalisch oder chemisch meßbaren Größen des untersuchten quantenmechanischen Systems bestimmt sind, genügt der Schrödingergleichung. Auf Grund der hohen Komplexität der Schrödingergleichung müssen zur Durchführung von Rechnungen an Systemen von physikalischem oder chemischem Interesse geeignete Näherungsmodelle und effiziente Algorithmen verwendet werden. In dieser Arbeit werden Näherungsmodelle behandelt, die auf rein quantenmechanischer Grundlage beruhen und somit zu sogenannten *ab-initio*-Verfahren führen. Als weitere Einschränkung werden nur Näherungen erläutert, welche nur die Elektronenstruktur und nicht die Kerne mit Hilfe von Zustandsfunktionen beschreiben. Insbesondere werden weitgehend nur *ab-initio*-Verfahren beschrieben, die auf der Berechnung des Grundzustands der Elektronen beruhen. Trotz dieser Einschränkungen können viele chemische und physikalische Größen hinreichend genau berechnet werden. Dazu zählen zum Beispiel Bindungsenergien, Bindungslängen, Kraftkonstanten, Gitterkonstanten und Elastizitätskonstanten. Insbesondere läßt sich die Dynamik von Molekülen oder Festkörpern und vieler chemischer Reaktionen mit Hilfe von *ab-initio*-Rechnungen simulieren. Allerdings gibt es für keines der Näherungsmodelle eine strenge Fehlerabschätzung. Jedoch kann die Zuverlässigkeit der einzelnen Verfahren mit Hilfe von experimentellen Werten eingeschätzt und in vielen Fällen auch systematisch verbessert werden. Umgekehrt können *ab-initio*-Rechnungen zur Klärung experimenteller Befunde oder zur Planung von Experimenten herangezogen werden.

Entsprechend werden in dieser Arbeit *ab-initio*-Verfahren zur Berechnung der Grundzustandsenergie der Elektronen zu fixierten Kernpositionen, zur Berechnung von lokalen Minima der totalen Energie von Molekülen und zur Berechnung von *ab-initio*-Moleküldynamik behandelt.

Von entscheidender Bedeutung ist dabei die Auswahl einer geeigneten *Elektronen-Struktur-Methode* zur Approximation der elektronischen Schrödingergleichung. Im Rahmen dieser Arbeit liegt dabei der Schwerpunkt auf der Ver-

wendung der Dichtefunktionaltheorie. Grundlage der Dichtefunktionaltheorie ist das Hohenberg-Kohn-Theorem [HK64], aus dem folgt, daß die gesamte Information eines inhomogenen Elektronengases in der nur von drei Variablen abhängigen Funktion der Elektronendichte enthalten ist¹. Insbesondere existiert ein vom äußeren Potential $v(\mathbf{r})$ unabhängiges Dichtefunktional $F[n]$ derart, daß sich die Grundzustandsenergie aus dem Minimum des Energiefunktionals $E[n] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})dr + F[n]$ bei Variation der Elektronendichte ergibt und daß das Minimum bei der Grundzustandselektronendichte angenommen wird. Variation des Dichtefunktional der Grundzustandsenergie $E[n]$ nach der Elektronendichte unter der Nebenbedingung konstanter Elektronenzahl führt zu der *Kohn-Sham-Gleichung*, die einer Eielektroneneigenwertgleichung entspricht. Dies ist die entscheidende Vereinfachung gegenüber der elektronischen Schrödingergleichung, da diese einer Mehrelektroneneigenwertgleichung entspricht. Aus der Lösung der Kohn-Sham-Gleichung kann die Grundzustandsdichte und die Grundzustandsenergie einfach berechnet werden. Wird die Grundzustandsenergie als Funktional $E[\{\psi_i\}]$ aufgefaßt, führt die Variation nach den Einteilchenfunktionen $\psi_i(\mathbf{r})$ unter der Nebenbedingung der Orthonormalität der Einteilchenfunktionen wiederum zu den Kohn-Sham-Gleichungen. Daher ist es möglich die Grundzustandsdichte und die Grundzustandsenergie mit Hilfe einer Minimierung mit Nebenbedingungen zu berechnen, ohne die Kohn-Sham-Gleichung lösen zu müssen. Insbesondere ergibt sich in beiden Fällen die Elektronendichte in der Form $n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{besetzt}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2$. Mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie ergibt sich also die Grundzustandsdichte und Grundzustandsenergie exakt. Jedoch ist ein Anteil des universellen Funktionals $F[n]$, der Anteil des sogenannten *Austausch-Korrelations-Funktional* $E_{xc}[n]$, bis heute unbekannt, und vieles deutet darauf hin, daß dies auch in Zukunft so bleiben wird. Entsprechend existiert vielfach die Auffassung, die Methoden der Dichtefunktionaltheorie nicht mehr zu den *ab-initio*-Methoden zu rechnen, da Approximationen an das Austausch-Korrelations-Funktional verwendet werden müssen. Jedoch hat sich gezeigt, daß der entstehende Fehler relativ gering ist und entsprechend haben sich Verfahren der Dichtefunktionaltheorie in vielen Fällen bewährt.

In dieser Arbeit werden nach einer kurzen Darstellung der quantenmechanischen Grundlagen drei wichtige *ab-initio*-Moleküldynamik Methoden, zunächst unabhängig von der Wahl des Näherungsmodells zur Bestimmung der Elektronenstruktur-Methode, vorgestellt. In der *Ehrenfest Moleküldynamik*, der *Born-Oppenheimer Moleküldynamik* und der *Car-Parrinello Moleküldynamik* werden die Kerne als klassische Partikel behandelt, jedoch unterscheiden sie sich grundlegend in der Zeitabhängigkeit der Elektronenstruktur. Anschließend werden verschiedene Elektronen-Struktur-Methoden erläutert. Neben der Hartree-Fock-Methode und den Post-Hartree-Fock-Methoden wird insbesondere auf die Dichte-

¹Ein System von N Elektronen, die sich in einem äußeren Potential $v(\mathbf{r})$ befinden, wird als inhomogenes Elektronengas bezeichnet. Zum Beweis des Hohenberg-Kohn-Theorems werden schwache Voraussetzungen an das äußere Potential gestellt, welche aber in der Praxis fast immer erfüllt sind.

funktionaltheorie eingegangen. Im Zusammenhang mit der Dichtefunktionaltheorie werden wichtige Approximationen an das Austausch-Korrelationspotential und als weitere Vereinfachung die *Näherung der unveränderlichen Ionen* bei Verwendung von *Pseudopotentialen* behandelt. Im Anschluß werden verschiedene Basen zur Darstellung der Einteilchenfunktionen vorgestellt, wobei die zur Anwendung auf Festkörper besonders geeignete *Ebene-Wellen-Basis* ausführlich erläutert wird. In der Praxis kann ein Verfahren der Dichtefunktionaltheorie mit der Ebene-Wellen-Basis nur sinnvoll eingesetzt werden, wenn Pseudopotentiale verwendet werden. Zur Durchführung der Born-Oppenheimer Moleküldynamik und der Car-Parrinello Moleküldynamik wird zu gegebenen orthonormalen Einteilchenfunktionen $\{\psi_i\}$ die Berechnung der totalen Energie $E[\{\psi_i\}]$, der Funktionalableitung der totalen Energie nach den Einteilchenfunktionen und der Gradient der totalen Energie nach den Kernpositionen benötigt. Es zeigt sich, daß diese drei Berechnungen bei Verwendung einer endlichen Ebene-Wellen Basis im Rahmen der sogenannten *Ebene-Wellen Pseudopotential Methode* mit Verfahren zur schnellen Fouriertransformation (FFT) durchgeführt werden können. Anschließend werden verschiedene numerische Verfahren zur Berechnung des Grundzustandes, von lokalen Minima und der Dynamik vorgestellt und im Besonderen wird die Minimierung des Energiefunktionals unter Verwendung des vorkonditionierten Verfahrens der konjugierten Gradienten und dessen Implementierung diskutiert. Im weiteren wird die Parallelisierung der Verfahren erläutert und insbesondere eine lastbalancierte FFT vorgestellt. Da viele Fragen in Bezug auf die Konstruktion von Wasserstofftanks mit Hilfe von Kohlenstoff-*Nanotubes* bis heute noch offen sind, werden einige numerische Berechnungen dazu vorgestellt, welche mit dem im Rahmen dieser Arbeit implementierten Verfahren durchgeführt wurden. Abschließend wird die Verbesserung des Verfahrens mit Hilfe eines adaptiven Ansatzes, der auf der Verwendung der sogenannten *generalisierten Ebene-Wellen-Basis* beruht, behandelt.

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, um mich bei Prof. Dr. M. Griebel für die Überlassung des Themas meiner Diplomarbeit zu bedanken.

Kapitel 1

Einführung in die Quantenmechanik und Moleküldynamik

1.1 Quantenmechanik

Die Quantenmechanik ist der mathematische Schlüssel zur Berechnung von physikalischen und chemischen Eigenschaften von Atomen, Molekülen und Festkörpern. Daher werden in diesem Abschnitt die quantenmechanischen Grundlagen erklärt. Zur weiteren Vertiefung wird auf entsprechende Lehrbücher verwiesen [Sch95, Mül00, Sch99, Sch92, Sch00].

1.1.1 Quantenmechanisches System

Die Quantenphysik beschreibt Phänomene, deren Wirkung in der Größenordnung der Planck-Konstante \hbar liegen. Die Wellennatur der elektromagnetischen Strahlung ist durch Interferenz- und Beugungsexperimente gut bekannt. Andererseits lassen sich einige Beobachtungen nur mit einer Teilchennatur der elektromagnetischen Strahlung erklären. Diese komplementäre Beschreibung solcher Phänomene im Teilchen- und Wellenmodell wird als *Welle-Teilchen-Dualismus* der elektromagnetischen Strahlung bezeichnet. Weiterhin zeigen Experimente, daß der Welle-Teilchen-Dualismus auch bei massebehafteten Teilchen auftritt. Insbesondere gilt dies für Elektronen.

Postulate der Quantenmechanik

Genügt das Paar (\mathcal{H}, H) den folgenden Axiomen, wird es als quantenmechanisches System bezeichnet.

1. \mathcal{H} ist ein separabler Hilbertraum über \mathbb{C} mit dem Skalarprodukt $\langle \cdot | \cdot \rangle$. Komplexe Geraden in \mathcal{H} , die den Nullvektor von \mathcal{H} enthalten, werden als *Zustände*, oder wenn diese normierbar sind, auch als *Wellenfunktionen* des quantenmechanischen Systems bezeichnet.
2. Die selbstadjungierten Operatoren, deren Definitionsbereich dicht in \mathcal{H} ist, repräsentieren die Menge aller möglichen *Observablen* des Systems.
3. Ist $\Psi \in \mathcal{H}$, $\|\Psi\| = 1$ ein Zustand des quantenmechanischen Systems und A eine Observable mit zugehöriger Spektralschar¹ (E_λ) , dann ist

$$p(\Psi, A, I) := \|E(I)\Psi\|^2 = \langle \Psi | E(I)\Psi \rangle = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d(\|E_\lambda \Psi\|^2)$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Meßwert der Observablen A im Zustand Ψ im Intervall $I =]\lambda_1, \lambda_2]$ liegt.

4. Die Dynamik des Systems wird durch eine stetige 1-Parametergruppe von unitären Operatoren $(U(t))_{t \in \mathbb{R}}$ mit dem infinitesimalen Erzeuger $-\frac{i}{\hbar}H$ bestimmt²

$$\Psi_t = U(t)\Psi_0 = \exp(-iHt)\Psi_0, \quad \Psi_t, \Psi_0 \text{ Zustände in } \mathcal{H},$$

wobei der Operator H eindeutig und selbstadjungiert ist.

Physikalische Korrespondenz

Die Korrespondenz zwischen physikalischen und mathematischen Größen, die der Quantenmechanik eines Massenpunktes zugrunde liegt, soll kurz erläutert werden.

1. Zustände

Die möglichen Zustände Ψ_t eines quantenmechanischen Systems zur Zeit t werden durch normierte Zustandsfunktionen in einem Hilbertraum \mathcal{H} beschrieben.

2. Observablen

Jeder beobachtbaren Größe, den Observablen, wird ein selbstadjungierter Operator im Hilbertraum \mathcal{H} der Zustände zugeordnet.

3. Meßprozeß

Der gemessene Wert der Observablen A im Zustand Ψ ist ein Punkt aus

¹Eine Spektralschar $(E_\lambda)_{\lambda \in \mathbb{R}}$ ist eine Schar von orthogonalen Projektionen $E_\lambda : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$, $\lambda \in \mathbb{R}$ mit den in Anhang [A.1] beschriebenen Eigenschaften.

²Siehe dazu auch Anhang [A.2].

dem Spektrum des zugeordneten Operators. Da dem selbstadjungierten Operator A mit der Spektralschar $\{E_\lambda\}$ eine eindeutige Zerlegung der Einheit entspricht, kann jedem Intervall $I =]\lambda_1, \lambda_2]$ ein orthogonaler Projektor $E(I) := E_{\lambda_2} - E_{\lambda_1}$ zugeordnet werden. Nach dem dritten Axiom kann der Meßprozeß damit mathematisch als Projektion auf einen Unterraum von \mathcal{H} interpretiert werden und die Wahrscheinlichkeit des Auftretens bestimmter Meßwerte wird durch das Spektralmaß gegeben. Im folgenden sollen einige Konsequenzen daraus erläutert werden.

- Ein Punkt λ des diskreten Spektrums wird *scharf* gemessen, wenn das Intervall I außer λ keine anderen Spektralwerte enthält. Im Falle eines Operators A mit einem diskreten Spektrum treten als Meßwerte also gerade dessen Eigenwerte auf, wobei die Eigenfunktionen gegebenenfalls k -fach entartet sein können. Werte des kontinuierlichen Spektrums können hingegen nicht scharf gemessen werden.
- Einzelne Messungen können nicht vorhergesagt werden. Für große Anzahlen von Messungen läßt sich lediglich ein Erwartungswert angeben. Aus dem dritten Axiom kann die Formulierung

$$\langle A \rangle_\Psi = \frac{\langle \Psi | A \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

für den Erwartungswert hergeleitet werden. Damit ergibt sich die Streuung der Meßwerte zu

$$\text{Str}(A)_\Psi = \langle \Psi | (A - \langle A \rangle_\Psi \mathbf{1})^2 \Psi \rangle.$$

Ist insbesondere a Eigenwert von A mit zugehörigem normierten Eigenzustand Ψ , gilt für den Erwartungswert $\langle A \rangle_\Psi = a$ und die Streuung verschwindet. Für die simultane Meßwahrscheinlichkeit, Werte der Observablen A aus dem Intervall I_A und Werte einer Observablen B aus dem Intervall I_B zusammen zu messen, gilt

$$\|E^A(I_A)E^B(I_B)\Psi\|^2 = \langle \Psi | E^A(I_A)E^B(I_B)\Psi \rangle,$$

wobei hierfür die beiden Projektoren notwendig vertauschbar sein müssen. Sonst gelten lediglich die beiden Aussagen

$$\|E^A(I_A)\Psi\|^2 = \langle \Psi | E^A(I_A)\Psi \rangle, \|E^B(I_B)\Psi\|^2 = \langle \Psi | E^B(I_B)\Psi \rangle,$$

die getrennte Messungen bedeuten. Verschwindet der Kommutator $[A, B] = AB - BA$ zweier Operatoren A und B nicht, können die entsprechenden Observablen simultan nicht scharf gemessen werden und es ergeben sich Unschärferelationen, wie zum Beispiel die *Heisenbergsche Unschärferelation*.

- Da die normierte Zustandsfunktion Ψ die Mittelwerte jeder Observablen festlegt, liegt hierin ein bedeutsamer Unterschied zur klassischen Mechanik, bei der die möglichen Meßwerte der Observablen als Lösungen von Differentialgleichungen gefunden werden, während in der Quantenmechanik eine bekannte Wellenfunktion bereits die Information zur Berechnung des Erwartungswertes jeder Observablen enthält.
- Mit Hilfe von Wahrscheinlichkeitsaussagen lassen sich die gegensätzlichen Interpretationen durch das Teilchen- und Wellenmodell überbrücken. Die Zustandsfunktion Ψ_t wird als Wahrscheinlichkeitsamplitude gedeutet und somit ist $\int_V |\Psi_t(\mathbf{r})| dr$ die Wahrscheinlichkeit dafür, den Massenpunkt zur Zeit t im Volumen V zu finden.

4. Dynamik

Für den infinitesimalen Erzeuger $-iH$ aus dem vierten Axiom gilt außerdem die *Schrödingergleichung*

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi_t = -\frac{i}{\hbar} H \Psi_t, \quad (1.1)$$

mit dem *Hamiltonoperator* H des quantenmechanischen Systems³. Die zeitliche Entwicklung der Zustandsfunktion ist also durch die Schrödingergleichung gegeben.

1.1.2 Kanonische Quantisierung

Als *Quantisierung* wird die Zuordnung eines quantenmechanischen Systems zu einem der klassischen Mechanik bezeichnet. Eine mögliche ist die *kanonische*, bei der die Observablen der klassischen Hamilton-Formulierung durch die entsprechenden Operatoren ersetzt werden.

Ortsoperator

Alle Wellenfunktionen Ψ sind Elemente des $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$, falls die Punkte des \mathbb{R}^3 als Ortskoordinaten des Systems interpretiert werden⁴.

$$D(Q) = \{\Psi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) \mid \int_{\mathbb{R}^3} |\mathbf{r}_j \Psi(\mathbf{r})|^2 dr \leq \infty \quad j = 1, 2, 3\}$$

ist der Definitionsbereich des Multiplikationsoperators $Q = (Q_1, Q_2, Q_3)$, der als Ortsoperator bezeichnet wird. Es gilt

$$Q_j \Psi(\mathbf{r}) = \mathbf{r}_j \Psi(\mathbf{r}) \quad \forall \Psi \in D(Q)$$

und der Ortsoperator ist auf $D(Q)$ selbstadjungiert.

³ H ist der Operator der Energie. Somit ist die Dynamik mit der Energie des Systems verknüpft.

⁴Im periodischen Fall des $\mathcal{L}^2(V)$ entsprechend Abschnitt [3.2.1].

Impulsoperator

Der Observablen Impuls wird der selbstadjungierte Operator

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$$

zugeordnet.

Energieoperator

Mit Hilfe des Impulsoperators wird für die Observable Energie der Hamiltonoperator

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

für ein Teilchen im Potential V gesetzt.

Drehimpulsoperator

Der Observablen Drehimpuls wird der selbstadjungierte Operator

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \mathbf{r} \times \nabla$$

zugeordnet.

1.1.3 Einteilchenquantenmechanik

Die Schrödingergleichung (1.1) mit dem Hamiltonoperator (1.2) beschreibt nach Abschnitt 1.1 ein Teilchen im gegebenen Potential V . In diesem Abschnitt soll kurz auf weitere Aspekte der Einteilchenquantenmechanik eingegangen werden.

Erhaltungssätze

Sei $A(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ ein Operator, der einer Observablen eines Massenpunktes zugeordnet ist. Für die Zeitabhängigkeit des Erwartungswertes der Observablen gilt mit Hilfe der Schrödingergleichung (1.1)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \Psi_t | A \Psi_t \rangle &= \left\langle \frac{\partial \Psi_t}{\partial t} | A \Psi_t \right\rangle + \langle \Psi_t | A \frac{\partial \Psi_t}{\partial t} \rangle + \langle \Psi_t | \frac{\partial A}{\partial t} \Psi_t \rangle \quad \text{mit } \langle \Psi_t | \Psi_t \rangle = 1 \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \Psi_t | [H, A] \Psi_t \rangle + \langle \Psi_t | \frac{\partial A}{\partial t} \Psi_t \rangle \end{aligned}$$

wobei $[H, A] = HA - AH$ der Kommutator zweier Operatoren ist. Der Erwartungswert einer Observablen ist somit zeitunabhängig, falls der zugeordnete Operator A nicht von der Zeit t abhängt und $[H, A] = 0$ gilt.

Ist das Potential V aus Gleichung (1.2) zeitunabhängig ergibt sich Energieerhaltung

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi_t | H \Psi_t \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \Psi_t | [H, H] \Psi_t \rangle = 0 \quad \text{mit} \quad \langle \Psi_t | \Psi_t \rangle = 1 \quad (1.3)$$

des Systems.

Für ein kugelsymmetrisches Potential V ergibt sich $\frac{d}{dt} \langle \Psi_t | \mathbf{L} \Psi_t \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \Psi_t | [\mathbf{L}, H] \Psi_t \rangle = 0$ mit $\langle \Psi_t | \Psi_t \rangle = 1$. Also ist der Erwartungswert des Drehimpulses eine Konstante.

Stationäre Schrödingergleichung

Im allgemeinen kann der Hamiltonoperator H nicht nur implizit durch Ort und Impuls, sondern auch explizit von der Zeit abhängen. Für den Fall, daß der Hamiltonoperator nicht explizit von der Zeit t abhängt, nimmt das System nur stationäre Zustände an und die Schrödingergleichung

$$\frac{-\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = H(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t)$$

wird bezüglich der Orts- und Zeitvariablen separierbar. Wird der Produktansatz $\Psi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r})\theta(t)$ in die Schrödingergleichung eingesetzt, ergibt sich die Gleichung

$$\frac{1}{\phi} H \phi = -\frac{\hbar}{i} \frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial t}.$$

Da die linke Seite nur vom Ort und die rechte Seite nur von der Zeit abhängt, müssen beide Seiten gleich einer von \mathbf{r} und t unabhängigen Konstanten E sein. Es ergeben sich zwei getrennte Differentialgleichungen

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{\hbar}{i} E \theta \quad (1.4)$$

$$H\phi = E\phi \quad (1.5)$$

und die Lösung von Gleichung (1.4) ist durch $\theta(t) = \theta(0) \exp(-\frac{\hbar}{i} E t)$ gegeben. Da die Wellenfunktion ϕ nur bis auf einen beliebigen Faktor festgelegt ist, wird der Einfachheit halber $\theta(0) = 1$ gesetzt⁵ und es ergeben sich die Lösungen der Schrödingergleichung bei zeitunabhängigem Hamiltonoperator in der Form

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \exp(-\frac{\hbar}{i} E t) \phi(\mathbf{r}),$$

wobei $\phi(\mathbf{r})$ eine Lösung der *stationären Schrödingergleichung* (1.5) ist.

⁵Einsetzen der Lösung in die Normierungsbedingung ergibt $1 = \langle \Psi | \Psi \rangle = |\theta(0)|^2 \langle \phi | \phi \rangle$ für reelle E .

Kugelsymmetrisches Potential

Befindet sich ein Elektron in einem *Zentralfeld*, welches sich aus einem kugelsymmetrischen Potential V bestimmt, lautet die zeitunabhängige Schrödingergleichung in Polarkoordinaten

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r) \right] \phi(r, \vartheta, \varphi) = E\phi(r, \vartheta, \varphi) \quad \text{mit } \langle \phi | \phi \rangle = 1.$$

Dabei gilt für den Laplaceoperator in Polarkoordinaten

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{r^2} \mathbf{I}^2,$$

wobei \mathbf{I} ein dimensionsloser Drehimpulsoperator $\mathbf{I} = \frac{1}{\hbar} \mathbf{L} = \frac{1}{i} \mathbf{r} \times \nabla$ ist und \mathbf{I}^2 gerade mit dem Winkelanteil des Laplaceoperators übereinstimmt. Mit dem Separationsansatz

$$\phi(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{r} R(r) Y(\vartheta, \varphi) \quad (1.6)$$

ergibt sich, da der Operator \mathbf{I}^2 nur nach den Winkelkoordinaten differenziert

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{d^2 R(r)}{dr^2} Y(\vartheta, \varphi) - \frac{1}{r^2} R(r) \mathbf{I}^2 Y(\vartheta, \varphi) \right) + V(r) R(r) Y(\vartheta, \varphi) = ER(r) Y(\vartheta, \varphi). \quad (1.7)$$

Da $V(r)$ kugelsymmetrisch ist, kommutieren die Operatoren H und \mathbf{I}^2 und besitzen somit gemeinsame Eigenfunktionen. Ist $\mathbf{I}^2 Y = \varepsilon Y$ gelöst, kann Gleichung (1.7) separiert werden und es ergibt sich die Eigenwertaufgabe für den Radialanteil zu

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\varepsilon}{r^2} + V(r) \right) R(r) = ER(r) \quad \text{mit } \int_0^\infty |R(r)|^2 dr = 1. \quad (1.8)$$

Die Eigenwertgleichung $\mathbf{I}^2 Y(\vartheta, \varphi) = \varepsilon Y(\vartheta, \varphi)$ entspricht der Differentialgleichung von Legendre. Mit der Normierungsbedingung als Randbedingung ergibt sich als Lösung

$$\begin{aligned} \mathbf{I}^2 Y_{lm}(\vartheta, \varphi) &= l(l+1) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) & \text{mit } l &= 0, 1, 2, \dots \\ l_3 Y_{lm}(\vartheta, \varphi) &= m Y_{lm}(\vartheta, \varphi) & \text{mit } m &= -l, \dots, l \end{aligned}$$

mit den allgemeinen Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ und $l_3 = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}$. Die allgemeinen Kugelfunktionen

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos \vartheta) \exp(im\varphi),$$

können über die Legendre Polynome

$$P_l^m(\cos \vartheta) = (-1)^{l+|m|} \frac{1}{2^l l!} \sin^{|m|} \vartheta \frac{d^{l+|m|}}{d(\cos \vartheta)^{l+|m|}} \sin^{2l} \vartheta$$

definiert werden.

Damit ergibt sich die Gleichung (1.8) als Differentialgleichung für den Radialanteil zu ⁶

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right) R_{nl}(r) = E_{nl} R_{nl}(r) \quad \text{mit} \quad \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 dr = 1. \quad (1.9)$$

Diese Gleichung, wird abhängig von der *Drehimpulsquantenzahl* l , gelöst. Zu jedem Wert von l gibt es $2l + 1$ Werte der *magnetischen Quantenzahl* m ⁷. Die *Quantenzahl* n soll die verschiedenen Eigenwerte und Eigenfunktionen des Hamiltonoperators für ein gegebenes l abzählen.

Wasserstoffatom

Das Zentralfeld wird durch ein kugelsymmetrisches Potential, das sogenannte *Coulomb-Potential*,

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

beschrieben ⁸. Die zu lösende Radialgleichung (1.9) läßt sich auf eine Differentialgleichung vom Laguerreschen Typ zurückführen und es ergibt sich für den Radialanteil

$$R_{nl}(r) = N_{nl}(a)(\rho)^{l+1} \exp\left(-\frac{1}{2}\rho\right) L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

mit $\rho = \frac{2r}{na}$, $a = a_B$, dem Normierungsfaktor

$$N_{nl}(a) = \sqrt{\frac{2}{na} \frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3}}$$

und den zugehörigen Laguerre Polynomen

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{((n+l)!)^2}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!} \rho^k.$$

Die zu den Eigenfunktionen

$$\Phi_{nlm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

⁶ H, \mathbf{L}^2 und l_3 kommutieren paarweise miteinander. Also können die Eigenwerte von \mathbf{L}^2 und l_3 zur Charakterisierung der Eigenfunktionen von H verwendet werden.

⁷Um die Abhängigkeit der magnetischen Quantenzahl von der Drehimpulsquantenzahl auszudrücken, wird sie auch oft mit m_l notiert.

⁸Hierbei bezeichnet e die Elementarladung, ϵ_0 die Elektrische Feldkonstante und damit $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ die Coulombkonstante.

gehörigen Eigenwerte

$$E_{nl} = E_n = -\frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{4^2 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

hängen nur von den Quantenzahlen n ab. Da es für jede Drehimpulsquantenzahl l noch $2l + 1$ Werte für die magnetische Quantenzahl m gibt, sind die Eigenwerte E_n n^2 -fach entartet.

Spin

Experimentelle Beobachtungen an Elektronen, Protonen und anderen Elementarteilchen zeigen, daß die fundamentalen Eigenschaften Masse und Ladung nicht zur vollständigen Charakterisierung ausreichen und weitere Freiheitsgrade neben dem Ortsvektor betrachtet werden müssen. Dazu wird der Spin postuliert, der sich als eine Art Eigendrehimpuls veranschaulichen läßt. Er besitzt kein klassisches Analogon, sondern findet seine theoretische Fundierung in der relativistischen Quantenphysik. Der Hilbertraum der über dem Ortsraum quadratisch integrierbaren Funktionen \mathcal{H}_O wird um einen Hilbertraum der Spinzustände \mathcal{H}_S erweitert. Die Zustände in $\mathcal{H} = \mathcal{H}_O \otimes \mathcal{H}_S$ sind gegenüber denen in \mathcal{H}_O mit zusätzlichen Quantenzahlen zu charakterisieren. Die Eigenwertgleichungen der *Spinoperatoren* $\mathbf{s} = (s_1, s_2, s_3)$ im Hilbertraum \mathcal{H}_S sind durch ⁹

$$\begin{aligned} \mathbf{s}^2 \chi_{sm_s} &= s(s+1) \chi_{sm_s} & \text{mit } j &= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \\ s_3 \chi_{sm_s} &= m_s \chi_{sm_s} & \text{mit } m_s &= -j, -j+1, \dots, j \\ s_{\pm} \chi_{sm_s} &= \sqrt{s(s+1) - m_s^2} \mp m_s \chi_{sm_s} & \text{mit } s_{\pm} &= s_1 \pm i s_2 \end{aligned}$$

gegeben. Teilchen mit ganzzahligem Spin werden als *Bosonen* und die mit halbzahligem Spin als *Fermionen* bezeichnet. Das Elektron wird durch die Spinquantenzahl $s = \frac{1}{2}$ charakterisiert. Sei die stationäre Schrödingergleichung (1.5) des Elektrons in \mathcal{H}_O mit einem vom Spin unabhängigen Hamiltonoperator H

$$H(\mathbf{r})\phi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \phi_k(\mathbf{r}) \quad \text{mit } \langle \phi_k | \phi_l \rangle = \delta_{kl}$$

gelöst, dann können die Zustände des Elektrons in \mathcal{H} durch

$$\Psi_{km_s} = \phi_k(\mathbf{r}) \chi_{m_s}(\mathbf{s}) \quad \text{mit } m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (1.10)$$

beschrieben werden, wobei k einen geeigneten Satz von Quantenzahlen bezeichnet. Insbesondere sind die Produktfunktionen orthonormiert $\langle \Psi_{km_s} | \Psi_{k'm'_s} \rangle = \langle \phi_k | \phi_{k'} \rangle \langle \chi_{m_s} | \chi_{m'_s} \rangle = \delta_{kk'} \delta_{m_s m'_s}$.

⁹Analog der Definition eines verallgemeinerten Drehimpulsoperators $\mathbf{j} = (j_1, j_2, j_3)$ in \mathcal{H} durch die Vertauschungsrelationen $[j_k, j_l] = i j_m$ für $(k, l, m) = \{(1, 2, 3), (2, 3, 1), (3, 1, 2)\}$, die speziell vom Bahndrehimpuls erfüllt werden.

Aufbauprinzip

Bisher wurden in diesem Abschnitt ein Elektron in einem Zentralfeld und speziell das Wasserstoffatom betrachtet. Um Mehrelektronenatome zu untersuchen, wird die Wechselwirkung der Elektronen vernachlässigt und jedes Elektron als im Feld der Kerne und der anderen Elektronen befindlich betrachtet. Im Gegensatz zum Wasserstoffatom läßt sich nun die Differentialgleichung für den Radialanteil (1.9) nicht mehr analytisch lösen. Insbesondere sind die Energieeigenwerte nicht nur von der Haupt- sondern auch von der Nebenquantenzahl abhängig. Auch ohne genaue quantitative Kenntnisse der Energien im Einzelfall lassen sich die Zustandsfunktionen durch ihre bekannten Drehimpulseigenschaften charakterisieren.

Die Zustandsfunktionen werden also, wie nach Gleichung (1.10), eindeutig durch die drei Quantenzahlen n, l, m_l und die Spinquantenzahl m_s bestimmt, wobei für einen Energieeigenwert E_n eine $2n^2$ -fache Entartung vorliegt. Mit Hilfe der vier Quantenzahlen läßt sich das Ausschlußprinzip auch folgendermaßen formulieren: In einem quantenmechanischen System kann es nicht mehr als ein Elektron geben, dessen Zustand $\psi_{nlm_l m_s}$ durch den gleichen Satz der vier Quantenzahlen n, l, m_l, m_s charakterisiert ist.

Für den Atomaufbau ergibt sich Folgendes. Die Eigenfunktionen mit Drehimpulsquantenzahl l werden mit ansteigender Energie durch n ($n = l + 1, l + 2, \dots$) nummeriert. Zu einem festen Paar von n und l gibt es $2(2l + 2)$ verschiedene Zustände, die in diesem Rahmen auch *Orbitale* genannt werden. Die Menge dieser $2(2l + 2)$ Einelektronenzustände wird als *Schale* bezeichnet. Die Schalen werden mit (n, l) indiziert, wobei für $l = 0, 1, 2, \dots$ auch die spektroskopischen Symbole s (sharp), p (principal), d (diffuse), f (fundamental), g, \dots benutzt werden. Durch sukzessives Auffüllen der Orbitale in aufeinanderfolgenden Schalen, unter Beachtung des Ausschlußprinzips und daß Elektronen Zustände möglichst geringer Energie einnehmen, erhält man alle Elemente des Periodensystems. Der Elektronenzustand eines Atoms wird durch Angabe der besetzten Orbitale, die sogenannte *Konfiguration*, charakterisiert.

Superpositionsprinzip

Aus der Forderung, daß Zustandsfunktionen aus einem Hilbertraum, also insbesondere einem Vektorraum, und die auftretenden Operatoren linear sind, folgt das *Superpositionsprinzip*:

Kann ein quantenmechanisches System die Zustände $\Psi_i \in \mathcal{H}$ annehmen, so ist die lineare Überlagerung

$$\Psi = \sum_i a_i \Psi_i \quad a_i \in \mathbb{C}$$

ebenfalls ein erlaubter Zustand.

1.1.4 Mehrteilchenquantenmechanik

Im weiteren sollen quantenmechanische Systeme von N Teilchen mit den jeweiligen Variablen Ort \mathbf{r}_i , Spin \mathbf{s}_i und den vorgegebenen Parametern Masse m_i , Ladung e_i und Spinquantenzahl s_i betrachtet werden. Ist \mathcal{H}_i der Einteilchen-Hilbertraum des i -ten Teilchens, sind die N -Teilchenzustände $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{s}_N, t)$ Elemente des Hilbertraumes $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N$. Da die den physikalischen Observablen zugeordneten selbstadjungierten Operatoren insbesondere normal sind, gibt es eine Orthonormalbasis aus Eigenfunktionen von \mathcal{H} und jeweils eine orthonormale Basis aus Eigenzuständen $\psi_{\alpha_i}^i$ von \mathcal{H}_i mit

$$\langle \psi_{\alpha} | \psi_{\alpha'} \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \quad \text{in } \mathcal{H}. \quad (1.11)$$

Die mit Hilfe der $\psi_{\alpha_i}^i$ gebildeten Zustände

$$\Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N} = \prod_{i=1}^N \psi_{\alpha_i}^i$$

bildet eine mögliche orthonormale Basis von \mathcal{H} .

Unterscheidbare Teilchen

Teilchen werden als *unterscheidbar* bezeichnet, wenn sie sich durch Masse, Ladung oder Spinquantenzahl¹⁰ unterscheiden. Den Observablen des Systems von N unterscheidbaren Teilchen seien Operatoren in \mathcal{H} zugeordnet, die gegebene Funktionen der Orts-, Impuls- und Spinoperatoren der einzelnen Teilchen sind. Deren Vertauschungsrelationen ergeben sich aus den Vertauschungsrelationen der Operatoren der Einzelteilchen, insbesondere müssen die Einteilchenoperatoren unterschiedlicher Teilchen kommutieren.

Pauli-Prinzip

Teilchen werden als *identisch* bezeichnet, wenn sie sich nicht durch Masse, Ladung, Spinquantenzahl oder weiter unveränderliche Eigenschaften, die das Teilchen charakterisieren unterscheiden. Das *Prinzip der Ununterscheidbarkeit* besagt, daß miteinander wechselwirkende, identische Teilchen prinzipiell nicht unterscheidbar sind. Jedoch ist eine Nummerierung der den Teilchen zugeordneten Objekte unumgänglich, um solch ein physikalisches System mathematisch darzustellen. Andererseits sind nur die meßbaren Größen des Systems und nicht die Identifikation der Teilchen für eine Untersuchung von Bedeutung. Also müssen die Erwartungswerte, der den Observablen zugeordneten Operatoren, invariant gegenüber der Vertauschung der Nummerierung der Teilchen sein.

¹⁰Oder weiter unveränderliche Eigenschaften, die das Teilchen charakterisieren.

Ein selbstadjungierter Operator A , der einer Observablen zugeordnet ist, muß also für alle $\Psi \in \mathcal{H}$ insbesondere der Symmetriebedingung

$$\begin{aligned} \langle T_{ij}\Psi(1,2,\dots,N)|A|T_{ij}\Psi(1,2,\dots,N)\rangle = \\ \langle \Psi(1,2,\dots,N)|A|\Psi(1,2,\dots,N)\rangle \quad \forall i < j \leq N \end{aligned} \quad (1.12)$$

genügen, wobei zur Vereinfachung der Schreibweise ein Vektor im Konfigurationsraum hier nur kurz durch $(1,2,\dots,N)$ bezeichnet wird. T_{ij} ist der zu einer beliebigen Transposition (i,j) definierte Transpositionsoperator

$$\begin{aligned} \langle \Phi(1,2,\dots,N)|T_{ij}\Psi(1,2,\dots,N)\rangle = \\ \langle \Phi(1,2,\dots,N)|\Psi((i,j)(1,2,\dots,N))\rangle \quad \forall \Phi, \Psi \in \mathcal{H} \end{aligned}$$

in dem N -Teilchenraum \mathcal{H} . Insbesondere ist T_{ij} selbstadjungiert und aus der Symmetriebedingung (1.12) mit $A = \mathbf{1}$ folgt $T_{ij}^*T_{ij} = \mathbf{1}$, also ist T_{ij} auch unitär. Damit kommutieren die Operatoren A mit den Transpositionen, denn es gilt

$$T_{ij}A = T_{ij}T_{ij}^*AT_{ij} = AT_{ij}.$$

Weiterhin können die Transpositionsoperatoren nur die Werte ± 1 als Eigenwerte haben. Jede Permutation $\pi \in \mathcal{S}_N$ kann als Produkt einer Anzahl von Transpositionen gewonnen werden, wobei nicht diese Anzahl jedoch das Signum einer Permutation eindeutig ist. Unter den von den Transpositionen T_{ij} erzeugten Permutationen zerfällt der Hilbertraum in invariante Teilräume $\mathcal{H} = \mathcal{H}_s \oplus \mathcal{H}_a \oplus \dots$, mit dem Hilbertraum der total symmetrischen Zustände

$$\mathcal{H}_s = \{\Psi \in \mathcal{H} | T_{ij}\Psi = \Psi \forall i < j\},$$

und dem der total antisymmetrischen Zustände

$$\mathcal{H}_a = \{\Psi \in \mathcal{H} | T_{ij}\Psi = -\Psi \forall i < j\}.$$

Der Grund, hier lediglich die Hilberträume \mathcal{H}_s und \mathcal{H}_a näher zu betrachten, ist physikalischer Natur. Der Vergleich experimenteller Beobachtungen an verschiedenen Systemen identischer Teilchen mit quantenmechanischen Rechnungen, führt zu der folgenden Formulierung des *Pauli-Prinzips*:

Die Zustände eines physikalischen Systems identischer Teilchen mit halbzahligem Spin, *Fermionen* genannt, sind antisymmetrische Funktionen (*Fermi-Dirac-Statistik*) und die identischer Teilchen mit ganzzahligem Spin, *Bosonen* genannt, sind symmetrisch (*Bose-Einstein-Statistik*).

Slater-Determinante

In diesem Abschnitt sollen N identische Fermionen betrachtet werden. Ein Produktausatz aus orthonormalen Einteilchenfunktionen (1.11), gemäß dem Pauli-Prinzip,

kann in Form einer *Slater-Determinante*

$$\Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}^{SD}(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{vmatrix} \Psi_{\alpha_1}(1) & \Psi_{\alpha_1}(2) & \dots & \Psi_{\alpha_1}(N) \\ \Psi_{\alpha_2}(1) & \Psi_{\alpha_2}(2) & \dots & \Psi_{\alpha_2}(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{\alpha_N}(1) & \Psi_{\alpha_N}(2) & \dots & \Psi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix} \quad (1.13)$$

geschrieben werden ¹¹. Die Menge der Vektoren

$$\{\Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}^{SD} \mid \alpha_1 < \dots < \alpha_N\} \quad (1.14)$$

bilden eine orthonormale Basis in \mathcal{H}_d . Vertauschung zweier Teilchen in der Determinante (1.13), also die Vertauschung zweier Spalten, hat einen Vorzeichenwechsel von Ψ^{SD} zur Folge. Weiterhin ist die Slater-Determinante normiert $\langle \Psi^{SD} | \Psi^{SD} \rangle = 1$, wenn die Einteilchenfunktionen, wie hier vorausgesetzt, orthonormal sind. Die antisymmetrischen Funktionen $\Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}^{SD}$ sind nur dann von Null verschieden, wenn alle Indizes paarweise voneinander verschieden sind, denn wenn zwei Einteilchenfunktionen gleich sind, sind auch zwei Zeilen der Determinante (1.13) gleich. Dies entspricht dem von W. Pauli empirisch begründeten *Ausschließungsprinzip*:

In einem Atom kann jeder erlaubte Quantenzustand jeweils nur von einem Elektron besetzt sein. Allgemeiner gilt, daß es bei einem System aus N identischen Fermionen keine zwei Teilchen geben kann, die sich im selben Einteilchenzustand befinden, denn dann verschwindet der zugehörige N -Teilchenzustand.

Diese Tatsache wird oft auch als Pauli-Prinzip bezeichnet. Es stellt jedoch eine spezielle Form des allgemeineren Pauli-Prinzips aus dem vorherigen Abschnitt dar, welches wiederum die Ununterscheidbarkeit der Fermionen zur Grundlage hat.

Also können unter der Voraussetzung der Orthonormalität der Einteilchenfunktionen die Zustände $\Psi(1, \dots, N)$ eines Elektronengases nach den Slater-Determinanten entwickelt

$$\Psi(1, \dots, N) = \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}^{SD} \langle \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}^{SD} | \Psi \rangle \quad (1.15)$$

werden.

Fock-Raum

Die Antisymmetrieforderung an die Zustände eines quantenmechanischen Systems identischer Fermionen erschwert die analytische Behandlung eines solchen Systems zusätzlich. Mit der *zweiten Quantisierung* wird eine Umformulierung der

¹¹Wie im vorherigen Abschnitt wird hier die vereinfachte Schreibweise $\psi_{\alpha_i}(j) = \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_j, \mathbf{s}_j, t)$ verwendet. Wobei hier nur Zustände zur Zeit t betrachtet werden. Deshalb wird die Zeit t nicht explizit notiert.

Theorie bezeichnet. Diese erzeugt die geforderten Symmetrieeigenschaften algebraisch und ist eine Formulierung mit unbestimmter Teilchenzahl.

Der *Fock-Raum* über dem Hilbertraum \mathcal{H} eines Teilchens wird durch die direkte Summe

$$\mathcal{F}(\mathcal{H}) = \mathcal{H}^{(0)} \oplus \mathcal{H}^{(1)} \oplus \mathcal{H}^{(2)} \oplus \mathcal{H}^{(3)} \oplus \dots \quad \text{mit } \mathcal{H}^{(1)} = \mathcal{H}$$

definiert. Dabei beschreibt $\mathcal{H}^{(0)} = \mathbb{C}$ das *Nullteilchensystem*, wobei dessen normierter Basisvektor als *Vakuuzustand* bezeichnet wird. Die Hilberträume $\mathcal{H}^{(n)}$ beschreiben Systeme aus n identischen Exemplaren der betrachteten Teilchensorte. Im Fock-Raum erscheinen die Hilberträume zu fester Teilchenzahl als orthogonale *Sektoren*. Es lassen sich Operatoren definieren, die zwischen Sektoren verschiedener Teilchenzahl transformieren. Diese sind keiner Observablen zugeordnet und im allgemeinen auch nicht selbstadjungiert. Allerdings fungieren sie als Bausteine von Observablen.

Im Falle von Fermionen wird analog zur Slater-Determinante (1.13), zunächst der Alternierungsoperator

$$A_n(\psi_1, \dots, \psi_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\pi \in \mathcal{S}_n} \text{sgn}(\pi) \psi_{\pi(1)} \cdots \psi_{\pi(n)}$$

eingeführt¹². Insbesondere ist dieser ein Projektor $A_n : \mathcal{H} \otimes \cdots \otimes \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}^{(n)}$. Mit einem beliebigen Vektor $f \in \mathcal{H}$ wird im Fock-Raum $\mathcal{F}(\mathcal{H})$ der *Vernichtungsoperator* $\mathbf{a}(f)$

$$\mathbf{a}(f) : \mathcal{H}^{(0)} \rightarrow 0,$$

$$\mathbf{a}(f) : \mathcal{H}^{(n)} \rightarrow \mathcal{H}^{(n-1)}, n > 0,$$

$$\mathbf{a}(f)A_n(\psi_1, \dots, \psi_n) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{i=1}^n (-1)^{i+1} \langle f | \psi_i \rangle A_{n-1}(\psi_1, \dots, \psi_{i-1}, \psi_{i+1}, \dots, \psi_n)$$

und der *Erzeugungsoperator* $\mathbf{a}^+(f)$

$$\mathbf{a}^+(f) : \mathcal{H}^{(n)} \rightarrow \mathcal{H}^{(n+1)},$$

$$\mathbf{a}^+(f)1 = f, n = 0,$$

$$\mathbf{a}^+(f)A_n(\psi_1, \dots, \psi_n) = \sqrt{n+1}A_{n+1}(f, \psi_1, \dots, \psi_n)$$

definiert. Insbesondere ist in $\mathcal{F}(\mathcal{H})$ der Operator $\mathbf{a}^+(f)$ zu $\mathbf{a}(f)$ adjungiert¹³. Für den durch $\{A, B\} = AB + BA$ für zwei Operatoren A und B definierten *Antikommutator* ergeben sich die Relationen

$$\begin{aligned} \{\mathbf{a}(f), \mathbf{a}(g)\} &= 0, & \{\mathbf{a}^+(f), \mathbf{a}^*(g)\} &= 0, \\ \{\mathbf{a}(f), \mathbf{a}^+(g)\} &= \langle f | g \rangle \mathbf{1}_{\mathcal{F}} & \text{mit } f, g \in \mathcal{H}. \end{aligned} \quad (1.16)$$

¹²Wie schon im vorherigen Abschnitt sollen hier nur Fermionen betrachtet werden. Für Bosonen gibt es eine entsprechende Konstruktion.

¹³ \mathbf{a}^+ bedeutet hier nicht konjugiert komplex.

Einer Orthonormalbasis $\{\psi_l\}$ im Hilbertraum \mathcal{H} eines Fermions ist durch

$$\mathbf{a}_l := \mathbf{a}(\psi_l), \quad \mathbf{a}_l^+(\psi_l), \quad l \in \mathbb{N}$$

ein unendliches System von Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren zugeordnet. Nun kann jedem Element $\Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}$ der Orthonormalbasis (1.14) in $\mathcal{H}^{(n)}$, wobei insbesondere $\alpha_1 < \dots < \alpha_n$ gilt, eindeutig eine Folge

$$\underline{n} = (n_1, n_2, \dots), \quad \text{mit } \sum_{l=1}^{\infty} n_l < \infty,$$

$$n_l = \begin{cases} 0 & \text{für } l \notin \{\alpha_1, \dots, \alpha_n\} \\ 1 & \text{für } l \in \{\alpha_1, \dots, \alpha_n\} \end{cases}$$

von *Besetzungszahlen* zugeordnet werden und diese Folgen definieren korrespondierende Vektoren im Fock-Raum $\mathcal{F}(\mathcal{H})$ durch

$$\Psi_{\underline{n}} := (\mathbf{a}_1^+)^{n_1} (\mathbf{a}_2^+)^{n_2} (\mathbf{a}_3^+)^{n_3} \dots \Omega,$$

mit dem Vakuumzustand Ω . Aus den Antikommutator-Relationen (1.16) und $\mathbf{a}_l \Omega = 0$ folgt die Orthonormalität der $\Psi_{\underline{n}}$. Weiterhin folgt insgesamt, daß $\{\Psi_{\underline{n}}\}$ eine Orthonormalbasis im Fock-Raum $\mathcal{F}(\mathcal{H})$ ist.

Feldoperatoren

Mit Hinblick auf die Anwendungen wird das Folgende explizit für Fermionen mit Spinzahl $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ formuliert. Jeder solche Einteilchenzustand $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \in \mathcal{H} = \mathcal{H}_O \otimes \mathcal{H}_S$ kann in einer Orthonormalbasis (1.10)

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \sum_l \sum_{\sigma}^{\pm \frac{1}{2}} \phi_l(\mathbf{r}) \chi_{\sigma}(\mathbf{s}) \langle \phi_l \chi_{\sigma} | \psi \rangle_{\mathcal{H}}$$

entwickelt werden. Dessen beide Komponenten im Spinraum oder *Spinorkomponenten* sind durch

$$\psi_{\sigma}(\mathbf{r}) = \langle \chi_{\sigma}(\mathbf{s}) | \psi(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \rangle_{\mathcal{H}_S}$$

gegeben und mit Hilfe der Orthonormalität der $\chi_{\sigma}(\mathbf{s})$ ergibt sich die Entwicklung

$$\psi_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_l \sum_{\sigma'}^{\pm \frac{1}{2}} \phi_l(\mathbf{r}) \delta_{\sigma\sigma'} \langle \phi_l | \psi_{\sigma'} \rangle_{\mathcal{H}_O} = \sum_l \phi_l(\mathbf{r}) \langle \phi_l | \psi_{\sigma} \rangle_{\mathcal{H}_O}.$$

Mit Hilfe der Operatoren $\mathbf{a}_{l\sigma} = \mathbf{a}((\phi_l \chi_{\sigma})_{\sigma})$ und $\mathbf{a}_{l\sigma}^+ = \mathbf{a}^+((\phi_l \chi_{\sigma})_{\sigma})$ wird der *Feldoperator*

$$\hat{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_l \phi_l(\mathbf{r}) \mathbf{a}_{l\sigma}$$

und dessen adjungierter Feldoperator $\hat{\Psi}_l^+$ definiert. Aus den Antikommutator-Relationen (1.16) der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ergeben sich die entsprechenden Vertauschungsrelationen für die Feldoperatoren

$$\begin{aligned}\{\hat{\Psi}_\sigma(\mathbf{r}), \hat{\Psi}_{\sigma'}^+(\mathbf{r}')\} &= \delta_{\sigma\sigma'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{1} \\ \{\hat{\Psi}_\sigma(\mathbf{r}), \hat{\Psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}')\} &= 0 = \{\hat{\Psi}_\sigma^+(\mathbf{r}), \hat{\Psi}_{\sigma'}^+(\mathbf{r}')\}.\end{aligned}\quad (1.17)$$

Wird der Operator der Dichte der Teilchen mit Spinrichtung σ als

$$\hat{n}_\sigma(\mathbf{r}) = \hat{\Psi}_\sigma^+(\mathbf{r}) \hat{\Psi}_\sigma(\mathbf{r})$$

definiert, ergibt sich daraus der Operator der Elektronendichte

$$\hat{n} = \sum_{\sigma}^{\pm\frac{1}{2}} \hat{n}_\sigma(\mathbf{r}) \quad (1.18)$$

und der Teilchenzahl

$$\hat{N} = \int \hat{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Um einen beliebigen Einteilchenoperator A aus \mathcal{H} in den Fock-Raum $\mathcal{F}(\mathcal{H})$ zu übertragen, werden die Abbildungen

$$A\phi_l\chi_\sigma = \sum_k \sum_{\sigma'}^{\pm\frac{1}{2}} \phi_k\chi_{\sigma'} \langle \phi_k\chi_{\sigma'} | A\phi_l\chi_\sigma \rangle_{\mathcal{H}}$$

im Einteilchensektor des Fock-Raumes formuliert und es ergibt sich insgesamt

$$\hat{A} = \sum_{\sigma, \sigma'}^{\pm\frac{1}{2}} \int \hat{\Psi}_\sigma^+(\mathbf{r}) A_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) \hat{\Psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{mit } A_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) = \langle \chi_\sigma(\mathbf{s}) | A(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \chi_{\sigma'}(\mathbf{s}) \rangle_{\mathcal{H}_S}.$$

Gilt insbesondere für die Einteilchenwechselwirkung $A_{\sigma\sigma'} = 0$ für $\sigma \neq \sigma'$ und besteht sie nur aus einem multiplikativen Faktor, so wird der Operator \hat{A} zu einem Potentialoperator und läßt sich in der Form

$$\hat{A} = \sum_{\sigma}^{\pm\frac{1}{2}} \int \hat{n}_\sigma(\mathbf{r}) A_{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.19)$$

schreiben. Ist der multiplikative Operator zusätzlich noch unabhängig vom Spin, also ein sogenanntes *lokales Potential* $A_{\sigma\sigma'} = A(\mathbf{r})\delta_{\sigma\sigma'}$, so ergibt sich für den Potentialoperator

$$\hat{A} = \int \hat{n}(\mathbf{r}) A(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.20)$$

Im Falle eines Zweiteilchenoperators $B(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \mathbf{r}', \mathbf{s}')$ aus $\mathcal{H}^{(2)}$, mit $B(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \mathbf{r}', \mathbf{s}') = B(\mathbf{r}', \mathbf{s}', \mathbf{r}, \mathbf{s})$, läßt sich der zugehörige Fock-Operator in der Form

$$\hat{B} = \frac{1}{2} \sum_{\nu, \mu, \sigma, \tau}^{\pm\frac{1}{2}} \int \hat{\Psi}_\nu^+(\mathbf{r}) \hat{\Psi}_\mu^+(\mathbf{r}') B_{\nu\mu\sigma\tau}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\Psi}_\sigma(\mathbf{r}') \hat{\Psi}_\tau(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

schreiben, wobei

$$B_{\nu\mu\sigma\tau}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \chi_\nu(\mathbf{s}) \chi_\mu(\mathbf{s}') | B(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \mathbf{r}', \mathbf{s}') \chi_\sigma(\mathbf{s}') \chi_\tau(\mathbf{s}) \rangle_{\mathcal{H}_S^{(2)}}$$

mit $B_{\nu\mu\sigma\tau}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = B_{\mu\nu\tau\sigma}(\mathbf{r}', \mathbf{r})$.

Zusammenfassend kann also ein wechselwirkendes Vielfermionensystem mit Hilfe des Feldoperators und Fock-Operatoren formuliert werden. Denn wie in dem folgenden Abschnitt [1.2] über Moleküldynamik angeführt wird, kann ein N -Teilchensystem mit einem Hamiltonoperator der Form $H = T + V + B$ beschrieben werden. Dabei sind der Operator der kinetischen Energie T und der der potentiellen Energie V Einteilchenoperatoren und der Wechselwirkungsoperator B ein Zweiteilchenoperator mit den entsprechenden Voraussetzungen.

1.2 Moleküldynamik

In diesem Abschnitt soll auf die Dynamik von Molekülen eingegangen werden. Ein Molekül wird dabei als System von N Elektronen und M Kernen aufgefaßt. Die grundlegende Gleichung aus der nicht-relativistischen Quantenmechanik ist die zeitabhängige Schrödingergleichung (1.1)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi_t(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) = H \Phi_t(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}), \quad (1.21)$$

mit der totalen Wellenfunktion $\Phi_t(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}})$ und dem Hamiltonoperator

$$H = \underbrace{-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2}_{T_K} - \underbrace{\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2}_{T_{El}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{V_{El-El}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,i} \frac{-Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}}_{V_{K-El}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_{V_{K-K}}, \quad (1.22)$$

wobei $\underline{\mathbf{r}} = \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ die Freiheitsgrade der Elektronen¹⁴ und $\underline{\mathbf{R}} = \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M$ die Freiheitsgrade der Kerne bezeichnen. Dabei sind T_{El}, T_K die jeweiligen Operatoren der kinetischen Energie und $V_{El-El}, V_{K-El}, V_{K-K}$ die entsprechenden Operatoren der potentiellen Energie. Mit Hilfe des elektronischen Hamiltonoperators

$$H_{El}(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) = T_{El}(\underline{\mathbf{r}}) + \underbrace{V_{El-El}(\underline{\mathbf{r}}) + V_{K-El}(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) + V_{K-K}(\underline{\mathbf{R}})}_{V_{El}(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}})} \quad (1.23)$$

lautet dann der Hamiltonoperator M gebundener Atome

$$H(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) = T_K(\underline{\mathbf{R}}) + H_{El}(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}).$$

¹⁴Um den Spin der Elektronen zu berücksichtigen kann analog auch $\underline{\mathbf{r}} = \mathbf{r}_1 \mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N \mathbf{s}_N$ gesetzt werden. Darauf wird hier zur Vereinfachung verzichtet.

1.2.1 Herleitung der klassischen Moleküldynamik

Im diesem Abschnitt soll ein kurzer Überblick über die Herleitung der klassischen Moleküldynamik aus der Schrödingergleichung nach Tully [Tul98b, Tul98a] gegeben werden.

Die totale Wellenfunktion $\Phi_t(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ist sowohl von den Elektronenkoordinaten als auch von den Kernkoordinaten abhängig. Mit einem Produktansatz

$$\Phi_t(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \approx \Psi_t(\mathbf{r}) \chi_t(\mathbf{R}) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{E}_{El}(t') dt' \right] \quad (1.24)$$

wird die totale Wellenfunktion separiert, wobei die Kernwellenfunktion χ_t und die Elektronenwellenfunktion Ψ_t für alle Zeiten t normalisiert seien. In Hinsicht auf das aus dem Produktansatz herzuleitende gekoppelte Gleichungssystem wird der Phasenfaktor \tilde{E}_{El} günstig gewählt

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{El} &= \int \Psi_t^*(\mathbf{r}) \chi_t^*(\mathbf{R}) H_{El} \Psi_t(\mathbf{r}) \chi_t(\mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{R} \\ &= \langle \Psi \chi | H_{El} | \Psi \chi \rangle \end{aligned} \quad (1.25)$$

Nun wird also der Phasenfaktor (1.24) in die zeitabhängige Schrödingergleichung (1.21) mit dem Hamiltonoperator (1.22) eingesetzt. Multiplikation von links mit Ψ_t und χ_t und anschließende Integration führt mit Hilfe der Energieerhaltung (1.3) auf das gekoppelte Gleichungssystem

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_t}{\partial t} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi_t + \left(\int \chi_t^*(\mathbf{R}) V_{El}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \chi_t(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \right) \Psi_t \quad (1.26)$$

$$i\hbar \frac{\partial \chi_t}{\partial t} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \chi_t + \left(\int \Psi_t^*(\mathbf{r}) H_{El}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_t(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \chi_t, \quad (1.27)$$

welches die Grundlage für die 1930 von Dirac eingeführte TDSCF (*time-dependent self-consistent field*) Methode ist [Dir30, DDLh94].

Als nächster Schritt sollen die Kernwellenfunktionen als klassische Punktpartikel approximiert werden. Eine allgemeine Technik, um die klassische Mechanik aus der Quantenmechanik abzuleiten, ist die Wellenfunktion umzuschreiben zu

$$\chi_t(\mathbf{R}) = A(\mathbf{R}, t) \exp \left[\frac{iS(\mathbf{R}, t)}{\hbar} \right]$$

mit einer Amplitude A und einem Phasenfaktor S , wobei beide reell sind und $A > 0$ [Dir47, Mes64, Sak85]. Einsetzen in die TDSCF Gleichung der Kerne (1.27) und separieren des realen und des imaginären Teils führt auf ein gekoppeltes Gleichungssystem

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S)^2 + \int \Psi_t^* H_{El} \Psi_t d\mathbf{r} = \hbar^2 \sum_I \frac{1}{2M_I} \frac{\nabla_I^2 A}{A} \quad (1.28)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{M_I} (\nabla_I A) (\nabla_I S) + \sum_I \frac{1}{2M_I} A (\nabla_I^2 S) = 0, \quad (1.29)$$

welches exakt der zweiten TDSCF Gleichung (1.27) in den neuen Variablen A und S entspricht¹⁵. Der Term der rechten Seite von Gleichung (1.28) hängt als einziger direkt von \hbar ab. Für den Grenzprozess $\hbar \rightarrow 0$ geht die Gleichung (1.29) in die Gleichung

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S)^2 + \int \Psi_t^* H_{El} \Psi_t dr = 0, \quad (1.30)$$

über¹⁶, welche isomorph zu der Hamilton-Jacobi Formulierung

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H(\underline{\mathbf{R}}, \{\nabla_I S\}) = 0 \quad (1.31)$$

der klassischen Mechanik mit der klassischen Hamiltonfunktion

$$H(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{P}}) = T(\underline{\mathbf{P}}) + V(\underline{\mathbf{R}}) \quad \text{mit } \mathbf{P}_I \equiv \nabla_I S \quad (1.32)$$

ist. Dabei entspricht $\underline{\mathbf{R}}$ den generalisierten Koordinaten und $\underline{\mathbf{P}} = \mathbf{P}_1, \dots, \mathbf{P}_M$ deren konjugierten Momenten. Die Newtonschen Bewegungsgleichungen $\dot{\mathbf{P}}_I = -\nabla_I V(\underline{\mathbf{R}})$ ergeben sich damit nach Gleichung (1.31) zu

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{P}_I}{dt} &= -\nabla_I \int \Psi_t^* H_{El} \Psi_t dr \quad \text{oder} \\ M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) &= -\nabla_I \underbrace{\int \Psi_t^* H_{El} \Psi_t dr}_{V_{El}^E(\underline{\mathbf{R}}(t))}. \end{aligned} \quad (1.33)$$

Werden die $\{\mathbf{R}_I(t)\}$ festgehalten und wird über die Freiheitsgrade der Elektronen integriert, ergibt sich der Erwartungswert $\langle \Psi | H_{El} | \Psi \rangle$ und damit das sogenannte *Ehrenfest Potential* V_{El}^E der klassischen Mechanik, nach dem sich die Kerne zum Zeitpunkt t und zwar nur zu diesem Zeitpunkt bewegen. In der TDSCF Gleichung der Freiheitsgrade der Elektronen (1.26) kommt noch die Wellenfunktion χ_t der Kerne vor. Wird die Dichte $|\chi_t(\underline{\mathbf{R}})|^2$ durch $\Pi_i \delta(\underline{\mathbf{R}}_i - \mathbf{R}_i(t))$ für $\hbar \rightarrow 0$ ersetzt, ergibt sich für den Ortsoperator

$$\int \chi_t^*(\underline{\mathbf{R}}) \mathbf{R}_I \chi_t(\underline{\mathbf{R}}) dR \xrightarrow{\hbar \rightarrow 0} \mathbf{R}_I(t)$$

der benötigte Erwartungswert, wobei die Distributionen δ_I jeweils um $\mathbf{R}_I(t)$ nach Gleichung (1.33) zentriert sind. Werden die Kerne entsprechend den Bewegungsgleichung (1.33) bewegt, ergibt sich für die zeitabhängige Wellengleichung der

¹⁵Eine Möglichkeit, die zeitabhängige Schrödingergleichung zu lösen, ist nun das sogenannte *quantum fluid dynamical representation* Gleichungssystem (1.28) und (1.29) zu nutzen [DAR98, Dir47, Mes64, Sak85].

¹⁶Eine Expansion der rechten Seite von Gleichung (1.28) führt zu semiklassischen Methoden.

Elektronen

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi_t}{\partial t} &= - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi_t + V_{El}(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}(t)) \Psi_t \\ &= H_{El}(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}(t)) \Psi_t(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) \end{aligned} \quad (1.34)$$

Selbstkonsistenz. Zu Ehren von Ehrenfest, der als erster die Frage stellte, wie die klassische Newton Dynamik aus Schrödingers Wellengleichung abgeleitet werden kann, werden Zugänge, die auf Lösen des Gleichungssystems, bestehend aus den Gleichungen (1.33) und (1.34), beruhen, meist als *Ehrenfest Moleküldynamik* oder QCMD (*quantum-classical molecular dynamics model*) bezeichnet [Ehr27, BNS96, Net00]. Da bis jetzt nur die Kerne als klassische Partikel behandelt werden und nicht die Elektronen, ist dies ein hybrider Zugang.

Wird die elektronische Wellenfunktion Ψ_t in einer geeigneten Basis ψ_k

$$\Psi_t(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}_t) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k(t) \psi_k(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}_t) \quad (1.35)$$

mit komplexen Koeffizienten $\{c_k(t)\}$ und $\sum_k |c_k(t)|^2 \equiv 1$ entwickelt, dann wird durch die $\{|c_k(t)|^2\}$ die zeitliche Entwicklung der besetzten Zustände explizit beschrieben. Eine mögliche orthonormale Basis, die sogenannte *adiabatische* Basis, ergibt sich durch die zeitunabhängige elektronische Schrödingergleichung

$$H_{El}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}_t) \psi_k = E_k(\underline{\mathbf{R}}_t) \psi_k(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}_t), \quad (1.36)$$

wobei die Kernkoordinaten $\underline{\mathbf{R}}_t$ entsprechend Gleichung (1.33) zum Zeitpunkt t fest gewählt werden. Nun gibt es eine orthonormale Basis aus Eigenfunktionen $\{\psi_k\}$ des elektronischen Hamiltonoperators $H_{El}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}_t)$. Dabei entsprechen die $\{E_k\}$ den Energieeigenwerten von H_{El} . Zur weiteren Vereinfachung wird die totale elektronische Wellenfunktion Ψ_t auf den Grundzustand Ψ_0 von H_{El} zu jedem Zeitpunkt, entsprechend der stationären Gleichung (1.36) und $|c_0(t)|^2 \equiv 1$ nach Bedingung (1.35), eingeschränkt. Dies sollte eine „gute“ Approximation sein, solange die Energiedifferenz zwischen Ψ_0 und dem ersten angeregten Zustand Ψ_1 überall groß genug ist gegenüber der thermalen Energie $k_B T$ ¹⁷. Also werden jetzt die Kerne entsprechend der Bewegungsgleichung (1.33) auf einer einzelnen Potentialfläche

$$V_e^E = \int \Psi_0^* H_{El} \Psi_0 dr \equiv E_0(\underline{\mathbf{R}}_t) \quad (1.37)$$

bewegt. Also muß hier die zeitunabhängige elektronische Schrödingergleichung (1.36)

$$H_{El} \Psi_0 = E_0 \Psi_0. \quad (1.38)$$

nur für den Grundzustand gelöst werden.

Damit ergibt sich ein rein klassischer Zugang durch die folgenden Schritte:

¹⁷Im Falle gebundener Atome ist das Spektrum diskret. Der *Grundzustand* ist ein Eigenzustand mit niedrigstem Energieniveau. Der erste angeregte Zustand, ist ein Eigenzustand mit zweit niedrigstem Energieniveau.

1. Die Grundzustandsenergie E_0 wird für „viele geeignete“ Kernkonfigurationen mittels der zeitunabhängigen elektronischen Schrödingergleichung (1.38) bestimmt.
2. Mit den aus dem ersten Schritt gewonnenen Daten wird die globale Potentialfläche

$$V_{El}^E \approx V_{El}^{approx}(\mathbf{R}) = \sum_I^N v_1(\mathbf{R}_I) + \sum_{I<J}^N v_2(\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_J) + \sum_{I<J<K}^N v_3(\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_J, \mathbf{R}_K) + \dots \quad (1.39)$$

durch eine endliche Entwicklung von Mehrkörperpotentialen in analytischer Form approximiert.

3. Nach dem zweiten Schritt können die Gradienten in den Newton-Bewegungsgleichungen (1.33)

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I V_{El}^{approx}(\{\mathbf{R}_I(t)\})$$

analytisch bestimmt werden. Damit wird das quantenmechanische Anfangsproblem rein durch klassische Moleküldynamik approximiert.

Durch diese drastische Vereinfachung wird der „Fluch der Dimensionen“ des quantenmechanischen Anfangsproblems ausgelöscht. Zum Beispiel wird für die Simulation von Argon Atomen ein eindimensionales additives Paarpotential $V_e^{approx} \approx \sum_{I<J}^N v_2(|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|)$ benötigt. Es ist allerdings auch leicht zu sehen, daß dadurch chemische Transformationen in der Regel nur sehr unrealistisch simuliert werden. Daher wird im nächsten Abschnitt [1.2.2] auf eine weitere Möglichkeit, den „Fluch der Dimensionen“ zu vermindern, eingegangen.

1.2.2 Ehrenfest Moleküldynamik

Es gibt verschiedene Zugänge, die auf dem gekoppelten Gleichungssystem entsprechend den Gleichungen (1.33) und (1.34)

$$\begin{aligned} M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) &= -\nabla_I \int \Psi_t^* H_{El}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_t) \Psi_t dr \\ &= -\nabla_I V_{El}^E(\mathbf{R}_t, \Psi_t) \end{aligned} \quad (1.40)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi_t}{\partial t} &= \left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi_t + V_{El}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_t) \right] \Psi_t \\ &= H_{El}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_t) \Psi_t, \end{aligned} \quad (1.41)$$

beruhen.

Nicht-adiabatische Dynamik

Für das gekoppelte Gleichungssystem, bestehend aus den Gleichungen (1.40) und (1.41), ergeben sich in der adiabatischen Basis (1.36) mit der Expansion $\Psi(t) = \sum_k c_k(t) \Psi_k(\mathbf{R}_t)$, wobei $\sum_k |c_k(t)|^2 \equiv 1$, die entsprechenden Bewegungsgleichungen [Net00, Tul98b, Tul98a]

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = - \sum_k |c_k(t)|^2 \nabla_I E_k - \sum_{k,l} c_k^* c_l (E_k - E_l) d_I^{kl}$$

$$i \hbar \dot{c}_k(t) = c_k(t) E_k - i \hbar \sum_{l,l} c_l(t) \dot{\mathbf{R}}_I d_I^{kl}$$

mit den Termen der adiabatischen Kopplung

$$d_I^{kl}(\{\mathbf{R}_I(t)\}) = \int \Psi_k^* \nabla_I \Psi_l dr,$$

$$d_I^{kk} \equiv 0,$$

wobei die Beziehungen für die adiabatische Basis

$$\langle \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_R H_{El} | \Psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_r = (E_l(\mathbf{R}) - E_k(\mathbf{R})) \langle \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_R \Psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_r \quad \forall k \neq l$$

$$\langle \Psi_k | \dot{\Psi}_l \rangle = \dot{\mathbf{R}}(t) \langle \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \nabla_R \Psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_r$$

und die Annahme, daß Ψ und \mathbf{R} in $V_{El}^E(\mathbf{R}, \Psi)$ als unabhängige Variablen angesehen werden, ausgenutzt wurden. Hier wird also angenommen, daß sich die zeitabhängige Wellenfunktion durch eine Linearkombination adiabatischer Zustände darstellen läßt und deren zeitliche Entwicklung durch die zeitabhängige Schrödingergleichung (1.41) bestimmt ist. Dabei ist $|c_k(t)|^2$ die Wahrscheinlichkeit, daß sich das System zum Zeitpunkt t im Zustand Ψ_k befindet.

Dieses Modell kann modifiziert werden, indem angenommen wird, daß das System in einem einzelnen adiabatischen Zustand verharrt, bis auf zeitlose Sprünge in einen anderen¹⁸. Dieser Annahme entspricht die sogenannte *surface hopping* Methode [Tul90, HST94].

Grundzustand Ehrenfest Moleküldynamik

Wird angenommen, daß das System in einem einzelnen adiabatischen Zustand verharrt, typischerweise der des Grundzustands Ψ_0 , ergibt sich als Spezialfall des Gleichungssystems (1.40), (1.41)

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = - \nabla_I \langle \Psi_0 | H_{El} | \Psi_0 \rangle$$

$$i \hbar \frac{\partial \Psi_0}{\partial t} = H_{El} \Psi_0, \tag{1.42}$$

¹⁸Als Kriterium für einen solchen Sprung dienen die Koeffizienten $c_k(t)$ und die Kopplungsterme d_I^{kl} .

wobei $\Psi(t) = c_0(t)\Psi_0(\underline{\mathbf{R}}_t)$ mit $|c_0(t)|^2 \equiv 1$ angesetzt wurde. Diese adiabatische Approximation liefert nur dann befriedigende Ergebnisse, wenn Vorgänge beschrieben werden sollen, in denen Übergänge zu angeregten Zuständen nicht von signifikanter Bedeutung sind¹⁹.

1.2.3 Born-Oppenheimer Moleküldynamik

Die Grundlage der Born-Oppenheimer-Näherung ist der große Massenunterschied zwischen Elektronen und den Atomkernen. Das Verhältnis der Geschwindigkeit v_K eines Kerns zu der eines Elektrons v_{El} ist dann wegen $m_e v_{El}^2 = M_K v_K^2$ kleiner als 10^{-2} . Deswegen wird angenommen, daß sich die Elektronen jederzeit im quantenmechanischen Grundzustand, der zu den jeweiligen Lagen der Kerne gehört, befinden.

Born-Oppenheimer-Näherung

Ausgehend von der zeitunabhängigen Schrödingergleichung im Hilbertraum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{El} \otimes \mathcal{H}_K$

$$\underbrace{[T_K(\underline{\mathbf{R}}) + H_{El}(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}})]}_{H(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}})} \Phi_k(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) = E_k(\underline{\mathbf{R}}) \Phi_k(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}), \quad (1.43)$$

kann die langsamere Bewegung der Kerne durch eine Skalierung $\underline{\mathbf{R}} = \gamma \underline{\mathbf{S}}$ der Kernkoordinaten berücksichtigt werden. Es wird nun angenommen, daß sich der Hamiltonoperator $H(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{S}})$ und seine Eigenfunktionen $\Phi(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{S}})$ bezüglich $\underline{\mathbf{r}}$ und $\underline{\mathbf{S}}$ in Taylor-Reihen nach γ um eine Ruhelage $\underline{\mathbf{R}}_0$

$$\begin{aligned} H &= H^{(0)} + \gamma H^{(1)} + \gamma^2 H^{(2)} + \dots \\ \Phi_k &= \Phi_k^{(0)} + \gamma \Phi_k^{(1)} + \gamma^2 \Phi_k^{(2)} + \dots \\ E_k &= E_k^{(0)} + \gamma E_k^{(1)} + \gamma^2 E_k^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (1.44)$$

entwickeln lassen. Der Term der kinetischen Energie der Kerne kann in der Form

$$T_K = \frac{m_e}{\bar{M}} \frac{1}{\gamma^2} \sum_I -\frac{\bar{M}}{M_I} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{S}_I}$$

geschrieben werden, wobei \bar{M} die mittlere Masse der Kerne ist. Also beschreibt T_K eine zweite Ableitung von Φ und ist somit von zweiter Ordnung, also proportional zu γ^2 . Damit läßt sich die Entwicklung (1.44) des Hamiltonoperators in der Form

$$H = H_{El}^{(0)} + \gamma H_{El}^{(1)} + \gamma^2 (H_{El}^{(2)} + H_K^{(2)}) + \dots$$

¹⁹Die nicht adiabatische Dynamik beschreibt sogenannte *branching* Prozesse nicht befriedigend.

schreiben, wobei $T_K = \gamma^2 H_K^{(2)}$ mit $\gamma^2 = \frac{1}{\gamma^2} \frac{m_e}{M_0}$ gilt. Die entsprechende 0-te Näherung der Schrödingergleichung (1.43) liefert eine Elektronengleichung

$$H_{El}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) = E_k^{(0)}(\mathbf{R}_0) \Phi_k^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$$

für festgehaltene Kernkoordinaten \mathbf{R}_0 .²⁰ Wird in der 0-ten Näherung der Elektronenoperator H_{El} verwendet, kann die Eigenwertaufgabe

$$H_{El}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) = E_k^{El}(\mathbf{R}_0) \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \quad (1.45)$$

im Hilbertraum \mathcal{H}_{El} gelöst werden. Analog zu Abschnitt [1.2.1] nach Gleichung (1.36) existiert für gegebene Kernkoordinaten \mathbf{R} eine orthonormale Basis im Hilbertraum \mathcal{H}_{El} aus Eigenfunktionen $\Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})$. In dieser können die Eigenfunktionen $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \in \mathcal{H}$ des gesamten Hamiltonoperators H entwickelt werden. Eine solche Entwicklung

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi_k(\mathbf{R}) \sum_k \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad \text{mit } \chi_k(\mathbf{R}) = \langle \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathcal{H}_{El}} \in \mathcal{H}_K \quad (1.46)$$

wird auch als *dynamische* Entwicklung bezeichnet. Einsetzen der dynamischen Entwicklung (1.46) in die zeitunabhängige Schrödingergleichung (1.43), Multiplikation von links mit $\Psi_k^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ und Integration über die Elektronenkoordinaten liefert eine Gleichung für die Ionenbewegung

$$\begin{aligned} & [T_K(\mathbf{R}) + E_k^{El}(\mathbf{R})] \chi_k(\mathbf{R}) \\ & + \sum_l -\frac{\hbar^2}{2M_l} \chi_l(\mathbf{R}) \underbrace{\int \Psi_k^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_l^2 \Psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) dr}_{D_l^{kl}} \\ & + \sum_l \sum_l -\frac{\hbar^2}{M_l} (\nabla_l \chi_l) \underbrace{\int \Psi_k^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \nabla_l \Psi_l(\mathbf{r}, \mathbf{R}) dr}_{d_l^{kl}} = E_{\chi_k}(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (1.47)$$

wobei die Orthonormalität der Basis in \mathcal{H}_{El} und ihre Eigenschaften entsprechend der elektronischen Schrödingergleichung (1.45) beachtet wurden.

Zur Beschreibung der Atomkerne um ihre Ruhelage \mathbf{R}_0 wird von der sogenannten *statischen Entwicklung*

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) = \chi_k(\mathbf{R}, \mathbf{R}_0) \sum_k \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \quad \text{mit } \chi_k(\mathbf{R}, \mathbf{R}_0) = \langle \Psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) | \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathcal{H}_{El}} \in \mathcal{H}_K$$

und von einem gegebenen elektronischen Zustand der Energie E_k^{El} ausgegangen.

²⁰Insbesondere kann mit Hilfe der 1-ten Näherung gezeigt werden, daß sowohl $E_k^{(1)}$ als auch $H_{El}^{(1)}$ verschwinden müssen.

Damit kann der vollständige Hamiltonoperator H in drei Teile

$$\begin{aligned}
 H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= H_{El}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + \underbrace{T_K(\mathbf{R}) + E_k^{El}(\mathbf{R}) - E_k^{El}(\mathbf{R}_0)}_{H_K(\mathbf{R}, \mathbf{R}_0, k)} \\
 &+ \underbrace{\left(V_{El-K}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{K-K}(\mathbf{R}) - E_k^{El}(\mathbf{R}) \right) - \left(V_{El-K}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + V_{K-K}(\mathbf{R}_0) - E_k^{El}(\mathbf{R}_0) \right)}_{H_{El-K}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \mathbf{R}_0, k)}
 \end{aligned} \tag{1.48}$$

zerlegt werden. Wird der Operator H_{El-K} in Gleichung (1.48) vernachlässigt, sind die durch Gleichung (1.45) beschriebenen elektronischen Eigenschaften vollständig von den durch H_K bestimmten Schwingungseigenschaften getrennt. Dies wird auch als *Born-Oppenheimer-Näherung* bezeichnet.

Grundzustand Born-Oppenheimer Moleküldynamik

Wird die dynamische Entwicklung nach Gleichung (1.46) auf den Grundzustand $\Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ eingeschränkt und im einfachsten Fall die Integralterme der Gleichung für die Ionenbewegung (1.47) ganz weggelassen, liefert der Gradient der Grundzustandsenergie $\nabla_I E_0^{El}$ die Kraft auf den Atomkern am Ort \mathbf{R}_I . Damit wird die *Grundzustand Born-Oppenheimer Moleküldynamik* Methode durch die Gleichung

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \underbrace{\min_{\{\Psi_0 | E_0(\mathbf{R}(t)) \Psi_0 = H_{El}(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) \Psi_0\}} \langle \Psi_0 | H_{El} | \Psi_0 \rangle_{\mathcal{H}_{El}}}_{V_{El}^{BO}(\mathbf{R}(t))} \tag{1.49}$$

definiert. Mit Hilfe der Kräfte $\mathbf{F}_I(t) = M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t)$ auf die Kerne lassen sich dann die Orte der Atomkerne im Rahmen der klassischen Mechanik bewegen.

Es gibt auch den Ansatz, diese Methode auf jeden angeregten Zustand Ψ_k anzuwenden, ohne Interferenzen zu berücksichtigen, also wie im Falle der Grundzustand-Born-Oppenheimer Methode, alle Kopplungsterme d_I^{kl} und D_I^{kl} in der Bewegungsgleichung der Ionen (1.47) zu vernachlässigen [HC92]. Methoden, in denen zumindest die Diagonalterme D_I^{kk} nicht vernachlässigt werden, führen für einen Zustand Ψ_k zu dessen sogenannter *adiabatischer Potentialfläche der Energie* [Kol70].

Im Folgenden soll nun wieder die Grundzustand-Born-Oppenheimer Methode nach Gleichung (1.49) betrachtet werden. Im Fall des Grundzustandes und Vernachlässigung aller Kopplungsterme stimmt das Ehrenfest-Potential V_{El}^E nach Gleichung (1.37) mit dem Born-Oppenheimer-Potential $V_{El}^{BO} \equiv E_0 \equiv V_{El}^E$ überein. Jedoch ist die Dynamik grundlegend verschieden. In der Born-Oppenheimer Methode wird die Elektronenstruktur auf das Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung reduziert, um damit die Kräfte, die zu diesem Zeitpunkt auf die Kerne wirken, zu berechnen, damit die Kerne entsprechend klassischer Moleküldynamik

bewegt werden können. Die Zeitabhängigkeit der Elektronen ist also ausschließlich eine Konsequenz der klassischen Bewegung der Kerne und nicht wie im Fall der Ehrenfest Moleküldynamik durch die zeitabhängige Schrödingergleichung des gekoppelten Gleichungssystems (1.42) bestimmt. Insbesondere entspricht damit die zeitliche Entwicklung der Elektronen in der Ehrenfest Methode einer unitären Propagation [Kos88, Kos94, LBC⁺91]. Für einen minimalen Startzustand Ψ_{t_0} wird also die Norm und die Minimalität über die zeitliche Entwicklung erhalten [FFS82, The92]. Dies gilt im Gegensatz dazu nicht für die Born-Oppenheimer-Methode, in der zu jedem Zeitpunkt minimiert werden muß. Es folgt noch ein weiterer Unterschied. Wird der Grundzustand Ψ_0 entsprechend Gleichung (1.15) und (1.13) nach Slater-Determinanten $\Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}^{SD}$ entwickelt

$$\Psi_0(1, \dots, N) = \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}^{SD} \langle \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}^{SD} | \Psi \rangle,$$

muß in Gleichung (1.49) unter der Nebenbedingung der Orthonormalität der Einteilchenfunktionen $\langle \psi_\alpha | \psi_{\alpha'} \rangle = \delta_{\alpha\alpha'}$ minimiert werden, denn dies wird für die Entwicklung nach Gleichung (1.15) vorausgesetzt. Da in der Ehrenfest Methode die zeitliche Entwicklung der Elektronen einer unitären Propagation entspricht, bleiben die Einteilchenfunktionen orthonormal, wenn sie es zum Startzeitpunkt t_0 waren.

1.2.4 Car-Parrinello Moleküldynamik

Der Vorteil der Grundzustand-Ehrenfest-Dynamik ist nach Abschnitt [1.2.2], daß die Wellenfunktion im Minimum bezüglich der aktuellen Atomkernpositionen verharrt. Der Nachteil ist, daß die Zeitschrittweite durch die Elektronenbewegung vorgegeben wird und damit „klein“ ist. Nach Abschnitt [1.2.3] wird die Zeitschrittweite der Grundzustand-Born-Oppenheimer-Dynamik von der Atomkernbewegung diktiert und ist damit natürlich „größer“. Nachteilig ist, daß in jedem Schritt minimiert werden muß. Die Car-Parrinello Moleküldynamik Methode ist der Versuch, die Vorteile beider Methoden zu nutzen und die Nachteile zu unterdrücken [CP85].

Die Grundidee ist, die quantenmechanische adiabatische Separation der Zeitskalen, der „schnellen“ Elektronen und der „langsamen“ Atomkerne in eine klassische adiabatische Separation der Energieskalen im Rahmen der Theorie dynamischer Systeme, unter Verlust der expliziten Zeitabhängigkeit der Elektronenbewegung, zu transformieren [PSB91, Pas96, RM90, BS98].

Car-Parrinello Bewegungsgleichungen

Im Falle einer Einschränkung auf den Grundzustand Ψ_0 im Rahmen der Born-Oppenheimer Methode ist die zentrale Größe $V_{El} = \langle \Psi_0 | H_{El} | \Psi_0 \rangle = E_0$ eine Funk-

tion der Atomkernpositionen $\underline{\mathbf{R}}$. Aus der Lagrangefunktion der klassischen Mechanik für die Bewegung der Kerne

$$L(\underline{\mathbf{R}}, \dot{\underline{\mathbf{R}}}) = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - V_{El}(\underline{\mathbf{R}}),$$

ergibt sich mit Hilfe der entsprechenden Euler-Lagrange-Gleichungen $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{R}}_I} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{R}_I}$ die Bewegungsgleichung (1.49)

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I E_0.$$

Nun kann die Grundzustandsenergie $E_0 = V_{El}$ auch als Funktional der Wellenfunktion Ψ_0 aufgefasst werden. Für einen Ansatz der Wellenfunktion Ψ_0 mit EinTeilchenfunktionen $\{\psi_i\}$, wie zum Beispiel eine Entwicklung entsprechend Gleichung (1.15) nach ein oder mehreren Slater-Determinanten (1.13), kann V_{El} auch als Funktional der Orbitale $\{\psi_i\}$ aufgefasst werden. In der klassischen Mechanik ergibt sich die Kraft, die auf die Kerne wirkt, durch die Ableitung einer Lagrangefunktion nach den Kernpositionen. Werden die Orbitale auch als „klassische Partikel“ aufgefasst²¹, bestimmen sich die Kräfte, die auf die Orbitale wirken, durch die Funktionalableitung einer geeigneten Lagrangefunktion nach den Orbitalen. Damit ergibt sich als rein klassischer Ansatz die Lagrangefunktion in der Form [CP85]

$$\begin{aligned} L_{CP}(\underline{\mathbf{R}}, \dot{\underline{\mathbf{R}}}, \{\psi_i(\mathbf{r}, t)\}, \{\dot{\psi}_i(\mathbf{r}, t)\}) &= \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - V_{El}(\underline{\mathbf{R}}, \{\psi_i\}) \\ &+ \varphi(\underline{\mathbf{R}}, \{\psi_i\}) \end{aligned} \quad (1.50)$$

mit den „fiktiven Massen“ μ_i der Orbitale $\{\psi_i\}$ und der Nebenbedingung φ , wie zum Beispiel der Orthonormalität der Orbitale $\varphi(\{\psi_i\}) = \sum_{i,j} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})$ mit den Lagrangefaktoren λ_{ij} . Aus den entsprechenden Euler-Lagrange Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{R}}_I} &= \frac{\partial L}{\partial \mathbf{R}_I} \\ \frac{d}{dt} \frac{\delta L}{\delta \dot{\psi}_i^*} &= \frac{\delta L}{\delta \psi_i^*} \end{aligned}$$

ergeben sich die Newtonschen Bewegungsgleichungen²²

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \langle \Psi_0 | H_{El} | \Psi_0 \rangle + \nabla_I \varphi(\underline{\mathbf{R}}, \{\psi_i\}), \quad (1.51)$$

$$\mu_i \ddot{\psi}_i(\underline{\mathbf{r}}, t) = -\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \langle \Psi_0 | H_{El} | \Psi_0 \rangle + \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \varphi(\underline{\mathbf{R}}, \{\psi_i\}). \quad (1.52)$$

²¹Dazu werden die Orbitale im Rahmen einer klassischen Feldtheorie behandelt.

²²Bei komplexer Variation sind $\psi_i^*(\underline{\mathbf{r}}, t)$ und $\psi_i(\underline{\mathbf{r}}, t)$ linear unabhängig.

Die Atomkerne bewegen sich entsprechend einer physikalischen Temperatur die proportional zu der kinetischen Energie $\sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2$ der Kerne ist. Im Gegensatz dazu bewegen sich die Elektronen entsprechend einer „fiktiven Temperatur“ die proportional zu der fiktiven kinetischen Energie $\sum_i \mu_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle$ der Orbitale ist²³. Sei der Startzustand Ψ_0 zum Zeitpunkt t_0 exakt der Grundzustand. Für eine „tiefe Temperatur der Elektronen“ bewegen sich die Elektronen dann nahezu in der exakten Born-Oppenheimer Oberfläche. Doch die „Temperatur der Elektronen“ muß „hoch“ genug sein, damit sich die Elektronen der Bewegung der Atomkerne anpassen können. Das Problem in der Praxis ist also die „richtige Temperatursteuerung“.

Adiabatische Separation

Das durch Gleichung (1.51) beschriebene Subsystem der physikalischen Kernbewegungen und das durch Gleichung (1.52) beschriebene Subsystem der fiktiven Orbitalbewegungen müssen also so separiert werden, daß das schnelle elektronische Subsystem für lange Zeit kalt bleibt und sich trotzdem der langsamen Bewegung der Kerne sofort anpaßt, wobei die Kerne gleichzeitig in ihrer physikalischen Temperatur (diese ist viel höher) gehalten werden sollen. Insbesondere darf es keinen Energietransfer von dem physikalischen Subsystem der („heißen“) Kerne in das fiktive Subsystem der („kalten“) Elektronen oder umgekehrt geben. Diese Anforderungen zu erfüllen ist möglich, wenn das Kraftspektrum der Freiheitsgrade der Elektronen $f(\omega) = \int_0^\infty \cos(\omega t) (\sum_i \int \dot{\psi}_i^*(\mathbf{r}, t) \dot{\psi}_i(\mathbf{r}, 0) dr) dt$ und das der Kerne sich nicht in einem Frequenzbereich überlagern [RM90]. Es wurde gezeigt [BS98], daß der absolute Fehler der Car-Parrinello-Trajektorie relativ zu der durch die exakte Born-Oppenheimer Oberfläche bestimmten Trajektorie, mit Hilfe des Parameters μ kontrolliert werden kann.

Theorem 1.1. *Existiert für $T > 0$ eine eindeutige Trajektorie der Kerne auf der exakten Born-Oppenheimer Oberfläche mit der minimalen elektronischen Frequenz $\omega_{El}^{\min} > 0$ für $0 \leq t \leq T$, dann gibt es Konstanten $C > 0$ und $\mu^* > 0$, so daß für alle Werte $0 < \mu < \mu^*$, der absolute Fehler die Gleichung*

$$\Delta_\mu = |\mathbf{R}^\mu(t) - \mathbf{R}^0(t)| + \|\psi_t^\mu - \psi_t^0\| \leq C\sqrt{\mu} \quad , \quad 0 \leq t \leq T$$

erfüllt und für die fiktive kinetische Energie die Ungleichung

$$\frac{1}{2}\mu \langle \dot{\psi}_t^\mu | \dot{\psi}_t^\mu \rangle \leq C\mu \quad , \quad 0 \leq t \leq T$$

gilt.

Dabei bezeichnet der Hochindex 0, daß die Trajektorie mittels der exakten Born-Oppenheimer Oberfläche bestimmt wurde und der Hochindex μ , daß die Trajektorie mit Hilfe der Car-Parrinello-Moleküldynamik mit Startzustand $\psi_0^\mu = \psi_0^0$ und Startkoordinaten $\mathbf{R}_0^\mu = \mathbf{R}_0^0$ erhalten wurde.

²³Die physikalische kinetische Energie der Elektronen ist in E_0 enthalten.

Für den Fall, daß ein Startzustand einem angeregten Zustand entspricht, hat sich gezeigt, daß die Wellenfunktion für $t > 0$ oszilliert und selbst für $\mu \rightarrow 0$ und eine zeitliche Mittelung nicht gegen einen Eigenzustand konvergiert. In metallischen Systemen ist die Differenz E_{gap} , zwischen dem niedrigsten nicht besetzten und dem höchsten besetzten Zustand sehr klein oder verschwindet. Mit der Proportionalität [PSB91, PJA⁺86, PTA⁺92]

$$\omega_{El}^{\min} \propto \sqrt{\frac{E_{\text{gap}}}{\mu}}$$

folgt, daß in dem Grenzfall $E_{\text{gap}} \rightarrow 0$ Theorem 1.1 nicht gilt, denn es treten Null-Frequenzen $\omega_{El}^{\min} \rightarrow 0$ in dem elektronischen Spektrum auf. Insbesondere überlappen sich dann die Frequenzbereiche des Spektrums der Kerne und der Elektronen.

1.2.5 Hellmann-Feynman Theorem

In allen Moleküldynamik Methoden muß die Kraft, die auf einen Atomkern wirkt, entsprechend den Gleichungen (1.42), (1.49) und (1.51) bestimmt werden. Sei q eine Koordinate, die eine beliebige Verschiebung der Lage der Kerne beschreibt, dann hängt der elektronische Hamiltonoperator $H_{El}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = H(q)$ nach Gleichung (1.23) über die Operatoren $V_{K-El}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ und $V_{K-K}(\mathbf{R})$ von q ab. Über die zeitunabhängige elektronische Schrödingergleichung

$$H(q)\Psi_k(q) = E_k(q)\Psi_k(q)$$

hängen damit auch der elektronische Zustand Ψ_k und die Energie E_k ebenfalls von q ab. Wird der elektronische Zustand als normiert angenommen, ergibt sich die bei der Verzerrung auftretende Kraft $F(q)$ nach dem *Hellmann-Feynman Theorem*²⁴ zu

$$-F(q) = \frac{dE_k(q)}{dq} = \langle \Psi_k(q) | \frac{dH(q)}{dq} | \Psi_k(q) \rangle_{\mathcal{H}_{El}}$$

Theorem 1.2 (Hellmann-Feynman). *Seien die $\Psi_k(q)$ normierte Eigenfunktionen des selbstadjungierten Operators $H(q)$ zum Eigenwert $E_k(q)$ und q ein reeller Parameter, dann gilt*

$$\frac{dE_k(q)}{dq} = \langle \Psi_k(q) | \frac{dH(q)}{dq} | \Psi_k(q) \rangle$$

Beweis. Mit Hilfe der Produktregel ergibt sich

$$\frac{dE_k(q)}{dq} = \langle \Psi_k(q) | \frac{dH(q)}{dq} | \Psi_k(q) \rangle + \langle \frac{d\Psi_k(q)}{dq} | H(q) | \Psi_k(q) \rangle + \langle \Psi_k(q) | H(q) | \frac{d\Psi_k(q)}{dq} \rangle$$

²⁴Das sogenannte Hellmann-Feynman Theorem der quantenmechanischen Kräfte wurde 1927 ursprünglich von P. Ehrenfest [Ehr27] bewiesen, später von Hellman [Hel33] diskutiert und 1939 unabhängig von Feynman [Fey39] wiederentdeckt.

und da die $\Psi_k(q)$ Eigenfunktionen zum Eigenwert $E_k(q)$ sind

$$\begin{aligned}\frac{dE_k(q)}{dq} &= \langle \Psi_k(q) | \frac{dH(q)}{dq} | \Psi_k(q) \rangle + E_k(q) \langle \frac{d\Psi_k(q)}{dq} | \Psi_k(q) \rangle + E_k(q) \langle \Psi_k(q) | \frac{d\Psi_k(q)}{dq} \rangle \\ &= \langle \Psi_k(q) | \frac{dH(q)}{dq} | \Psi_k(q) \rangle + E_k(q) \frac{d}{dq} \langle \Psi_k(q) | \Psi_k(q) \rangle\end{aligned}$$

und mit der Normierungsbedingung folgt die Behauptung. \square

Damit ist eine einfachere numerische Berechnung der zwischenatomaren Kräfte gebundener Atome möglich.

Kapitel 2

Elektronen-Struktur-Methoden

Das zentrale Problem im Abschnitt über die Moleküldynamik [1.2] ist die Bestimmung des Grundzustandes eines Systems von N Elektronen und von M fixierten Kernen. Dazu muß die zeitunabhängige elektronische Schrödingergleichung (1.38) für den Grundzustand gelöst werden. Dies ist im allgemeinen nicht in geschlossener Form möglich. Für die gängigen Verfahren der Numerik zur Lösung von Differentialgleichungen, wie zum Beispiel die Finite-Differenzen oder Finite-Elemente Methode, ist das Problem wegen der hoch-dimensionalen ¹ Konfigurationsräume, zu komplex. Es können bisher nur Systeme mit einigen wenigen Elektronen behandelt werden [Gar98]. Daher sollen in diesem Kapitel Näherungen zur Behandlung des *inhomogenen* Elektronengases behandelt werden.

2.1 Variationsprinzip

Zunächst wird ein quantenmechanisches N -Teilchensystem betrachtet, welches allgemein durch den Hamiltonoperator H im Hilbertraum \mathcal{H} beschrieben wird, dessen Elemente die quadratisch integrierbaren Funktionen $\Psi(\mathbf{r})$ über dem Konfigurationsraum der Vektoren $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{s}_N)$ seien, wobei \mathbf{r}_i den Ort und \mathbf{s}_i den Spin des i -ten Teilchens bezeichnet. Es existiert eine orthonormale Basis aus Eigenfunktionen $\Psi_{kl}(\mathbf{r})$ des selbstadjungierten Hamiltonoperators H , welche die stationäre Schrödingergleichung

$$H(\mathbf{r})\Psi_{kl}(\mathbf{r}) = E_k\Psi_{kl}(\mathbf{r})$$

erfüllen, wobei der Index $l = 1, 2, \dots, d_k$ die Entartung d_k des Eigenwertes E_k beschreibt und insbesondere die Orthonormalitätsbeziehung

$$\langle \Psi_{kl} | \Psi_{k'l'} \rangle = \delta_{kk'} \delta_{ll'} \quad (2.1)$$

¹Für N Elektronen ohne Spin besteht der Konfigurationsraum aus $3N$ -dimensionalen Vektoren.

gilt.

Das für $\Psi \neq 0$ durch

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

definierte Funktional, kann nach Abschnitt [1.1] als Funktional für den Erwartungswert der Energie des Systems im Zustand Ψ aufgefaßt werden. Mit komplexer Variation

$$\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi^*(\mathbf{r})} = \frac{1}{\langle \Psi | \Psi \rangle} (H\Psi - E[\Psi]\Psi)$$

folgt, daß die Variationsableitung $\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi(\mathbf{r})}$ nur verschwindet, falls Ψ eine Eigenfunktion von H und $E[\Psi]$ gleich dem zugehörigen Eigenwert ist. Genügt $\Psi_{kl}(\mathbf{r})$ also der Gleichung

$$\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.2)$$

so gilt $E_k = E[\Psi_{kl}]$.

Weiterhin ergibt sich für ein beliebiges $\psi \in \mathcal{H}$

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \sum_{kl} \langle \psi | \Psi_{kl} \rangle \langle \Psi_{kl} | H | \psi \rangle = \sum_k E_k \left(\sum_l \langle \psi | \Psi_{kl} \rangle \langle \Psi_{kl} | \psi \rangle \right) \\ &\geq E_0 \sum_{kl} |\langle \psi | \Psi_{kl} \rangle|^2 = E_0 \langle \psi | \psi \rangle \end{aligned}$$

und somit die Ungleichung

$$E_0 \leq E[\psi], \quad \forall \psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{H}, \quad (2.3)$$

wobei E_0 die Grundzustandsenergie ist und insbesondere gilt die Gleichheit nur, falls $\psi(\mathbf{r})$ ein Eigenzustand zum Eigenwert E_0 von H ist.

Damit können die Energieeigenwerte nach dem *Variationsprinzip* bestimmt werden. Das Minimum

$$E_0 = \min_{\{\Psi | \Psi \in \mathcal{H}, \langle \Psi | \Psi \rangle = 1\}} \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

ist die Grundzustandsenergie. Mit Hilfe der Orthonormalitätsbeziehung (2.1) können die angeregten Zustände

$$E_{k+1} = \min_{\{\Psi | \Psi \in \mathcal{H}, \langle \Psi | \Psi \rangle = 1, \Psi \perp \mathcal{H}_k^E\}} \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

sukzessiv bestimmt werden, wobei $\mathcal{H}_k^E := \mathcal{H}_k^E \oplus \mathcal{H}_{k-1}^E$ mit dem Eigenraum \mathcal{H}_k^E zum Eigenwert E_k und $\mathcal{H}_0^E = \mathcal{H}_0^E$ ist.

2.1.1 Variationsprinzip von Ritz

Das *Ritzsche Variationsprinzip* besteht nun darin, $\Psi(\mu)$ als Funktion eines oder mehrerer Parameter μ zu wählen und das Minimum des Ausdrucks

$$E(\mu) = \langle \Psi(\mu) | H | \Psi(\mu) \rangle \quad \text{mit} \quad \langle \Psi(\mu) | \Psi(\mu) \rangle = 1$$

zu bestimmen, welches dann nach Gleichung (2.3) eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie ist. Ein Fehler in der Wellenfunktion $\psi = \Psi_{kl} + \psi_\varepsilon$ mit $\langle \Psi_{kl} | \psi_\varepsilon \rangle = 0$ äußert sich bei diesem Verfahren in quadratischer Ordnung der Energie

$$\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{E_{kl} + \langle \psi_\varepsilon | H | \psi_\varepsilon \rangle}{\langle \Psi_{kl} | \Psi_{kl} \rangle + \langle \psi_\varepsilon | \psi_\varepsilon \rangle} = E_n + O(\varepsilon^2).$$

Wird die Ansatzfunktion als Linearkombination linear unabhängiger Funktionen $\phi_i(\mathbf{r}) \in \mathcal{H}$ geschrieben

$$\psi(\mathbf{r}) = \phi_i(\mathbf{r}),$$

können die Entwicklungskoeffizienten c_i als zu variierende Parameter angesehen werden. Zur praktischen Durchführung seien nun n linear unabhängige $\phi_i(\mathbf{r}) \in \mathcal{H}$ gegeben. Um die n niedrigsten² Eigenwerte von H zu bestimmen, werden n Funktionen in der Form

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_j^n c_{jk} \phi_j(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad \langle \psi_k | \psi_l \rangle = \delta_{kl}$$

angesetzt. Damit lautet die Variationsaufgabe nach Gleichung (2.2) bei komplexer Variation

$$\langle \delta \psi_k | H | \psi_k \rangle - \sum_i^n \lambda_{ik} \langle \delta \psi_k | \psi_i \rangle = 0, \quad (2.4)$$

wobei die Lagrange Matrix $\Lambda = (\lambda_{ik})$ selbstadjungiert, also mit n^2 unabhängigen Parametern angesetzt wurde. Mit der Variation der ψ_k nach den Entwicklungskoeffizienten c_{ik}

$$\delta \psi_k = \sum_j^n \frac{\partial \psi_k}{\partial c_{jk}} \delta c_{jk} = \sum_j^n \phi_j \delta c_{jk}$$

kann die Gleichung (2.4) in Matrixform

$$\tilde{H}C = SCA \quad \text{mit} \quad \tilde{H}_{jl} = \langle \phi_j | H | \phi_l \rangle, \quad C_{lk} = c_{lk}, \quad S_{ij} = \langle \phi_j | \phi_l \rangle$$

geschrieben werden. Da die Matrix Λ selbstadjungiert ist, gibt es eine unitäre Matrix U , so daß die Matrix $U^* \Lambda U = E$ Diagonalgestalt $E_{ik} = \varepsilon \delta_{ik}$ hat. Somit ergibt sich mit $\tilde{C} = CU$, daß die Diagonalelemente $\varepsilon_i = E_{ik}$ die Eigenwerte des allgemeinen Eigenwertproblem

$$\tilde{H}\tilde{C} = S\tilde{C}E \quad (2.5)$$

²Dabei werden die k -fach entarteten k mal gezählt.

sind. Die ε_i stellen also Näherungen an die n tiefsten Eigenwerte von H und die $\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_l^n \tilde{C}_{li} \phi_l(\mathbf{r})$ an die entsprechenden Eigenfunktionen dar. Sind die $\phi_l(\mathbf{r})$ insbesondere Eigenfunktionen von H , ist die Lösung exakt.

Also kann mit Hilfe des Variationsprinzips von Ritz die Eigenwertaufgabe eines selbstadjungierten Operators in eine Eigenwertaufgabe einer Matrix überführt werden und numerisch gelöst werden.

2.2 Hartree-Fock-Verfahren

In diesem Abschnitt wird zunächst von einem gegebenen Einelektronenpotential $v(r, s)$ für N Elektronen ausgegangen und die Zustände des Elektronengases werden nach Abschnitt [1.2] durch den Hamiltonoperator

$$H = \sum_i^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}_i, \mathbf{s}_i) \right] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.6)$$

beschrieben. Die nach den Slater-Determinanten (1.13) entwickelten Zustände

$$\Psi(\{\mathbf{r}_j, \mathbf{s}_j\}) = \sum_{k_1, k_2, \dots, k_N} \Psi_{k_1, k_2, \dots, k_N}^{SD} \langle \Psi_{k_1, k_2, \dots, k_N}^{SD} | \Psi \rangle, \quad (2.7)$$

können zur Konstruktion von Näherungslösungen verwendet werden. Wird nur eine einzige Slater-Determinante als Ansatz für die N -Elektronenfunktion verwendet, stellt sich die Frage, welche Einteilchenfunktionen die beste Näherung darstellen.

2.2.1 Hartree-Fock-Gleichungen

Der Einfachheit halber wird ein spinunabhängiger Hamiltonoperator mit dem äußeren Potential $v = v(\mathbf{r})$ betrachtet. Die Grundzustandsenergie kann als Funktional der N Ortsfunktionen $\varphi_k(\mathbf{r})$ in der Form

$$E_g = E[\{\varphi_k\}] = \langle \Psi^{SD} | H | \Psi^{SD} \rangle$$

geschrieben werden und soll nun unter der Nebenbedingung der Orthonormalität

$$\int \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_{k'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{kk'},$$

der Ortsfunktionen minimiert werden. Die Variationsaufgabe für den Grundzustand lautet damit

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_k^*(\mathbf{r})} \left[E[\{\varphi_l\}] - \sum_{ij} \lambda_{k;ij} \int \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_{k'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] = 0,$$

mit selbstadjungierten Lagrange-Parametern $\Lambda = (\lambda_{k_i k_j})$. Die Berechnung des Energiefunktionals ergibt für die kinetische Energie

$$E_T[\{\varphi_l\}] = \sum_j \int \varphi_{k_j}^*(\mathbf{r}_j) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 \right] \varphi_{k_j}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \quad (2.8)$$

und für das Funktional der potentiellen Energie

$$E_V[\{\varphi_l\}] = \sum_j \int \varphi_{k_j}^*(\mathbf{r}_j) v(\mathbf{r}_j) \varphi_{k_j}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j.$$

Für die Summe über die Coulomb-Abstoßung ergeben sich die sogenannten Coulomb- und Austauschintegrale

$$\left\langle \Psi^{SD} \left| \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \Psi^{SD} \right\rangle = E_H[\{\varphi_l\}] + E_x[\{\varphi_l\}],$$

mit dem Funktional der Hartree-Energie

$$E_H[\{\varphi_l\}] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \int \frac{\varphi_{k_i}^*(\mathbf{r}) \varphi_{k_j}^*(\mathbf{r}') \varphi_{k_j}(\mathbf{r}') \varphi_{k_i}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

und dem Funktional der Austauschenergie

$$E_x[\{\varphi_l\}] = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\varphi_{k_i}^*(\mathbf{r}) \varphi_{k_j}^*(\mathbf{r}') \varphi_{k_i}(\mathbf{r}') \varphi_{k_j}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.9)$$

Wobei σ_i die Spinrichtung für den besetzten Zustand $\varphi_i(\mathbf{r})$ kennzeichnet. Hier ist noch zu beachten, daß sich für $i = j$ die beiden Integrale von Hartree- und Austauschenergie zu Null addieren.

Unter Berücksichtigung, daß bei komplexer Variation die Einteilchenfunktionen $\varphi_l(\mathbf{r})$ und $\varphi_l^*(\mathbf{r})$ linear unabhängig sind, ergibt sich für Gleichung (2.2.1)

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right] \varphi_l(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \int \frac{|\varphi_{k_j}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \varphi_l(\mathbf{r}) \\ & - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \delta_{\sigma_l \sigma_j} \int \frac{\varphi_{k_j}^*(\mathbf{r}') \varphi_l(\mathbf{r}') \varphi_{k_j}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \\ & - \sum_j \lambda_{lk_j} \varphi_{k_j}(\mathbf{r}) = 0. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Diese läßt sich übersichtlicher gestalten, da die Matrix Λ selbstadjungiert ist und somit existiert eine orthonormale Basis aus Eigenvektoren zu den N Eigenwerten

$\{\varepsilon_k\}$, also eine unitäre Transformation $C = (c_{lk})$ mit $C\Lambda C^* = (\varepsilon_k \delta_{kl})$. Dann spannen die $\phi_k(\mathbf{r}) = \sum_l \varphi_l(\mathbf{r}) c_{lk}$ den gleichen Hilbert-Raum auf wie die $\varphi_l(\mathbf{r})$ und sind orthogonal und normiert. Damit läßt sich Gleichung (2.10) umformen zu

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_j \int \frac{|\phi_{k_j}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \phi_k(\mathbf{r}) \\ & - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_j \delta_{\sigma_k \sigma_j} \int \frac{\phi_{k_j}^*(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}') \phi_{k_j}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Zur weiteren Vereinfachung des Coulomb-Terms wird die Elektronendichte $n(\mathbf{r}) = \sum_j |\phi_{k_j}(\mathbf{r})|^2$ mit $\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ definiert und damit das elektrostatische oder Hartree-Potential

$$v_H[n](\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

eingeführt. Aus der Gleichung (2.11) ergibt sich somit die Hartree-Fock-Gleichung

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) \\ & - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_j \delta_{\sigma_k \sigma_j} \int \frac{\phi_{k_j}^*(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \phi_{k_j}(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Da das Hartree-Potential und der Austauschterm zu ihrer Berechnung bereits die Kenntnis der Lösungen $\phi_k(\mathbf{r})$ benötigen, können die Hartree-Fock-Gleichungen nicht auf direktem Wege gelöst werden. Mit Hilfe der Methode des selbstkonsistenten Feldes kann die Lösung iterativ bestimmt werden. In der Praxis bedeutet dieses, daß für einen beliebigen Startzustand $\Psi^{(0)}(\mathbf{r})$ das Hartree-Potential und der Austauschterm berechnet werden. Damit kann ein neuer Zustand $\Psi^{(1)}(\mathbf{r})$ bestimmt werden und das Verfahren kann bis zur Selbstkonsistenz iteriert werden.

Die selbstkonsistenten Lösungen der Hartree-Fock-Gleichungen liefern die N Einteilchenzustände ϕ_k zu den tiefsten nach dem Pauli-Prinzip besetzten Einteilchenniveaus ε_k , die den N -Elektronenzustand bestimmen. Werden die Hartree-Fock-Gleichungen mit $\phi_k^*(\mathbf{r})$ multipliziert, integriert und summiert über alle besetzten Zustände, ergibt sich durch Vergleich der Ausdrücke mit den Gleichungen (2.8) - (2.9)

$$E_T + E_V + 2E_H + 2E_x = \sum_k^{\text{besetzt}} \varepsilon_k.$$

Daraus läßt sich die Grundzustandsenergie berechnen

$$\begin{aligned} E_g &= \frac{1}{2} \sum_k^{\text{besetzt}} \varepsilon_k + \frac{1}{2} (E_T + E_V) \\ &= \frac{1}{2} \sum_k^{\text{besetzt}} \left[\varepsilon_k + \int \phi_k^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]. \end{aligned}$$

Die besetzten und unbesetzten Einteilchenniveaus ε_k haben keine direkte physikalische Bedeutung, bestimmen jedoch in der Hartree-Fock-Näherung die Grundzustandseigenschaften.

2.2.2 Lokale-Dichte-Näherung

Ein Elektronengas in einem konstanten Potential $v(\mathbf{r}) = v_0$ wird als ein homogenes Elektronengas bezeichnet, weil die Elektronendichte im Grundzustand ebenfalls eine Konstante ist. In diesem Fall können die Hartree-Fock-Gleichungen analytisch gelöst werden. Die Lösungen sind ebene Wellen und die Grundzustandsenergie pro Elektron ergibt sich zu

$$\varepsilon = \underbrace{\frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}}_{\text{kinetische Energie}} - \underbrace{\frac{3}{2} \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \left(\frac{3}{\pi} n\right)^{\frac{1}{3}}}_{\text{Austauschenergie}}, \quad (2.13)$$

wobei sich der Potentialterm mit dem Coulomb-Term kompensiert. Mit Hilfe dieser Gleichung haben L.H. Thomas und E. Fermi eine einfache Näherung der Austauschenergie für das inhomogene Elektronengas hergeleitet, die sogenannte Lokale-Dichte-Näherung.

Unter der Annahme, daß für die Austauschenergie

$$\varepsilon_x(n(\mathbf{r})) = -\frac{3}{2} \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \left(\frac{3}{\pi} n(\mathbf{r})\right)^{\frac{1}{3}}$$

eines Elektrons gilt, ergibt sich dann für die gesamte Austauschenergie E_x das Austauschfunktional der Elektronendichte

$$E_x[n] = \int \varepsilon_x(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Jetzt lautet die Funktionalableitung des Austauschterms entsprechend Gleichung (2.11)

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_x[n[\{\phi_i\}]]}{\delta \phi_k^*(\mathbf{r})} &= \int \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\mathbf{r}')} \underbrace{\frac{\delta n[\{\phi_i\}](\mathbf{r}')}{\delta \phi_k^*(\mathbf{r})}}_{\phi_k(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} d\mathbf{r}' \\ &= \underbrace{\frac{4}{3} \varepsilon_x(n(\mathbf{r}))}_{v_x[n](\mathbf{r})} \phi_k(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

mit dem Austauschpotential $v_x[n](\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{3}{\pi} n(\mathbf{r})\right)^{\frac{1}{3}}$. Ebenso wie die Hartree-Fock-Gleichungen kann die Lokale-Dichte-Näherung der Hartree-Fock-Gleichungen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - v(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) + v_x[n](\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}),$$

iterativ bis zur Selbstkonsistenz gelöst werden. Eine bessere Methode zur Berechnung des Grundzustandes des inhomogenen Elektronengases ergibt sich im Rahmen der im nächsten Abschnitt 2.3 behandelten Dichtefunktionaltheorie.

2.3 Dichtefunktionaltheorie

Wie in dem vorherigen Abschnitt [2.2] soll ein inhomogenes Elektronengas beschrieben werden. Der spinunabhängige Hamiltonoperator der N Elektronen, die sich in einem vorgegebenen äußeren Potential $v(\mathbf{r})$ bewegen, lautet in atomaren Einheiten³

$$H = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.14)$$

Die Elektronendichte ergibt sich aus der Ortsdarstellung durch Einteilchenoperatoren $n(\mathbf{r}) = \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ mit $\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ nach dem Abschnitt über den Fock-Raum in Kapitel [1.1.4] in der Form

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma}^{\pm \frac{1}{2}} \int \hat{\Psi}_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \sum_{\sigma}^{\pm \frac{1}{2}} \hat{\Psi}_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}) \hat{\Psi}_{\sigma}(\mathbf{r}),$$

wobei $\hat{\Psi}_{\sigma}^{+}$ und $\hat{\Psi}_{\sigma}$ den Erzeugungs- und den Vernichtungsoperator bezeichnen.

Bei der über die Hartree-Fock-Näherung berechneten Grundzustandsenergie entsteht ein Fehler, weil die Zustände aus nur einer Slater-Determinante gebildet werden. Wird die exakte Grundzustandsenergie des Hamiltonoperators H von Gleichung (2.14) des inhomogenen Elektronengases mit E_g^{exakt} und die Grundzustandsenergie, wie sie sich aus der exakten Lösung der Hartree-Fock-Gleichung ergibt, mit E_g^{HF} bezeichnet, so gilt

$$E_g^{exakt} = E_g^{HF} + E_c, \quad (2.15)$$

wobei E_c die sogenannte *Korrelationsenergie* ist. Die auf der Hartree-Fock-Näherung beruhende Methode der Lokalen-Dichte-Näherung nach Abschnitt [2.2.2] liefert wegen der Vernachlässigung der Korrelationsenergie bei der Anwendung auf Mehrelektronenatome keine befriedigende Ergebnisse. Eine entscheidende Verbesserung der Beschreibung des inhomogenen Elektronengases mit Dichtefunktionalen gelang durch das Hohenberg-Kohn-Theorem [HK64] und die Kohn-Sham-Gleichungen [KS65], wodurch sich die Grundzustandsenergie ohne Näherungsannahmen für die kinetische Energie und unter Berücksichtigung der Korrelationsenergie berechnen läßt.

³Die Länge wird in Einheiten des Bohrschen Wasserstoffradius $a_B = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_e} \approx 0.529177 \text{ \AA}$ und die Energie in Hartree $H a = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_B} \approx 27.2114 eV$ gemessen.

2.3.1 Hohenberg-Kohn-Theorem

Als Grundlage der Dichtefunktionaltheorie dient das Hohenberg-Kohn-Theorem, nach dem die Grundzustandsenergie des inhomogenen Elektronengases ein Funktional der Elektronendichte ist. Insbesondere können beide Größen aus einem Variationsverfahren bestimmt werden.

Die Zustände und Operatoren im Hilbert-Raum werden, wie in Kapitel 1.1.4 erläutert, durch Feldoperatoren im Fock-Raum dargestellt. Mit dem Vernichtungsoperator $\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r})$ und dem Erzeugungsoperator $\hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r})$ ist der Teilchenzahloperator durch

$$\hat{N} = \int \hat{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

gegeben, wobei $\hat{n}(\mathbf{r}) = \hat{n}_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) + \hat{n}_{\frac{1}{2}}(\mathbf{r})$ der Dichteoperator aller Elektronen und

$$\hat{n}_\sigma(\mathbf{r}) = \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r})$$

der Operator der Dichte der Elektronen mit Spinrichtung σ ist. Der Hamiltonoperator \hat{H} wird zerlegt in den Teil der kinetischen Energie \hat{T} , der potentiellen Energie \hat{V} und die Elektron-Elektron-Energie \hat{V}_{ee}

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \underbrace{\sum_{\sigma}^{\pm\frac{1}{2}} \int \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{\hat{T}} \\ &+ \underbrace{\sum_{\sigma}^{\pm\frac{1}{2}} \int \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{\hat{V}} \\ &+ \underbrace{\sum_{\sigma\sigma'}^{\pm\frac{1}{2}} \int \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} (\mathbf{r}) \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}_{\hat{V}_{ee}}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Sei g der Grundzustand des Hamiltonoperators (2.14), dann berechnet sich die Grundzustandsenergie E_g zu

$$E_g = \langle g | \hat{H} | g \rangle = \langle g | \hat{T} | g \rangle + \int n_g(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle g | \hat{V}_{ee} | g \rangle, \quad (2.17)$$

wobei für die Grundzustandselektronendichte gilt

$$n_g(\mathbf{r}) = \langle g | \hat{n}(\mathbf{r}) | g \rangle. \quad (2.18)$$

Theorem 2.1 (Hohenberg-Kohn I). *Bei nichtentartetem Grundzustand g ist die Grundzustandsenergie E_g des inhomogenen Elektronengases ein Funktional der Grundzustandselektronendichte: $E_g = E[n_g]$.*

Beweis. Nach Gleichung (2.18) kann die Grundzustandselektronendichte als ein Funktional des Einteilchenpotentials $v(\mathbf{r})$ aufgefasst werden: $n_g = n_g[v](\mathbf{r})$. Es muß nun gezeigt werden, daß umgekehrt auch das Potential v ein Funktional der Elektronendichte ist: $v = v[n_g](\mathbf{r})$. Sei nun $\mathcal{V} := \{v \in L^p | H(v) \text{ hat einen Grundzustand}\}$ die Menge der zulässigen Potentiale. Dann verbleibt zu zeigen, daß unter der **Voraussetzung**:⁴

$$\text{Sei } v - v' \neq \text{const}, v, v' \in \mathcal{V}$$

die **Behauptung**:

$$\text{Dann gilt: } n_g[v] \neq n_g[v']$$

folgt. Seien $\hat{H}, \hat{H}', g \neq g', E_g, E'_g$ die zugeordneten Hamiltonoperatoren, Grundzustände und Grundzustandsenergien, also mit

$$E'_g = \langle g' | \hat{H}' | g' \rangle \quad \text{und} \quad E_g = \langle g | \hat{H} | g \rangle.$$

Es gilt nach dem Variationsprinzip von Ritz mit Hilfe von Gleichung (2.17) die Ungleichungen

$$\begin{aligned} E'_g &< \langle g | \hat{H} - \hat{V} + \hat{V}' | g \rangle = E_g + \langle g | \int (v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})) \hat{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} | g \rangle \\ &= E_g + \int (v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})) n_g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \\ E_g &< E'_g + \int (v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})) n'_g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

Durch Addition dieser Ungleichungen ergibt sich die Ungleichung

$$0 < \int ((v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})) (n_g(\mathbf{r}) - n'_g(\mathbf{r}))) d\mathbf{r},$$

womit die Behauptung folgt. \square

Theorem 2.2 (Hohenberg-Kohn II). *Bei nichtentartetem Grundzustand g nimmt das Energiefunktional $E[n]$ bei Variation von $n(\mathbf{r})$ sein Minimum an der Grundzustandselektronendichte $n_g(\mathbf{r}) = \langle g | \hat{n}(\mathbf{r}) | g \rangle$ an.*

Beweis. Zum Beweis wird die Variation auf die Menge $\mathcal{A} = \{n_g \mid n_g \text{ ergibt sich als Grundzustandselektronendichte eines Potentials } v\}$ der zulässigen oder auch sogenannten *v-darstellbaren* Elektronendichten eingeschränkt⁵.

Unter der Annahme, daß das Energiefunktional $E[n]$ sein Minimum an einer anderen Elektronendichte $n_a(\mathbf{r}) = \langle a | \hat{n}(\mathbf{r}) | a \rangle$ annimmt, ergibt sich die Ungleichung

$$E_g \geq E[n_a] = \langle a | \hat{H} | a \rangle.$$

⁴ $v(\mathbf{r})$ und $v'(\mathbf{r})$ werden als gleich betrachtet, wenn sie sich nur in einer Konstanten unterscheiden, denn sonst würde $g = g'$ und $n_g(\mathbf{r}) = n_{g'}(\mathbf{r})$ gelten.

⁵Es existieren auch allgemeinere Beweise für das Hohenberg-Kohn Theorem [PW94, DG90, Lev79].

Andererseits gilt nach dem Variationsprinzip von Ritz auch die Ungleichung

$$\langle a|\hat{H}|a\rangle \geq \langle g|\hat{H}|g\rangle = E_g$$

und somit folgt mit $\langle a|\hat{H}|a\rangle = \langle g|\hat{H}|g\rangle$ ein Widerspruch zur Voraussetzung. \square

Das Theorem 2.1 beweist die Existenz eines Dichtefunktional für die Grundzustandsenergie des inhomogenen Elektronengases. Wenn das Energiefunktional bekannt ist, sichert das Theorem 2.2, daß es möglich ist die Grundzustandsenergie und die Grundzustandselektronendichte aus einem Variationsverfahren zu bestimmen. Insbesondere ergibt sich mit Gleichung (2.17), daß ein Dichtefunktional

$$E_g = E[n] = \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})dr + F[n]$$

mit dem vom äußeren Potential $v(\mathbf{r})$ unabhängigen Dichtefunktional

$$F[n] = \langle g|\hat{T} + \hat{V}_{ee}|g\rangle \quad (2.19)$$

derart existiert, daß sich die Grundzustandsenergie E_g des inhomogenen Elektronengases aus dem Minimum des Funktionals

$$E[n] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})dr + F[n] \quad (2.20)$$

bei Variation der Elektronendichte ergibt, und daß das Minimum bei der Grundzustandselektronendichte von \hat{H} angenommen wird. Es genügt $F[n]$ nach Gleichung (2.19) zu bestimmen. Insbesondere ist $F[n]$ ein universelles Potential, denn es hängt nicht vom äußeren Potential, also nicht vom speziellen physikalischen System noch von der gewählten Näherung ab.

2.3.2 Kohn-Sham-Gleichungen

Zur Herleitung des universellen Funktionals $F[n]$ nach Gleichung (2.19) wird $F[n]$ zerlegt in das Funktional der kinetischen Energie N wechselwirkungsfreier Elektronen $T_s[n]$, in die Hartree-Energie $E_H[n]$ und das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}[n]$. Wird dies in Gleichung (2.20) eingesetzt, ist $E_{xc}[n]$ durch die übrigen 4 Terme bestimmt. Um die kinetische Energie $T_s[n]$ zu berechnen, wird das Minimum von $E[n]$ unter der Nebenbedingung für die Teilchenzahl

$$N = \int n(\mathbf{r}')dr'$$

aus der Variationsableitung

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left[E[n] - \mu \int n(\mathbf{r}')dr' \right] = 0$$

bestimmt, wobei μ ein Lagrange-Parameter ist. Mit den Abkürzungen für das Hartree-Potential $v_H[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$ und das Austausch-Korrelations-Potential $v_{xc}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$ ergibt sich

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \underbrace{v(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r})}_{U[n](\mathbf{r})} - \mu = 0. \quad (2.21)$$

Sei die Elektronendichte bekannt, dann ist $U[n](\mathbf{r}) = U(\mathbf{r})$ ein Einteilchenpotential. Damit beschreibt

$$\tilde{H} = \sum_j^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_j^2 + U(\mathbf{r}_j) \right]$$

N wechselwirkungsfreie Elektronen, die sich in einem gegebenen Eielektronenpotential $U(\mathbf{r})$ befinden. Mit einem Produktansatz $\Psi = \prod_j \psi_j(\mathbf{r}_j)$ lässt sich die Eigenwertgleichung $\tilde{H}\Psi = \tilde{E}\Psi$ separieren und somit die Eielektroneneigenwertgleichung

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

unter der Nebenbedingung $\int \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) dr = 1$ lösen. Werden N Eielektronenzustände ψ_j mit den tiefsten Eielektronenenergieniveaus ε_j nach dem Pauli-Prinzip mit Elektronen besetzt, berechnet sich die Grundzustandsenergie zu $\tilde{E}_g = \sum_j^{\text{besetzt}} \varepsilon_j$ und die Grundzustandselektronendichte zu

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_j^{\text{besetzt}} |\psi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (2.23)$$

Auf das durch \hat{H} ⁶ beschriebene System N wechselwirkungsfreier Elektronen lässt sich ebenfalls das Hohenberg-Kohn-Theorem anwenden. Somit ist $T_s[n]$ durch das Grundzustandsenergiefunktional

$$\tilde{E}[\tilde{n}] = T_s[n] + \int U(\mathbf{r}) \tilde{n}(\mathbf{r}) dr$$

definiert, dessen Variationsableitung mit der Nebenbedingung konstanter Elektronenzahl auf die Gleichung

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} + U(\mathbf{r}) - \mu = 0 \quad (2.24)$$

führt. Aus dem Vergleich der Gleichungen (2.21) und (2.24) folgt mit dem Hohenberg-Kohn-Theorem die Gleichheit der Grundzustandselektronendichte $\tilde{n}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$ und somit gilt

$$\tilde{E}[\tilde{n}] = T_s[n] + \int \underbrace{(v(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r}))}_{U(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}) dr = \sum_j^{\text{besetzt}} \varepsilon_j.$$

⁶ \hat{H} ist der durch Feldoperatoren im Fockraum dargestellte Hamiltonoperator \tilde{H} .

Mit dem durch die rechte Gleichung bestimmten Ausdruck für $T_s[n]$ ergibt sich für das Grundzustandsenergiefunktional

$$\begin{aligned} E[n] &= T_s[n] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}_{E_H[n]} + E_{xc}[n] \\ &= \sum_j^{\text{besetzt}} \varepsilon_j - E_H[n] - \int v_{xc}[n](\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n], \end{aligned} \quad (2.25)$$

welches durch die ε_j , $\psi_j(\mathbf{r})$ und somit $n(\mathbf{r}) = \sum_j^{\text{besetzt}} |\psi_j|^2$ aus Gleichung (2.22), der sogenannten Kohn-Sham-Gleichung

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r}) \right) \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}), \quad (2.26)$$

mit dem Verfahren des selbstkonsistenten Feldes berechnet werden kann.

Es ist auch möglich das Minimum der Grundzustandsenergie aufzusuchen, ohne dazu die Kohn-Sham-Gleichung (2.26) lösen zu müssen. Multiplikation von links der Kohn-Sham-Gleichung mit $\psi_j^*(\mathbf{r})$, Integration und Summation über die tiefsten besetzten Eigenwerte ε_j ergibt

$$\sum_j^{\text{besetzt}} \varepsilon_j = \sum_j^{\text{besetzt}} \int \psi_j^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 \right] \psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int U(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$

Mit dem hieraus folgenden Ausdruck für die kinetische Energie $T_s[n]$ lautet das Energiefunktional

$$E[n] = \underbrace{-\frac{1}{2} \int \psi_j^*(\mathbf{r})\nabla^2 \psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r}}_{T[\{\psi_i^*\}]} + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_H[n] + E_{xc}[n] = E[\{\psi_i^*\}].$$

Da die $\psi_j(\mathbf{r})$ Lösungen der Kohn-Sham-Gleichungen sind, kann mit der Beziehung $n(\mathbf{r}) = \sum_j^{\text{besetzt}} |\psi_j|^2$ die Grundzustandsenergie auch als Funktional $E[\{\psi_j^*\}]$ der Einteilchenfunktionen aufgefaßt werden.

Wird das Energiefunktional $E[\{\psi_j^*\}]$ unter der Nebenbedingung $\int \psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_k(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' = \delta_{jk}$ minimiert, ergibt sich bei Variation der $\psi_i^*(\mathbf{r})$, mit den Lagrange-Parametern $\Lambda = (\lambda_{jk})$, aus

$$\frac{\delta}{\delta\psi_i^*(\mathbf{r})} \left[E[\{\psi_j^*\}] - \sum_{jk}^{\text{besetzt}} \lambda_{jk} \int \psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_k(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \right] = 0, \quad (2.27)$$

wiederum die Kohn-Sham-Gleichung (2.26).

Beweis. Analog zur Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen in Abschnitt 2.2.1, kann die Matrix Λ selbstadjungiert angesetzt werden. Damit gibt es wiederum eine unitäre Transformation C mit $C\Lambda C^* = (\varepsilon_j \delta_{jk})$, so daß $\Lambda = \varepsilon_j \delta_{jk}$ gewählt werden kann, was wiederum einer unitären Transformation der $\psi_j(\mathbf{r})$ entspricht. Damit ergibt sich für die Variationsableitung des Funktionals der kinetischen Energie

$$\frac{\delta T[\{\Psi_j^*\}]}{\delta \Psi_i^*(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

und für $E^{pot}[n] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})dr + E_H[n] + E_{xc}[n]$ mit der Kettenregel

$$\begin{aligned} \frac{\delta E^{pot}[n]}{\delta \Psi_i^*(\mathbf{r})} &= \int \frac{\delta E^{pot}[n]}{\delta n(\mathbf{r}')} \frac{n[\{\Psi_j^*\}](\mathbf{r}')}{\delta \Psi_i^*(\mathbf{r}')} dr' \\ &= \int U(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dr' \\ &= U(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.29)$$

wobei $n[\{\Psi_j^*\}](\mathbf{r}') = \sum_j^{\text{besetzt}} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2$. Mit $\frac{\delta}{\delta \Psi_i^*(\mathbf{r})} \int \Psi_i^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') dr' = \psi_i(\mathbf{r})$ ergibt sich also aus der Variationsaufgabe (2.27) die Kohn-Sham-Gleichung (2.26). \square

2.3.3 Austausch-Korrelations-Funktional

Das Hohenberg-Kohn-Theorem liefert keine Hinweise auf die exakte Form des Dichtefunktionals und so ist es erforderlich für den noch unbekanntem Teil des universellen Funktionals $F[n]$, das Austausch-Korrelationsfunktional $E_{xc}[n]$, Näherungen zu suchen.

Lokale-Dichte-Näherung

Die Hartree-Fock-Gleichungen lassen sich für das homogene Elektronengas exakt lösen und die Austauschenergie ergibt sich wie in Abschnitt [2.2.2] in atomaren Einheiten in der Form

$$\varepsilon_x(n) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{r_s}, \quad (2.30)$$

wobei die Elektronendichte n durch den *Wigner-Seitz-Radius*

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{bzw.} \quad n = \left(\frac{4\pi}{3} r_s^3\right)^{-1}$$

ausgedrückt wird. Für die Austausch-Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases gilt

$$\varepsilon_{xc}(n) = \varepsilon_x(n) + \varepsilon_c n,$$

wobei ε_c die Korrelationsenergie pro Elektron bezeichnet. Diese wird durch die Ergebnisse von Monte-Carlo-Rechnungen nach Ceperley und Adler [CA80] und parametrisiert nach Perdew und Zunger [PZ81] wie folgt genähert

$$\varepsilon_c = \begin{cases} -0.1423(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s)^{-1} & \text{für } r_s \geq 1; \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln r_s & \text{für } r_s < 1. \end{cases}$$

Damit lautet analog zu Abschnitt [2.2.2] die Austausch-Korrelations-Energie des inhomogenen Elektronengases in Lokaler-Dichte-Näherung

$$E_{xc}^{LDN}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.31)$$

und das Austausch-Korrelations-Potential

$$v_{xc}^{LDN}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDN}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) + \left(\frac{d\varepsilon_{xc}(n)}{dn} \right)_{n=n(\mathbf{r})} n(\mathbf{r}). \quad (2.32)$$

Gradientenkorrektur

Die Lokale-Dichte-Näherung hängt nach Gleichung (2.31) nur von der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$, nicht aber vom Gradienten $\nabla n(\mathbf{r})$ ab. Es kann jedoch eine *Gradientenkorrektur* berechnet werden.

Der Fock-Operator der Coulomb-Wechselwirkung ist nach Gleichung (2.16) in Abschnitt [2.3.1] mit dem Erzeugungsoperator $\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r})$ und dem Vernichtungsoperator $\hat{\psi}_\sigma^*(\mathbf{r})$ durch

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{\sigma\sigma'}^{\pm\frac{1}{2}} \int \hat{\psi}_{\sigma'}^*(\mathbf{r}')\hat{\psi}_\sigma^*(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}(\mathbf{r})\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r})\hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$

gegeben. Dieser läßt sich mit Hilfe der Antivertauschungsrelationen (1.17) der Feldoperatoren $\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r})$ und $\hat{\psi}_\sigma^*(\mathbf{r})$ in der Form

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\hat{n}(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\hat{n}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.33)$$

schreiben, mit dem Operator der Elektronendichte $\hat{n} = \sum_\sigma^{\pm\frac{1}{2}} \hat{\psi}_\sigma^*(\mathbf{r})\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r})$ nach Gleichung (1.18). Sei g nun ein nicht entarteter Grundzustand des Hamiltonoperators $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee}$ im Fock-Raum, dann läßt sich nach Gleichung (2.19) und (2.20) das Austausch-Korrelationsfunktional in der Form

$$E_{xc}[n] = \langle g|\hat{V}_{ee}|g\rangle - E_H[n]$$

schreiben. Durch einsetzen von \hat{V}_{ee} nach Gleichung (2.33) ergibt sich für das Austausch-Korrelations-Funktional

$$E_{xc}[n] = \int G[n](\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad G[n](\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n_{xc}[n](\mathbf{r},\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}', \quad (2.34)$$

mit

$$n(\mathbf{r})n_{xc}[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle g | (\hat{n}(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r})\mathbf{1})(\hat{n}(\mathbf{r}') - n(\mathbf{r}')\mathbf{1}) - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')n(\mathbf{r})\mathbf{1} | g \rangle, \quad (2.35)$$

wobei $n_{xc}[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ die *Austausch-Korrelations-Lochdichte* bezeichnet. Da das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}[n]$ ein ununiverselles Funktional ist, also unabhängig vom äußeren Potential $v(\mathbf{r})$, muß $G[n](\mathbf{r})$ invariant gegenüber der orthogonalen Gruppe O_3 des dreidimensionalen Ortsraumes sein. Damit kann nach Hohenberg und Kohn [HK64] angenommen werden, daß die Reihe

$$G[n](\mathbf{r}) = G^{(0)}(n(\mathbf{r})) + G^{(1)}(n(\mathbf{r}))|\nabla n|^2 + G^{(2)}(n(\mathbf{r}))\nabla^2 n + \dots$$

existiert und rasch konvergiert. Wird nun entsprechend der Lokale-Dichte-Näherung (2.31) $G^{(0)}(n(\mathbf{r})) = n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ gesetzt und der Term der zweiten Ableitung $\nabla^2 n$ und die Terme aller höheren Ableitungen vernachlässigt, kann das Austausch-Korrelations-Funktional der Gradientennäherung in der Form

$$E_{xc}[n] = E_{xc}^{LDN}[n] + \int f(n(\mathbf{r})) \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})} dr$$

geschrieben werden [DG90]. Nun kann analog zu $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$ der Korrekturterm $f(n(\mathbf{r})) = f_x(n(\mathbf{r})) + f_c(n(\mathbf{r}))$ genähert bestimmt werden.

Paarkorrelationsfunktion

Um die Güte der Lokale-Dichte-Näherung (2.31) besser beurteilen zu können, soll zunächst ein kurzer Überblick über einige Eigenschaften der Austauschkorrelations-Lochdichte und der durch

$$n_{xc}[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r}') (p[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1) \quad (2.36)$$

definierten *Paarkorrelationsfunktion* $p[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ gegeben werden.

- *Summenregel*

Mit Hilfe von $\hat{N} = \int \hat{n}(\mathbf{r}) dr$, $\langle g | \hat{N} | g \rangle = N$ und Integration über r' von Gleichung (2.35) kann die *Summenregel*

$$\int n_{xc}[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}') dr' = -1 \quad (2.37)$$

für die Austausch-Korrelations-Lochdichte⁷ und damit entsprechend für die Paarkorrelationsfunktion

$$\int n(\mathbf{r}') (p[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1) dr' = -1 \quad (2.38)$$

hergeleitet werden.

⁷Es können auch die Austausch- und die Korrelations-Lochdichte getrennt betrachtet werden. Nach Gunnarsson und Lundqvist [GL76] sowie Perdew [Per85a, Per85b] gilt dann $n_x[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}') \leq 0$, $\int n_x[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}') dr' = -1$ und $\int n_c[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}') dr' = 0$. Da die Austausch-Lochdichte stets negativ ist und genau ein Elektron enthält, beschreibt die Austausch-Korrelations-Lochdichte die Verdrängung anderer Elektronen aus der Umgebung eines Aufpunktelektrons am Ort \mathbf{r} um ein Elektron.

- *Asymptotik*

Da die Summenregel für beliebige \mathbf{r} gilt, ergibt sich eine weitere Eigenschaft der Austauschkorrelationslochdichte

$$n_{xc}[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow 0 \quad \text{für } |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$$

und damit aus Gleichung (2.34) und der Summenregel

$$\int \frac{n_{xc}[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \rightarrow -\frac{1}{\mathbf{r}} \quad \text{für } |\mathbf{r}| \rightarrow \infty. \quad (2.39)$$

- *Symmetrie*

Aufgrund der Antivertauschungsrelationen (1.17) folgt $\hat{n}(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}') = \hat{n}(\mathbf{r}')\hat{n}(\mathbf{r})$ und damit nach Gleichung (2.35) die Symmetriebedingung

$$p[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}') = p[n](\mathbf{r}', \mathbf{r})$$

für die Paarkorrelationsfunktion.

Es soll nun betrachtet werden, inwiefern diese drei Eigenschaften im Rahmen der Lokale-Dichte-Näherung erfüllt werden können. Durch Gleichsetzen des exakten Ausdrucks des Austausch-Korrelations-Funktional (2.34) mit dem Ausdruck in der Lokale-Dichte-Näherung (2.31), ergibt sich die Bedingung

$$\frac{1}{2} \int \frac{n_{xc}^{LDN}[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (2.40)$$

für die Austausch-Korrelations-Lochdichte in der Lokale-Dichte-Näherung $n_{xc}^{LDN}[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Hieraus kann abgeleitet werden, daß die Eigenschaft der Asymptotik (2.39) von $n_{xc}^{LDN}[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ nicht erfüllt wird. Also werden die Atome vor allem im Außenbereich fehlerhaft beschrieben und damit insbesondere die Bindungsenergien von Molekülen. Grundlage der Lokale-Dichte-Näherung ist ein homogenes Elektronengas, also mit konstanter Elektronendichte, daher ergibt sich nach Gleichung (2.36) der Zusammenhang mit der Paarkorrelationsfunktion zu

$$n_{xc}^{LDN}[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r}) (g^{LDN}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, n(\mathbf{r})) - 1) \quad (2.41)$$

und daraus folgt, daß die Symmetriebedingung im allgemeinen nicht erfüllt ist. Weiterhin kann die Paarkorrelationsfunktion g^{LDN} so bestimmt werden, daß die Summenregel (2.37) und die Gleichung (2.40) erfüllt sind, wobei gezeigt werden kann, daß es ausreicht, die Austausch-Korrelations-Lochdichte bezüglich $\mathbf{s} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ nach Kugelfunktionen zu entwickeln und die Summenregel einzuhalten.

Wird der Zusammenhang der Austausch-Korrelations-Lochdichte und der Paarkorrelationsfunktion g^{LDN} statt mit Gleichung (2.41) in der Form

$$n_{xc}^{WD}[n](\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r}') (g^{LDN}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \tilde{n}(\mathbf{r})) - 1)$$

angesetzt, muß die Funktion $\tilde{n}(\mathbf{r})$ so bestimmt werden, daß die Summenregel nach Gleichung (2.37) und (2.38) für alle \mathbf{r} erfüllt ist. Diese sogenannte *Gewichtete-Dichte-Näherung* erfüllt auch nicht die Symmetriebedingung, jedoch hängt die Austausch-Korrelations-Lochdichte $n_{xc}^{WD}[n]$ auch von $n(\mathbf{r}')$ ab, so daß örtliche Dichteschwankungen besser beschrieben werden.

Es gibt einige weitere Methoden, die zum Beispiel auch die Asymptotik richtig berücksichtigen, wie die sogenannte *verallgemeinerte Gradientenentwicklung* [DG90, Bec92, Per86]. In der Anwendung hat sich gezeigt, daß die Lokale-Dichte-Näherung gebundene Atome ausreichend gut beschreibt. Sollen magnetische Systeme beschrieben oder Bindungsenergien von gebundenen Atomen bestimmt werden, ergeben sich wesentliche Fehler, so daß dann die Gradientenkorrektur benutzt werden sollte ⁸.

2.3.4 Näherung der unveränderlichen Ionen

Zur Anwendung der Dichtefunktionaltheorie auf gebundene Atome muß die Kohn-Sham-Gleichung (2.26) gelöst werden. Die chemische Bindung wird nahezu nur von den äußeren Valenzelektronen bestimmt, und die Elektronen in den abgeschlossenen, inneren Schalen haben beim freien Atom und beim gebundenen Atom fast identische Kohn-Sham-Zustände und Energien, denn die inneren Elektronenschalen überlappen sich mit denen der gebundenen Nachbaratome so gut wie nicht und besitzen somit insbesondere eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung. Die Näherung der unveränderlichen Ionen nutzt dies zur Reduzierung der Freiheitsgrade und somit des numerischen Aufwands aus. Werden die N Elektronen eines Atoms in N_R Rumpfelektronen und N_V Valenzelektronen unterteilt, und der Atomkern der Ladung Z zusammen mit den N_R Rumpfelektronen in abgeschlossenen Schalen als ein unveränderliches Ion mit kugelsymmetrischer Verteilung der Ladung $Z - N_R$ betrachtet, ist es unter der Annahme, daß sich die Ladungsdichten der Rumpfelektronen im gebundenen Zustand nicht überlappen, möglich, ein N -Elektronenatom genähert als ein System aus einem starren Ion und N_V Valenzelektronen zu behandeln.

Zunächst wird ein Atom mit N Elektronen betrachtet. Die N Eigenfunktionen ψ_i^{AE} der tiefsten Kohn-Sham-Niveaus ϵ_i^{AE} , die Lösung der Kohn-Sham-Gleichung der All-Elektronenrechnung bilden eine orthonormale Basis des Hilbert-Raumes \mathcal{H} der Einteilchen-Kohn-Sham-Zustände. Zur Herleitung des Ionenpotentials $\Phi^{Ion}(\mathbf{r})$, in dem sich die Valenzelektronen eines Atoms bewegen, werden die Eigenfunktionen in Rump fzustände ϕ_i^R mit entsprechendem Hilbert-Raum \mathcal{H}^R und Valenzzustände ψ_j mit entsprechendem Hilbert-Raum \mathcal{H}^V unterteilt und es gilt

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^R \oplus \mathcal{H}^V.$$

⁸Hier sollte dann die verallgemeinerten Gradientenentwicklung verwendet werden, denn die Gradientenkorrektur erfüllt im allgemeinen nicht die Summenregel [PCV⁺92].

Entsprechend zerlegt sich die Elektronendichte der All-Elektronenrechnung

$$n^{AE}(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\Psi_i^{AE}(\mathbf{r})|^2 = \underbrace{\sum_i^{N_R} |\phi_i^R(\mathbf{r})|^2}_{n_R(\mathbf{r})} + \underbrace{\sum_j^{N_V} |\psi_j(\mathbf{r})|^2}_{n_V(\mathbf{r})}$$

in die der Rumpfelektronen und der Valenzelektronen. Da das Hartree-Potential linear in der Elektronendichte ist, kann die Kohn-Sham-Gleichung der All-Elektronenrechnung in der Form

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{|\mathbf{r}|} + v_H[n_R](\mathbf{r}) + v_H[n_V](\mathbf{r}) + v_{xc}[n_V](\mathbf{r}) \right] \\ & \underbrace{\hspace{10em}}_{\Phi^{Ion}(\mathbf{r})} \\ & + \underbrace{v_{xc}[n_R + n_V](\mathbf{r}) - v_{xc}[n_V](\mathbf{r})}_{\Delta v_{xc}[n_R, n_V](\mathbf{r})} \Psi_i^{AE} = \epsilon_i^{AE} \Psi_i^{AE} \end{aligned}$$

geschrieben werden. Ändert sich die Rumpfladungsdichte $n_R(\mathbf{r})$ in anderer chemischer Umgebung des Atoms nicht, bleibt auch das Ionenpotential $\Phi^{Ion}(\mathbf{r})$ unverändert. Dies gilt nicht für den Austausch-Korrelationsterm $\Delta v_{xc}[n_R, n_V](\mathbf{r})$, denn das Austausch-Korrelations-Potential v_{xc} ist nicht linear. Wird dieser, mit n_V als atomare Valenzdichte gesetzt, zum Ionenpotential hinzugefügt

$$\tilde{\Phi}^{Ion}(\mathbf{r}) = \Phi^{Ion}(\mathbf{r}) + \Delta v_{xc}[n_R, n_V](\mathbf{r}), \quad (2.42)$$

ergibt sich die *nichtlineare Rumpfkorrektur*. Unter der Annahme, daß sich der Austausch-Korrelationsterm $\Delta v_{xc}[n_R, n_V](\mathbf{r})$ in unterschiedlicher chemischer Umgebung nur „wenig“ ändert, wird dieser somit näherungsweise berücksichtigt.

Im Falle von M Atomen liefert die Lösung der Kohn-Sham-Gleichung der Valenzzustände aller Atome

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \underbrace{\sum_I \Phi_I^{Ion}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)}_{v(\mathbf{r})} + v_H[n_V](\mathbf{r}) + v_{xc}[n_V](\mathbf{r}) \right] \Psi_j = \epsilon_j \Psi_j \quad (2.43)$$

eine Näherung an die Valenzzustände der All-Elektronenrechnung.

Entsprechend soll die Grundzustandsenergie nur mit den Valenzzuständen berechnet werden. Die Grundzustandsenergie der All-Elektronenrechnung lautet einschließlich der Kern-Kern-Energie

$$\begin{aligned} E[n^{AE}] = & T[n^{AE}] + \int v^{AE}(\mathbf{r}) n^{AE}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_H[n^{AE}] + E_{xc}[n^{AE}] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \end{aligned} \quad (2.44)$$

mit $v^{AE}(\mathbf{r}) = -\sum_I^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|}$.

Die zu den Lösungen von (2.43) entsprechende Grundzustandsenergie der Valenzelektronen ergibt sich zu

$$E[n_V] = T[n_V] + \int v(\mathbf{r})n_V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_H[n_V] + E_{xc}[n_V] + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I^V Z_J^V}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (2.45)$$

mit $Z_I^V = Z_I - N_I^R$. Für die Energie der Rumpfelektronen des Ions I wird

$$E_I^R = T[n_I^R] - \int \frac{Z_I n_I^R(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} d\mathbf{r} + E_H[n_I^R] + E_{xc}[n_I^R] \quad (2.46)$$

gesetzt, wobei $n^{AE}(\mathbf{r}) = \sum_i^M n_i^R(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) + n_V(\mathbf{r})$ gilt.

Die Grundzustandsenergie der All-Elektronenrechnung (2.44) kann in einen Anteil der Valenzelektronen (2.45), den der Rumpfelektronen (2.46) und einen Austausch-Korrelationsterm ΔE_{xc} aufgespalten werden. Unter den Voraussetzungen, daß sich die Rumpfladungsdichten nicht überlappen und sich die Kohn-Sham-Zustände der Rumpfelektronen von denen der freien Atome nicht unterscheiden, gilt [Sch99]

$$E[n^{AE}] = E[n_V] + \sum_I^M E_I^R + E_{xc} \left[\underbrace{\sum_I^M n_i^R + n_V}_{\Delta E_{xc}} \right] - E_{xc} \left[\sum_I^M n_I^R \right] - E_{xc}[n_V].$$

Wird angenommen, daß der Austausch-Korrelationsterm nur „wenig“ von der chemischen Umgebung abhängt, kann dieser entweder durch die nichtlineare Rumpfkorrektur (2.42) berücksichtigt werden oder als eine von den Kernkoordinaten und den Valenzzuständen unabhängige Konstante betrachtet, durch geeignete Wahl der Energieskala, zu Null gesetzt werden.

2.3.5 Pseudopotentiale

Wird ein isoliertes Atom in der Näherung der unveränderlichen Ionen [2.3.4] betrachtet, hängt die Grundzustandsenergie der Valenzelektronen

$$E[n] = \sum_j \varepsilon_j - \frac{1}{2} \int v_H[n](\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \int v_{xc}[n](\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n] \quad (2.47)$$

nicht explizit von dem effektiven Potential, dem Ionenpotential $\Phi^{Ion}(\mathbf{r})$ ab, sondern implizit über die Energien ε_j und die Dichte $n(\mathbf{r})$. Die Grundzustandsenergie der

Valenzelektronen ändert sich also nicht, wenn das Ionenpotential so verändert wird, daß die ε_j und die Dichte $n(\mathbf{r})$ der Valenzelektronen erhalten bleiben. Somit kann durch Abänderung des Ionenpotentials unter den genannten Voraussetzungen der numerische Aufwand reduziert werden.

Zur Herleitung solcher abgeänderten Ionenpotentiale, sogenannte *Pseudopotentiale*, wird analog zu Abschnitt [2.3.4] der Hilbert-Raum der Einteilchen-Kohn-Sham-Zustände in

$$\mathcal{H} = \underbrace{\mathcal{H}^R}_{H\phi_i^R = \varepsilon_i^R \phi_i^R} \oplus \underbrace{\mathcal{H}^V}_{H\psi_j^V = \varepsilon_j^V \psi_j^V} \quad \text{und insbesondere } \langle \psi_j^V | \phi_i^R \rangle = 0$$

unterteilt, wobei die Eigenzustände, die Lösung der Kohn-Sham-Gleichung, entsprechende orthonormale Basen der Hilbert-Räume bilden. Für ein $\varphi \in \mathcal{H}$ gilt

$$\varphi - \underbrace{\sum_i \langle \phi_i^R | \varphi \rangle \phi_i^R}_{P^R \varphi} = \psi \in \mathcal{H}^V,$$

mit dem Projektionsoperator P^R auf \mathcal{H}^R . Sei $\varphi_j = \psi_j^V + \sum_i^{N_R} a_{ij} \phi_i^R$, dann ergibt sich mit $\varphi_j = \psi_j^V + P^R \varphi_j$, aus der Kohn-Sham-Gleichung der Valenzzustände

$$H\psi_j^V = \left[-\frac{1}{2} + \underbrace{\Phi^{Ion}(\mathbf{r}) + v_H[n_V](\mathbf{r}) + v_{xc}[n_V](\mathbf{r})}_{U(\mathbf{r})} \right] \psi_j^V = \varepsilon_j^V \psi_j^V$$

zunächst

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + U - \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + U \right) P^R \right] \varphi_j = \varepsilon_j^V \varphi_j - \varepsilon_j^V P^R \varphi_j$$

und umgeformt die Kohn-Sham-Gleichung eines *Pseudoatoms*

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_j + U \varphi_j + \underbrace{\sum_i (\varepsilon_j^V - \varepsilon_i^R) \langle \phi_i^R | \varphi_j \rangle \phi_i^R}_{U_j^{Ps} \varphi_j} = \varepsilon_j^V \varphi_j$$

mit dem *abgeschirmten Pseudopotential* U_j^{Ps} . Und damit ergibt sich das *ionische Pseudopotential* zu

$$v_j^{Ps}(\mathbf{r}) = U_j^{Ps}(\mathbf{r}) - v_H[n_V](\mathbf{r}) - v_{xc}[n_V](\mathbf{r}).$$

Da jedes Element ϕ^R aus \mathcal{H}^R ein Eigenzustand des Hamiltonoperators $-\frac{1}{2} \nabla^2 + U_j^{Ps}$ zum Eigenwert ε_j ist, gibt es unphysikalische Eigenzustände der Kohn-Sham-Gleichung der Valenzzustände in \mathcal{H}^R , diese werden auch als *Geisterzustände*⁹ bezeichnet.

⁹Wird statt U_j^{Ps} eine Linearkombination $\alpha U_j^{Ps} + \beta U_k^{Ps}$ mit $\alpha + \beta = 1$ verwendet, ist $\alpha \varepsilon_j + \beta \varepsilon_k$ Eigenwert zu jedem $\phi^R \in \mathcal{H}^R$. Also können durch Veränderung des Pseudopotentials zusätzlich noch Geisterzustände mit Eigenwerten im Bereich der Valenzenergien auftreten.

In \mathcal{H}^V lautet die Kohn-Sham-Gleichung der Pseudovalenzzustände ψ_j^{Ps} des Pseudoatoms

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{Ps}(\mathbf{r}) + v_H[n^{Ps}](\mathbf{r}) + v_{xc}[n^{Ps}](\mathbf{r}) \right] \psi_j^{Ps} = \varepsilon_j^{Ps} \psi_j^{Ps} \quad (2.48)$$

mit dem Pseudopotential $v^{Ps} = \sum_j^{N_V} v_j^{Ps}$ und es gilt insbesondere $\varepsilon_j^{Ps} = \varepsilon$. Wird damit das Pseudopotential zu $v^{Ps} = \sum_j^{N_V} v_j^{Ps} P_j^{Ps}$ festgelegt, wobei $P_j^{Ps} \psi = \langle \psi_j^{Ps} | \psi \rangle \psi_j^{Ps}$ der Projektor auf den Zustand ψ_j^{Ps} , gilt die Gleichung (2.48) auch in \mathcal{H} .

Im Falle von M Atomen lautet die zu lösende Kohn-Sham-Gleichung

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{Ps}(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r}) \right] \psi_j = \varepsilon_j \psi_j,$$

wobei $v(\mathbf{r}) = \sum_I^M v_I^{Ps}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)$, mit den jeweiligen Pseudopotentialen v_I^{Ps} .

In den folgenden Abschnitten wird ein kurzer Überblick gegeben, auf welche Weise die Pseudopotentiale der Valenzzustände nun sinnvoll abgeändert und konstruiert werden können.

Normerhaltung

Als Nächstes stellt sich die Frage, welche Bedingungen an ein Pseudopotential gestellt werden sollten, damit die Grundzustandsenergie nach Gleichung (2.47) in verschiedenen chemischen Umgebungen sinnvolle Ergebnisse liefert. Dieses wird auch als *Übertragbarkeit* der Pseudopotentiale bezeichnet. Pseudopotentiale, die den folgenden Kriterien genügen, werden als *normerhaltend* bezeichnet [TH73, SJ77].

1. Die Eigenwerte der Valenzelektronen sollen beim Pseudoatom mit denen der All-Elektronenrechnung übereinstimmen.
2. Die Eigenfunktionen der Valenzelektronen sollen beim Pseudoatom mit denen der All-Elektronenrechnung außerhalb des Rumpfbereiches übereinstimmen. Damit stimmen dort auch die Dichten überein.
3. Die Menge der Ladung des Pseudoatoms soll mit der durch die All-Elektronenrechnung bestimmten Ladung im Rumpfbereich übereinstimmen, also normerhaltend sein.
4. Die logarithmischen Ableitungen der Eigenfunktionen und ihre erste Ableitung nach der Energie sollen beim Pseudoatom und bei der All-Elektronenrechnung außerhalb des Rumpfbereiches übereinstimmen.

Dabei wird analog zu der Näherung der unveränderlichen Ionen [2.3.4] genähert angenommen, daß die Dichte der Rumpfelektronen nur innerhalb eines *Rumpfbereiches*, etwa einer Kugel vom *Rumpfradius* r_R , von Null verschieden ist. Werden mehrere Atome betrachtet, soll der Rumpfradius so klein gewählt werden, daß sich die Rumpfbereiche der Pseudoatome nicht überlappen. Er soll aber auch so groß gewählt werden, daß für eine gegebene Kohn-Sham-Eigenfunktion alle Nullstellen und der äußerste Extremwert der Radialfunktion innerhalb des Rumpfbereiches liegen. Die Übertragbarkeit wird bei kleinerem Rumpfradius besser und der numerische Rechenaufwand nimmt zu, also sollte dieser für die verschiedenen atomaren Valenzzustände unterschiedlich gewählt werden.

Die ersten beiden Bedingungen sind offensichtlich erforderlich, damit die Grundzustandsenergie der Valenzelektronen eines Pseudoatoms nach Gleichung (2.47) mit der durch die All-Elektronenrechnung bestimmten Grundzustandsenergie übereinstimmt. Die zweite Bedingung ist außerdem eine Voraussetzung, daß die von den Valenzelektronen verursachte chemische Bindung richtig beschrieben wird.

Als Gewähr für eine möglichst gute Übertragbarkeit der Pseudopotentiale auf unterschiedlichen chemischen Umgebungen, dienen die beiden letzten Bedingungen. Da durch die dritte Bedingung die Ladungsdichte des Pseudoatoms mit der des All-Elektronenatoms außerhalb des Rumpfbereiches übereinstimmt, gilt dies auch für die entsprechenden Hartree-Potentiale.¹⁰

Es können natürlich noch weitere Bedingungen aufgestellt werden, um bestimmte Eigenschaften wie den Ladungstransfer¹¹ des Pseudoatoms zu „verbessern“ [Tet93, SAMJ89].

Berechnung

Werden die Eigenfunktionen der atomaren Elektronen mit

$$\Psi_{nlm}^{AE}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} R_{nl}^{AE}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

in Kugelkoordinaten ($\mathbf{r} : r, \vartheta, \varphi$) angesetzt, wobei Y_{lm} die Kugelfunktionen und n, l, m die Quantenzahlen kennzeichnen, ergibt sich nach einer radialen Mittelung für

¹⁰Der Hintergrund für die vierte Bedingung findet sich in der entsprechenden Literatur [FS99, Sch99].

¹¹Für isolierte Atome mit unterschiedlichen chemischen Potentialen $\mu_A \neq \mu_B$ stellt sich im Falle einer chemischen Bindung durch Ladungstransfer ein gemeinsames chemisches Potential μ des Moleküls ein. Um den Ladungstransfer und damit μ richtig zu berechnen, genügt es nicht, daß die chemischen Potentiale der Pseudoatome richtig sind. Da der Ladungstransfer von der zweiten Ableitung der Energie nach der Elektronenzahl abhängt, kann diese Größe als weitere Bedingung eingeführt werden.

den Radialanteil der Kohn-Sham-Gleichung ¹²

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + v_H[n^{AE}](r) + v_{xc}[n^{AE}](r) \right] R_{nl}^{AE}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}^{AE}(r).$$

Diese All-Elektronenrechnung liefert das effektive Potential $U^{AE}(r) = -\frac{Z}{r} + v_H[n^{AE}](r) + v_{xc}[n^{AE}](r)$ und die Radialfunktionen der Valenzzustände R_{nl}^{AE} mit den entsprechenden Eigenwerten ε_{nl} .

Die Eigenfunktionen der Valenzelektronen des Pseudoatoms können nun entsprechend den normerhaltenden Bedingungen festgelegt werden. Ist der Radialanteil R_{nl}^{Ps} nullstellenfrei, ergibt sich durch Inversion der Kohn-Sham-Gleichung

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - U_{nl}^{Ps} \right] R_{nl}^{Ps}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}^{Ps}(r)$$

das abgeschirmte Pseudopotential zu

$$U_{nl}^{Ps} = \varepsilon_{nl} + \frac{1}{2} \frac{1}{R_{nl}^{Ps}(r)} \frac{d^2 R_{nl}^{Ps}(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2}$$

und das ionische Pseudopotential zu

$$v_{nl}^{Ps} = U_{nl}^{Ps}(r) - v_H[n_V^{Ps}](r) - v_{xc}[n_V^{Ps}](r).$$

Um normerhaltende und im Hinblick auf die Numerik geeignete Pseudopotentiale mit entsprechenden Radialfunktionen zu erhalten, kann nach Troullier und Martins [TM91] ¹³

$$R_{nl}^{Ps}(r) = \begin{cases} R_{nl}^{AE}(r) & \text{für } r \geq r_{nl}^R \\ r^{l+1} \exp(p(r)) & \text{für } r < r_{nl}^R \end{cases}$$

und

$$U_{nl}^{Ps}(r) = \begin{cases} U_{nl}^{AE}(r) & \text{für } r \geq r_{nl}^R \\ \varepsilon_{nl} + \frac{l+1}{r} p'(r) + \frac{1}{2} p''(r) + \frac{1}{2} p'^2(r) & \text{für } r < r_{nl}^R \end{cases}$$

angesetzt werden, wobei $p(r)$ ein Polynom sechsten Grades in r^2 ist und r_{nl}^R der jeweilige Rumpfradius ist. Forderung der Normerhaltung, der Stetigkeit von R_{nl}^{Ps} und deren ersten vier Ableitungen, und daß die Krümmung von $U_{nl}^{Ps}(r)$ bei $r = 0$ verschwindet, bestimmt $p(r)$ eindeutig. Damit wird, in Hinblick auf die Ebenen-Wellen-Basis [3.2], die Radialfunktion von außen in den Bereich $r < r_{nl}^R$ in geeigneter Weise analytisch fortgesetzt, damit zur Darstellung möglichst wenige Basis-elemente benötigt werden [FS99].

¹²Hier ist der nichtrelativistische Fall ohne Spinanteil dargestellt. Es gibt auch Ansätze die relativistische Effekte berücksichtigen [FS99, KH77, HFJ93].

¹³Unter anderem wird auch oft die Methode von Hamann [BHS82] verwendet. Ein Überblick über Pseudopotentiale und deren Konstruktion wird in den Artikeln [FS99, Pic89, Sin94] gegeben.

Separierbarkeit

Um die Kohn-Sham-Gleichungen zu lösen, werden die Zustände nach einer geeigneten endlichen Basis $\{\phi_G\}$ mit N_G Elementen entwickelt. Der Kohn-Sham-Operator wird dann durch eine $N_G \times N_G$ Matrix dargestellt. Ist das Pseudopotential nicht lokal, müssen im Allgemeinen $O(N_G^2)$ Integrale ausgewertet werden.

Mit der Methode von Kleinman-Bylander [KB82] läßt sich die Anzahl, der für ein nichtlokales Pseudopotential zu berechnenden Integrale, auf $O(N_G)$ reduzieren. Das vorgegebene nichtlokale Pseudopotential

$$v^{Ps}(r) = \sum_{n,l,m} v_{nl}^{Ps}(r) P_{nlm}^{Ps}(r) \quad \text{mit dem Projektoroperator } P_{nlm}^{Ps}$$

wird zunächst in der Form

$$\tilde{v}^{Ps}(r) = v^{lok}(r) + \underbrace{\sum_{n,l,m} \overbrace{(v_{nl}^{Ps}(r) - v^{lok}(r)) P_{nlm}^{Ps}(r)}^{V^{Ps}(r)}}_{V_{nl}^{Ps}(r)}$$

geschrieben, wobei v^{lok} ein beliebiges lokales Potential ist. Das Kleinman-Bylander-Pseudopotential V_{KB}^{Ps} wird durch

$$\langle \phi | V_{KB}^{Ps} | \phi' \rangle = \sum_{n,l,m} \frac{\langle \phi | V_{nl}^{Ps} | \psi_{nlm}^{Ps} \rangle \langle \psi_{nlm}^{Ps} | V_{nl}^{Ps} | \phi' \rangle}{\langle \psi_{nlm}^{Ps} | V_{nl}^{Ps} | \psi_{nlm}^{Ps} \rangle} \quad \text{mit } \phi, \phi' \in \mathcal{H}$$

definiert. Damit ist das nichtlokale Pseudopotential zu einem sogenannten *separierbaren Pseudopotential* modifiziert worden. Nach Konstruktion gilt für die Berechnung der Anteile des nichtlokalen Pseudopotentials, an den Matrixelementen des Kohn-Sham-Operators in der Basis ϕ_G

$$\langle \phi_G | V_{KB}^{Ps} | \phi_{G'} \rangle = \sum_{n,l,m} \frac{\langle \phi_G | V_{nl}^{Ps} | \psi_{nlm}^{Ps} \rangle \langle \psi_{nlm}^{Ps} | V_{nl}^{Ps} | \phi_{G'} \rangle}{\langle \psi_{nlm}^{Ps} | V_{nl}^{Ps} | \psi_{nlm}^{Ps} \rangle}, \quad (2.49)$$

im Gegensatz zu

$$\langle \phi_G | V_{KB}^{Ps} | \phi_{G'} \rangle = \sum_{n,l,m} \langle \phi_G | v_{nl}^{Ps} P_{nlm}^{Ps} | \phi_{G'} \rangle.$$

Zur Auswertung der separierbaren Form (2.49) müssen also jeweils nur die N_G Integrale $\langle \psi_{nlm}^{Ps} | V_{nl}^{Ps} | \phi_{G'} \rangle$ berechnet werden.

Insbesondere gilt $V^{Ps} \psi_{nlm}^{Ps} = V_{KB}^{Ps} \psi_{nlm}^{Ps}$ für die atomaren Pseudofunktionen ψ_{nlm}^{Ps} . In einer anderen chemischen Umgebung gilt jedoch im allgemeinen für die Valenzzustände $V^{Ps} \psi_j \neq V_{KB}^{Ps} \psi_j$. Um den entstehenden Fehler hinreichend klein zu halten, wird das beliebige lokale Potential v^{lok} geeignet gewählt [KB82].¹⁴

¹⁴Dabei muß beachtet werden, daß keine Geisterzustände auftreten [FS99].

Eine weitere Möglichkeit ein separierbares Pseudopotential zu erhalten, ergibt sich durch Diagonalisierung der selbstadjungierten Matrix $\langle \varphi_k | v^{ps} | \varphi_{k'} \rangle$, wobei $\{\varphi_k\}$ eine geeignete Basis und $\{\tilde{\varphi}_k\}$ die entsprechende transformierte Basis ist. Damit schreibt sich das nichtlokale Potential nach Blöchel [Blö90] in der separierbaren Form¹⁵

$$\langle \phi_G | V_{Sep}^{Ps} | \phi_{G'} \rangle = \sum_k \frac{\langle \phi_G | v^{ps} | \tilde{\varphi}_k \rangle \langle \tilde{\varphi}_k | v^{ps} | \phi_{G'} \rangle}{\langle \tilde{\varphi}_k | v^{ps} | \tilde{\varphi}_k \rangle}.$$

2.3.6 Spindichtefunktional

Bisher wurde in diesem Abschnitt [2.3] die Dichtefunktionaltheorie für das inhomogene Elektronengas aus N Elektronen betrachtet. Ausgangspunkt war ein spinunabhängiger Hamiltonoperator (2.14) mit dem entsprechenden Hamiltonoperator (2.16) im Fock-Raum. Nun soll ein inhomogenes Elektronengas im nichtrelativistischen Grenzfall behandelt werden. Der Eielektronen-Hamiltonoperator mit dem äußeren Potential $v(\mathbf{r})$ ergibt sich dann zu

$$H_E = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + v^S,$$

wobei für den spinabhängigen Eiteilchenoperator v^S ¹⁶ für $\sigma = \pm\frac{1}{2}$

$$v_{\sigma\sigma'}^S = \begin{cases} \sigma g_0 \mu_B B & \text{für } \sigma = \sigma' \\ 0 & \text{für } \sigma \neq \sigma' \end{cases}$$

gilt. Damit ist der entsprechende Operator im Fock-Raum ein Potentialoperator und kann nach Gleichung (1.19) in der Form

$$\hat{v}^S = \frac{1}{2} g_0 \mu_B B \int \left(\hat{n}_{\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) - \hat{n}_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \quad \text{mit} \quad \hat{n}_\sigma(\mathbf{r}) = \hat{\Psi}_\sigma^*(\mathbf{r}) \hat{\Psi}_\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.50)$$

geschrieben werden, wobei $\hat{\Psi}_\sigma(\mathbf{r})$ der Erzeugungsoperator und $\hat{\Psi}_\sigma^*(\mathbf{r})$ der dazu adjungierte Vernichtungsoperator ist. Somit können das äußere Potential und das spinabhängige Potential zu einem neuen Potential $u_\sigma(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + g_0 \mu_B B \sigma$ zusammengefasst werden und der zugehörige Fock-Operator läßt sich nach Gleichung (2.50) und (1.20) durch die Dichteoperatoren $\hat{n}_{\pm\frac{1}{2}}(\mathbf{r})$ ausdrücken

$$\begin{aligned} \hat{U} &= \sum_{\sigma}^{\pm\frac{1}{2}} \int u_\sigma(\mathbf{r}) \hat{n}_\sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int v(\mathbf{r}) \left(\hat{n}_{\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) - \hat{n}_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} g_0 \mu_B B \int \left(\hat{n}_{\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) - \hat{n}_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

¹⁵Hier können im Fall der praktischen Berechnung mit einer endlichen Basis die Geisterzustände oder andere Unstimmigkeiten des Pseudoatoms durch Hinzunahme weiterer Basiselemente vermieden werden.

¹⁶ v^S beschreibt den Spin-Paramagnetismus, wobei g_0 den gyromagnetischen Faktor und μ_B das Bohrsche Magneton bezeichnet. Der durch ein Vektorpotential beschriebene Diamagnetismus bleibt hier unberücksichtigt.

Das weitere Vorgehen ist analog zu Abschnitt [2.3.1]. Sei g der Grundzustand, \hat{T} der Fock-Operator der kinetischen Energie und \hat{V}_{ee} der Fock-Operator der Coulomb-Wechselwirkung, dann läßt sich entsprechend dem Hohenberg-Kohn-Theorem beweisen, daß die Grundzustandsenergie

$$E_g = \langle g | \hat{T} | g \rangle + \langle g | \hat{U} | g \rangle + \langle g | \hat{V}_{ee} | g \rangle$$

ein Funktional der beiden Grundzustandselektronendichten $E_g = E_g \left[n_{\frac{1}{2}}, n_{-\frac{1}{2}} \right]$ mit $n_{\pm\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) = \langle g | \hat{n}_{\pm\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) | g \rangle$ ist. Entsprechend der Herleitung der Kohn-Sham-Gleichungen in Abschnitt [2.3.2] wird die Variation bezüglich $\hat{n}_{\frac{1}{2}}(\mathbf{r})$ und $\hat{n}_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{r})$ unter der Nebenbedingung konstanter Elektronenzahl $N = \int (\hat{n}_{\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) + \hat{n}_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{r}))$ durchgeführt und es ergibt sich eine spinabhängige Kohn-Sham-Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) + g_0 \mu_B B \sigma + v_{xc\sigma}[n_{\frac{1}{2}}, n_{-\frac{1}{2}}](\mathbf{r}) \right] \Psi_{j\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{j\sigma} \Psi_{j\sigma}(\mathbf{r}),$$

mit dem spinabhängigem Austausch-Korrelations-Potential

$$v_{xc\sigma}[n_{\frac{1}{2}}, n_{-\frac{1}{2}}](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})}.$$

Mit der Dichte der Elektronen mit Spinrichtung σ und der Elektronendichte

$$n_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_j^{\text{besetzt}} |\Psi_{j\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad n(\mathbf{r}) = n_{\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) + n_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{r})$$

ergibt sich die *Spinpolarisation*

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{n_{\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) + n_{-\frac{1}{2}}(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}.$$

Lokale-Spin-Dichte-Näherung

Analog zu Abschnitt [2.3.3] lautet die Austausch-Korrelationsenergie des spinpolarisierten Elektronengases in der Lokalen-Dichte-Näherung

$$E_{xc}^{LSDN} \left[n_{\frac{1}{2}}, n_{-\frac{1}{2}} \right] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.51)$$

wobei $\varepsilon_{xc}(n, \zeta) = \varepsilon_x(n, \zeta) + \varepsilon_c(n, \zeta)$ die Austausch-Korrelationsenergie pro Elektron des homogenen spinpolarisierten Elektronengases bezeichnet. Eine Näherung für die Austauschenergie liefern die numerischen Ergebnisse von Monte-Carlo-Rechnungen nach Ceperley und Adler [CA80]

$$\varepsilon_x(n, \zeta) = \begin{cases} -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}} & \text{für } \zeta = 0 \text{ analog (2.30)} \\ 2^{\frac{1}{3}} \varepsilon_x(n, 0) & \text{für } \zeta = 1 \\ -\frac{3}{8} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \left[(1 + \zeta)^{\frac{4}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{4}{3}} \right] & \text{für } 0 < \zeta < 1 \end{cases}. \quad (2.52)$$

Für die Korrelationsenergie lautet die Parametrisierung [VWN80]

$$\varepsilon_c(n, \zeta) = A(\zeta) \left[\ln \left(\frac{x^2}{X(x, \zeta)} \right) + \frac{2b(\zeta)}{Q(\zeta)} \tan^{-1} P(x, \zeta) - \frac{b(\zeta)x_0(\zeta)}{X(x_0(\zeta), \zeta)} \left(\ln \left(\frac{(x-x_0(\zeta))^2}{X(x, \zeta)} \right) + \frac{2}{P(x_0(\zeta), \zeta)} \tan^{-1} P(x, \zeta) \right) \right],$$

mit

$$\begin{aligned} x &= \left(\frac{3}{4} \right)^{\frac{1}{6}} \\ X(x, \zeta) &= x^2 + b(\zeta)x + c(\zeta) \\ Q(\zeta) &= \sqrt{4c(\zeta) - b^2(\zeta)} \\ P(x, \zeta) &= \frac{Q(\zeta)}{2x + b(\zeta)}. \end{aligned}$$

Die verbleibenden Parameter für den unpolarisierten Fall $\zeta = 0$ und für den vollständig polarisierten Fall $\zeta = 1$ sind

$$\begin{aligned} A(0) &= 2, & A(1) &= 0.0310907, \\ x_0(0) &= -0.10498, & x_0(1) &= -0.325, \\ b(0) &= 3.72744, & b(1) &= 7.06042, \\ c(0) &= 12.9352, & c(1) &= 18.0578. \end{aligned}$$

Für die Interpolation $0 \leq \zeta \leq 1$ wird entsprechend Gleichung (2.52)

$$\varepsilon_c(n, \zeta) = \varepsilon_c(n, 0) + [\varepsilon_c(n, 1) - \varepsilon_c(n, 0)]f(\zeta)$$

gesetzt mit

$$f(\zeta) = \frac{1}{2^{\frac{4}{3}} - 2} \left[(1 + \zeta)^{\frac{4}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{4}{3}} - 2 \right].$$

2.4 Post-Hartree-Fock Methoden

Mit der Hartree-Fock Methode werden die Einteilchenfunktionen bestimmt, welche die beste Näherung darstellen, wenn nur eine Slater-Determinante verwendet wird. Der Fehler ist dabei nach Gleichung (2.15) durch die Korrelationsenergie $E_c = E_g^{\text{exakt}} - E_g^{\text{HF}}$ gegeben. Obwohl im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie als Wellenfunktion auch nur eine einzelne Slater-Determinante angesetzt wird, liefert die Lösung der Kohn-Sham-Gleichung Orbitale und Energien, welche die Korrelationsenergie berücksichtigen. Jedoch ist das universelle Funktional nicht explizit bekannt und sind die praktischen Verfahren im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie auch nicht exakt. Die Hartree-Fock Methode sowie die Methoden der Dichtefunktionaltheorie basieren also auf Ansätzen mit nur einer Slater-Determinante.

2.4.1 Konfigurationswechselwirkung

In den sogenannten CI (*Configuration Interaction*) Methoden wird der Fehler des Hartree-Fock Verfahrens reduziert, indem die Wellenfunktion analog Gleichung (2.7) als Linearkombination von Slater-Determinanten

$$\Psi^{CI} = \sum_k c_k \Psi_k^{SD}$$

angesetzt wird, wobei typischerweise $\Psi_0^{SD} = \Psi_{HF}^{SD}$ gesetzt wird. Sind die c_k normiert, gilt für den Koeffizienten der Hartree-Fock „Referenz-Determinante“ Ψ_{HF}^{SD} wegen der Approximationseigenschaften der Hartree-Fock Methode in der Regel $c_0 \approx 1$.¹⁷

Werden für N Elektronen zur praktischen Berechnung die Orbitale durch Linearkombination von M Basisfunktionen approximiert, können $k_{\max} = \binom{M}{N}$ mögliche Slater-Determinanten gebildet werden. In den sogenannten *Full CI* Verfahren werden alle möglichen Slater-Determinanten berücksichtigt [LCC95].

Truncated CI

Im Gegensatz zum *Full CI* Verfahren führt die Beschränkung auf endlich viele Terme zu den *Truncated CI* Methoden. Dabei werden normalerweise nur Determinanten bis zum n -fachen Anregungsgrad¹⁸ zugelassen und damit kann die Wellenfunktion in der Form

$$\Psi^{CI-n} = \underbrace{\left(\sum_{k=0}^n T_k \right)}_T \Psi_{HF}^{SD} \quad \text{mit } T_k \Psi_{HF}^{SD} = \sum_{a_1 < \dots < a_k, b_1 < \dots < b_k} t_{a_1 \dots a_k}^{b_1 \dots b_k} \Psi_{a_1 \dots a_k}^{b_1 \dots b_k} \quad (2.53)$$

angesetzt werden, wobei $\Psi_{a_1 \dots a_k}^{b_1 \dots b_k}$ die Slaterdeterminante bezeichnet, in der jeweils das a_1 -te, ..., a_k -te besetzte Orbital durch das b_1 -te, ..., b_k -te virtuelle Orbital einer Referenz-Determinante Ψ_{HF}^{SD} ersetzt wird. Damit ergeben sich $\binom{N}{n} \binom{M-N}{n}$ Möglichkeiten zur Determinantenbildung.

Die Beschränkung auf einfach und zweifach angeregte Determinanten entspricht der sogenannten **CI-SD** (*CI singles-doubles*) Methode und analog ergibt sich die **CI-SDTQ** (*CI singles-doubles-triples-quadruples*) Methode. Insbesondere werden bei diesen Methoden nur die Entwicklungskoeffizienten der Determinanten variiert.

Es existieren weitere Varianten dieser Methoden:

¹⁷Entsprechend kann gezeigt werden, daß die Matrix $H_{kl} = \langle \Psi_k^{SD} | H | \Psi_l^{SD} \rangle$ dünn besetzt ist.

¹⁸Eine Anregung bedeutet, daß ein im Grundzustand besetztes Orbital durch ein unbesetztes ersetzt wird.

MCSSCF (*Multi Configuration SCF*): Sowohl die Entwicklungskoeffizienten der Determinanten als auch die der Orbitale werden variiert.

CASSCF (*Complete Active Space SCF*): Nur ein Teil der Orbitale ist aktiv [dSPCN97].

Die Größenordnung der Anzahl der Determinanten kann bei CI-Rechnungen bei 10^5 - 10^6 liegen.

2.4.2 Coupled Cluster

In der CC (*Coupled Cluster*) Methode [Ciz69] wird die Wellenfunktion in einer exponentiellen Form $\Psi^{CC} = \exp(T)\Psi_{HF}^{SD}$ angesetzt, wobei T der Operator aus Gleichung (2.53) ist. Zum Beispiel ergibt sich die sogenannte *coupled cluster doubles* Wellenfunktion in der Form

$$\Psi^{CCD} = \exp(T_2)\Psi_{HF}^{SD} = \Psi_{HF}^{SD} + \sum t_{a_1 a_2}^{b_1 b_2} \Psi_{a_1 a_2}^{b_1 b_2} + \frac{1}{2} \sum \sum t_{a_1 a_2}^{b_1 b_2} t_{c_1 c_2}^{d_1 d_2} \Psi_{a_1 a_2 c_1 c_2}^{b_1 b_2 d_1 d_2} + \dots,$$

wobei diese Expansion in der Regel abgebrochen wird, wenn alle Terme mit einem 2-fachen oder auch 4-fachen Anregungsgrad berücksichtigt wurden. Diese Expansion ist insbesondere nicht variationell, jedoch kann gezeigt werden, daß sie im Gegensatz zu den Truncated-CI-Methoden konsistent bezüglich der Systemgröße ist [Ful95]¹⁹. Für die CCD Methode skaliert die Anzahl der Determinanten formal mit $O(M^6)$ und für CC-quadruples sogar mit $O(M^{10})$.

2.5 Zusammenfassung

Alle diskutierten Verfahren unterscheiden sich im wesentlichen nur in der Behandlung der Korrelationsenergie. In der Hartree-Fock Methode wird diese vernachlässigt, im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie durch das explizit unbekannte Austausch-Korrelationsfunktional und in den Post-Hartree-Fock Methoden durch Hinzunahme weiterer Determinanten berücksichtigt.

Die Post-Hartree-Fock Methoden liefern relativ genaue Ergebnisse, jedoch skalieren sie mit der Systemgröße auf Grund der Anzahl der Determinanten sehr schlecht. Sinnvoll können sie somit nur für relativ kleine Molekülsysteme verwendet werden.

¹⁹Ein Nachteil der Truncated-CI-Methode ist, daß sie bezüglich der Systemgröße nicht konsistent ist. Wenn die Systemgröße zunimmt, nimmt der Anteil der Korrelationsenergie, die in einem Referenzraum (zum Beispiel alle einfach und zweifach Anregungsgrade) enthalten ist, ab. Die Ergebnisse von Berechnungen in Systemen unterschiedlicher „Größe“ können somit schlecht miteinander verglichen werden, da sich die Fehler in Systemen unterschiedlicher Größe nicht „auslöschen“.

Die Hartree-Fock Methoden und die Dichtefunktionaltheorie Methoden skalieren beide im Gegensatz zu den Post-Hartree-Fock-Methoden relativ gut, da der Ansatz ja nur eine einzelne Slaterdeterminante berücksichtigt. Andererseits ist im Vergleich zu den Post-Hartree-Fock Methoden die Genauigkeit relativ schlecht. Wäre das Austausch-Korrelationsfunktional explizit bekannt, würden die Dichtefunktionaltheorie Methoden exakte Ergebnisse liefern. Jedoch ist die Genauigkeit der Dichtefunktionaltheorie Methoden in der Praxis auf Grund der verwendeten Näherungen nur relativ schlecht einzuschätzen²⁰. In der Praxis hat sich allerdings gezeigt, daß die Dichtefunktionaltheorie Methoden im Vergleich zu den Hartree-Fock Methoden bessere Ergebnisse liefern²¹. Beide Methoden können sinnvoll zur Behandlung relativ großer Systeme eingesetzt werden, wobei die Ergebnisse als „Tendenzen“ interpretiert werden sollten.

In dieser Arbeit sollen möglichst große Systeme behandelt werden, daher wird im Folgenden mit Hinblick auf die Anwendungen nur noch die Dichtefunktionaltheorie Methode diskutiert.

²⁰Siehe auch Abschnitt [2.3.3].

²¹Der Erfolg der Lokalen-Dichte-Näherung liegt darin, daß sich die Fehler in den Austausch- und Korrelationsenergien auslöschen [HCW⁺97, HCW⁺98].

Kapitel 3

Basen

Damit eine der Elektronen-Struktur-Methoden praktisch durchgeführt werden kann, muß noch eine im Hinblick auf die Anwendung geeignete Basis, in der die Einteilchenfunktionen entwickelt werden sollen, ausgewählt werden.

3.1 Gauß- und Slater-Funktionen

Eine Möglichkeit ist, die Molekülorbitale $\psi_i(\mathbf{r})$ als Linearkombination der Atomorbitale $\chi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ in der Form

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_k^M c_{ik} \chi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.1)$$

anzusetzen, wobei dieses dann einer Approximation in einem endlich dimensionalen Teilraum entspricht. In diesem sogenannten LCAO (*Linear Combinations of Atomic Orbitals*) Ansatz folgt, daß die Dichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{kl}^M P_{kl} \chi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_l(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.2)$$

ein Ausdruck in den Termen von Atomorbital-Produkten ist und die Coulomb-Wechselwirkung in Termen der Form

$$\int \int \chi_a(\mathbf{r}; \mathbf{R})^* \chi_b(\mathbf{r}; \mathbf{R})^* \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \chi_c(\mathbf{r}'; \mathbf{R}) \chi_d(\mathbf{r}'; \mathbf{R}) d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (3.3)$$

geschrieben werden kann. Werden nur die Entwicklungskoeffizienten variiert, ergibt sich entsprechend Gleichung (2.5) ein allgemeines Eigenwertproblem

$$H^{KS}C = SCE, \quad (3.4)$$

die sogenannten *Roothaan-Hall Gleichungen* [Kel99]. Die Dichte ist entsprechend Gleichung (3.2) ein Objekt mit $O(M^2)$ Komplexität und der Aufwand zur Lösung der Roothaan-Hall Gleichungen skaliert formal in $O(M^4)$.

In Anlehnung an die Orbitale wasserstoffähnlicher Atome (1.6) kommen daher die sogenannten Slater-Funktionen (STO: *Slater Type Orbitals*)

$$S(\zeta, n, l, m; r, \vartheta, \varphi) = Nr^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

als Basisfunktionen in Betracht, wobei N eine Normierungskonstante, ζ die effektive Ladung des Atomkerns ist und die Parameter n, l, m analog zu den Atomorbitalen auch als Quantenzahlen bezeichnet werden. Im Allgemeinen sind diese Basisfunktionen an den Kernpositionen zentriert. Da die Berechnung der Vierzentrenintegrale (3.3) sehr aufwendig ist, werden stattdessen in der Regel sogenannte Gauß-Orbitale (GTO: *Gaussian Type Orbitals*)

$$G(\alpha, n, l, m; x, y, z) = Nx^l y^m z^n \exp(-\alpha r^2)$$

verwendet ¹. Oder es werden durch Linearkombination von Gaußfunktionen approximierete Slater-Funktionen, welche dann als *Kontraktionen* bezeichnet werden, verwendet. Damit kann der Aufwand der Berechnung der Vierzentrenintegrale um eine erhebliche Konstante reduziert werden, denn das Produkt zweier Gauß-Orbitale ist wieder ein solches.

Mit modernen Baum-Methoden kann unter geeigneten Voraussetzungen ² der Aufwand zur Lösung des allgemeinen Eigenwertproblems auf $O(M \log(M))$ reduziert werden [CS96, Wil02].

3.2 Ebene-Wellen

Die Gauß- und Slater-Funktionen haben ihren Ursprung in der Ähnlichkeit zu Orbitalen wasserstoffähnlicher Atome, also insbesondere gebundener Teilchen. Im Gegensatz dazu kann ein freies Teilchen betrachtet werden, welches in der Quantenmechanik durch die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi \quad (3.5)$$

beschrieben wird. Mit der Dispersionsbeziehung $E(\mathbf{G}) = \hbar \omega(\mathbf{G}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{G}^2}{2m}$ der Materiewellen lösen ebene Wellen

$$\psi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}) = \exp(i(\mathbf{G}\mathbf{r} - \omega t)) = \exp\left(i\left(\mathbf{G}\mathbf{r} - \frac{E}{\hbar} t\right)\right)$$

¹Dabei ist N eine Normierungskonstante, x, y, z sind Kartesische Koordinaten mit $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ und n, l, m entsprechen nicht den Quantenzahlen sondern nur formalen Exponenten.

²Hier wird normalerweise die Lokalität der Elektronendichte von gebundenen Elektronen vorausgesetzt. Insbesondere können dann dünne Matrizen verwendet werden und somit skaliert der Aufwand des Eigenwertlösers prinzipiell linear.

die Schrödingergleichung (3.5), allerdings sind diese wegen $|\psi_t(\mathbf{r})|^2 = 1$ nicht quadratisch integrierbar und somit nicht Elemente des Hilbertraumes $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$. Daher wird zur näherungsweisen Beschreibung freier Teilchen nun der Hilbertraum $\mathcal{H}_\Omega = \mathcal{L}^2(\Omega)$, der über einem endlichen Volumen Ω quadratisch integrierbaren Funktionen, betrachtet und es werden periodische Randbedingungen für die Schrödingergleichung gewählt, wobei das endliche Volumen der Einfachheit halber einem Spat entspricht.

3.2.1 Periodische Funktionen

Sei das endliche Volumen Ω ein Spat, der von den linear unabhängigen Vektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 \in \mathbb{R}^3$ aufgespannt wird. Mit Hilfe der aus den *Basisvektoren* des Spats gebildeten 3×3 Matrix

$$\mathbf{h} = [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3], \quad (3.6)$$

ergibt sich dessen Volumen

$$V = \det(\mathbf{h}).$$

Mit der Menge der sogenannten *Gittervektoren*

$$L = \{\mathbf{L} \mid \mathbf{L} = \mathbf{h}\mathbf{n}, \quad \mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3\}$$

ergeben sich die periodischen Randbedingungen für die zeitabhängigen ebenen Wellen

$$\psi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, t) = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r})}_{\chi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r})} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)$$

in der Form

$$\chi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = \chi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}), \quad \forall \mathbf{r} \in \mathbb{R}^3, \forall \mathbf{L} \in L$$

und diese sind nur für $\exp(i\mathbf{G}\mathbf{L}) = 1$ erfüllt. Also können die Ausbreitungsvektoren nur Werte der diskreten Menge, der sogenannten *reziproken Gittervektoren*

$$G = \{\mathbf{G} \mid \mathbf{G} = 2\pi(\mathbf{h}^t)^{-1}\mathbf{g}, \quad \mathbf{g} \in \mathbb{Z}^3\}, \quad (3.7)$$

annehmen, wobei die durch die Beziehung

$$[\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3] = 2\pi(\mathbf{h}^t)^{-1}$$

definierten Vektoren als *Basisvektoren des reziproken Gitters* bezeichnet werden.

Die ebenen Wellen $\chi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ sind insbesondere orthonormal ³

$$\langle \chi_{\mathbf{G}} | \chi_{\mathbf{G}'} \rangle = \int_{\Omega} \chi_{\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}) \chi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$$

³Das Integral $\langle \chi_{\mathbf{G}} | \chi_{\mathbf{G}'} \rangle$ zerfällt mit $\mathbf{r} = \sum_1^3 x_1 \mathbf{a}_1$ in ein Produkt aus drei Integralen der Form $\int_0^1 \exp(i2\pi(g'_j - g_j)x_j) = \delta_{g'_j g_j}$.

und bilden als Eigenfunktionen des selbstadjungierten Laplace-Operators ⁴ eine Basis des Hilbertraumes \mathcal{H}_Ω . Für Funktionen $u(\mathbf{r}) \in \mathcal{H}_\Omega$, die mit dem Volumen Ω periodisch sind, ergibt sich somit mit Hilfe der *Ebenen-Wellen Basis* die Fourier-Entwicklung

$$u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} \chi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \hat{u}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}), \quad (3.8)$$

wobei die Koeffizienten der Fourier-Transformation

$$c_{\mathbf{G}} = \int_{\Omega} \chi_{\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad \hat{u}(\mathbf{G}) = \frac{1}{V} \int_{\Omega} u(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

entsprechen. Der Spat, der von den reziproken Basisvektoren aufgespannt wird, hat das Volumen

$$V_r = \det([\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3]) = \frac{8\pi^3}{V}$$

und wird als *reduzierter Bereich* bezeichnet. Für eine mit dem reduzierten Bereich Ω_r periodische und absolut integrierbare Funktion ergibt sich analog zu Gleichung (3.8) die Fourier-Entwicklung

$$w(\mathbf{G}) = w(\mathbf{G} + \mathbf{L}_r) = \sum_{\mathbf{L}} \hat{w}(\mathbf{L}) \exp(i\mathbf{L}\mathbf{G}), \quad \mathbf{L}_r \in G$$

im reziproken Raum mit entsprechenden Entwicklungskoeffizienten

$$\hat{w}(\mathbf{L}) = \frac{1}{V_r} \int_{\Omega_r} w(\mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{L}\mathbf{G}) dG.$$

3.2.2 Bloch-Funktionen

In Analogie zum Hilbertraum \mathcal{H}_Ω soll ein Teilchen in einem periodischen Potential $U(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = U(\mathbf{r})$ betrachtet werden. Dazu kann von der stationären Schrödinger-Gleichung in der Form

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(\mathbf{r})\right)}_{H(\mathbf{r})} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (3.9)$$

ausgegangen werden, wobei der Hamiltonoperator der Periodizitätsbedingung $H(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = H(\mathbf{r})$ genügt. Die Eigenfunktionen müssen dabei der sogenannten *Bloch-Bedingung* genügen.

⁴Die ebenen Wellen sind Lösungen der Helmholtz-Gleichung $(\nabla^2 + \mathbf{G}^2)\chi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r})$.

Bloch-Bedingung

Theorem 3.1 (Bloch). *Sei das Potential U mit dem Bereich Ω periodisch $U(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = U(\mathbf{r})$, dann genügen die Eigenfunktionen des Einteilchen-Hamiltonoperators*

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

der Bedingung

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{L})\psi(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

und können in ein Produkt

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R})u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.12)$$

aus einem Phasenfaktor und einer gitterperiodischen Funktion $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ zerlegt werden. Hierin ist n der Index, der Wellenfunktionen zu verschiedenen Bändern unterscheidet, der sogenannte Bandindex und \mathbf{k} der Ausbreitungsvektor.

Beweis. Sei nun ψ eine beliebige Eigenfunktion des Hamiltonoperators H . Weiterhin sei $\mathbf{L} \in L$ ein Translationsvektor des Gitters und $T_{\mathbf{L}}$ der dazu entsprechende, durch

$$T_{\mathbf{L}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{L})$$

definierte, Translationsoperator. Da der Hamiltonoperator mit den Translationsoperatoren kommutiert

$$[H(\mathbf{r}), T_{\mathbf{L}}] = 0, \quad \forall \mathbf{L} \in L,$$

haben diese gemeinsame Eigenfunktionen und die Eigenfunktionen von $H(\mathbf{r})$ lassen sich nach Eigenwerten $\lambda(\mathbf{L})$ von $T_{\mathbf{L}}$ charakterisieren⁵. Sei nun ψ eine Eigenfunktion mit $T_{\mathbf{L}}\psi = \lambda(\mathbf{L})\psi$ und $H\psi = E\psi$. Da der Translationsoperator die Norm invariant läßt, gilt $|\lambda(\mathbf{L})|^2 = 1$. Zu jedem Basisvektor \mathbf{a}_j des Gitters sei $\zeta_j \in \mathbb{R}$ mit

$$\lambda(\mathbf{a}_j) = \exp(i2\pi\zeta_j)$$

gegeben. Auf Grund der Gruppeneigenschaften gilt für einen beliebigen Translationsvektor $\mathbf{L} = \sum_{k=1}^3 \mathbf{a}_k n_k$ mit $n_k \in \mathbb{Z}$ die *Bloch-Bedingung*

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r} + \mathbf{L}) &= T_{\mathbf{L}}\psi(\mathbf{r}) = \exp\left(i2\pi\left(\sum_{k=1}^3 n_k \zeta_k\right)\right)\psi(\mathbf{r}) \\ &= \exp(i\mathbf{k}\mathbf{L})\psi(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

⁵Der Translationsoperator induziert eine Darstellung der Translationsgruppe in jedem Eigenraum von H . Da die Translationsgruppe abelsch ist, zerfällt die Darstellung in eindimensionale irreduzible Teilräume. Insbesondere sind daher die Eigenwerte des Translationsoperators nicht entartet.

wobei mit Hilfe der reziproken Basis der Ausbreitungsvektor $\mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 \zeta_j \mathbf{b}_j$ gesetzt wurde. Der Ausbreitungsvektor \mathbf{k} klassifiziert bestimmte Zustände in einem Eigenraum zu dem Eigenwert E . Zu einem bestimmten Wellenvektor \mathbf{k} können natürlich auch mehrere Zustände ψ_n verschiedener Energie E_n vorkommen. Die Eigenfunktionen von $H(\mathbf{r})$ werden also durch den Bandindex n unterschieden und sei die Funktion $u_{n,\mathbf{k}}$ nun dazu durch

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

definiert, dann folgt mit Hilfe der Bloch-Bedingung

$$\begin{aligned} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}) \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \\ &= \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

die Gitterperiodizität von $u_{n,\mathbf{k}}$. □

Nun sind die Bloch-Funktionen (3.12) nicht Elemente von dem Hilbertraum $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$, daher wird nur der Hilbertraum $\mathcal{H}_{\tilde{\Omega}}$ über einem endlichen Volumen $\tilde{\Omega}$ betrachtet. Die Funktionen $u_{n,\mathbf{k}}$ sind mit dem endlichen Volumen Ω , welches auch als *Elementarzelle* bezeichnet wird, periodisch. Zur Vermeidung von Oberflächeneffekten am sogenannten *Grundgebiet* $\tilde{\Omega}$ werden periodische Randbedingungen für alle Elemente $\psi(\mathbf{r}) \in \mathcal{H}$ eingeführt

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + n_j N_j \mathbf{a}_j) = \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{für } n_j \in \mathbb{Z}, j = 1, 2, 3, \quad (3.13)$$

wobei das Grundgebiet $\tilde{\Omega}$ dem Spat entspricht, welches von den linearunabhängigen Vektoren $N_1 \mathbf{a}_1, N_2 \mathbf{a}_2, N_3 \mathbf{a}_3$ mit fest gewählten $N_j \in \mathbb{N} \setminus \{0\}$ aufgespannt wird (vgl. Abbildung 3.1 *Links*). Aus der Bloch-Bedingung (3.11) folgt, daß die Periodi-

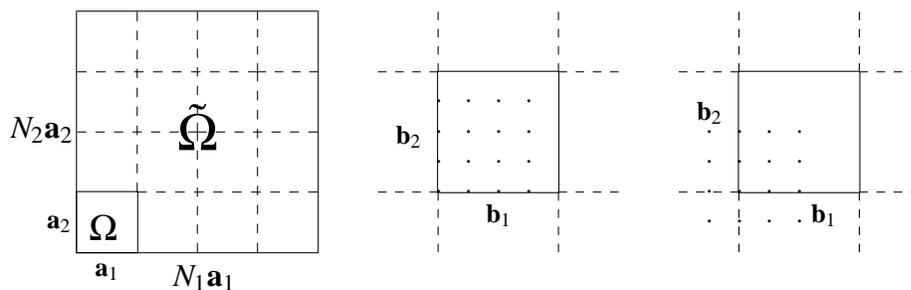


Abbildung 3.1: *Links*: Das Grundgebiet $\tilde{\Omega}$ mit Elementarzelle Ω . *Mitte*: Das reziproke Gitter mit k -Punkten im reduzierten Bereich. *Rechts*: Das reziproke Gitter mit k -Punkten in der Brillouin-Zone.

zitätsbedingung (3.13) nur dann erfüllt ist, wenn $\mathbf{k}N_j \mathbf{a}_j = 2\pi m_j$ mit $m_j \in \mathbb{Z}$. Also kann der Ausbreitungsvektor nur diskrete Werte

$$\mathbf{k} = \frac{m_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad \text{mit } m_j \in \mathbb{Z}$$

annehmen ⁶.

Brillouin-Zone

Für einen reziproken Gittervektor \mathbf{G} und einen Gittervektor \mathbf{L} gilt die Beziehung $\mathbf{L}\mathbf{G} = 2\pi m$ mit $m \in \mathbb{Z}$. Aus der Bloch-Bedingung folgt somit die Gleichung

$$\Psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{L})\Psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}),$$

also ist $\Psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ eine Eigenfunktion zum Eigenwert $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{L})$ des Translationsoperators $T_{\mathbf{L}}$. Andererseits ist dies nach der Bloch-Bedingung auch die Funktion $\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. In dem hier gegebenen Beweis des Bloch-Theorems [3.1] ergab sich insbesondere, daß die Eigenwerte des Translationsoperators nicht entartet sind, also gilt $\Psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Somit kann zwischen den Ausbreitungsvektoren \mathbf{k} und $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ nicht unterschieden werden und für die Energieeigenwerte von H gilt $E_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = E_{n,\mathbf{k}}$. Daher reicht es aus, die Ausbreitungsvektoren im reduzierten Bereich zu betrachten

$$\mathbf{k} = \frac{m_1}{N_1}\mathbf{b}_1 + \frac{m_2}{N_2}\mathbf{b}_2 + \frac{m_3}{N_3}\mathbf{b}_3 \quad \text{mit } 0 \leq m_j < N_j \in \mathbb{Z}$$

(vgl. Abbildung 3.1 *Mitte*), oder die Ausbreitungsvektoren können durch die Bedingung $|\mathbf{k}| \leq |\mathbf{k} + \mathbf{G}|$ auf die sogenannte *Brillouin-Zone* eingeschränkt werden, welche das gleiche Volumen und die gleiche Anzahl von k -Punkten besitzt (vgl. Abbildung 3.1 *Rechts*).

Orthogonalitätsbeziehung

Seien die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators in Form von Bloch-Funktionen $\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ dargestellt. Das Integral über das Grundgebiet $\tilde{\Omega}$

$$\langle \Psi_{n,\mathbf{k}} | \Psi_{n',\mathbf{k}'} \rangle_{\tilde{\Omega}} = \int_{\tilde{\Omega}} \exp(i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}) u_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

kann mit Hilfe der $N_1 N_2 N_3$ Gittervektoren

$$\{\mathbf{R} \mid \mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, 0 \leq n_j < N_j, j = 1, 2, 3\}$$

in eine Summe von $N_1 N_2 N_3$ Integralen über die Elementarzelle Ω

$$\langle \Psi_{n,\mathbf{k}} | \Psi_{n',\mathbf{k}'} \rangle_{\tilde{\Omega}} = \sum_{\mathbf{R}}^{N_1 N_2 N_3} \exp(i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{R}) \int_{\Omega} \exp(i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}') u_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') u_{n',\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

⁶Die k -Punkte können durch geeignete Wahl von N_1, N_2, N_3 beliebig dicht aneinander liegen. Der Ausbreitungsvektor ist also eine quasikontinuierliche Variable.

zerlegt werden, wobei für die Integrationsvariable $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{r}'$ gesetzt wurde. Damit ergibt sich die Orthogonalitätsbeziehung für Bloch-Funktionen ⁷

$$\langle \Psi_{n,\mathbf{k}} | \Psi_{n',\mathbf{k}'} \rangle_{\tilde{\Omega}} = N_1 N_2 N_3 \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle u_{n,\mathbf{k}} | u_{n',\mathbf{k}'} \rangle_{\Omega}.$$

Die gitterperiodischen Funktionen $u_{n,\mathbf{k}}$ können nach Abschnitt [3.2.1] nach der Ebenen-Wellen-Basis $\chi_{\mathbf{G}}$ entwickelt werden. Damit ergibt sich für die Bloch-Funktionen

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k},\mathbf{G}} \chi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k},\mathbf{G}} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r})}_{\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})} \quad (3.14)$$

und die ebenen Wellen der Form $\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ erfüllen die Orthogonalitätsbeziehung

$$\langle \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} | \chi_{\mathbf{k}'+\mathbf{G}'} \rangle_{\tilde{\Omega}} = N_1 N_2 N_3 \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}.$$

3.2.3 Festkörperphysik

In der Festkörperphysik werden Kristalle betrachtet. Zur genäherten Bestimmung deren Elektronenstruktur werden Elektronen in einem periodischen Potential betrachtet. In diesem Abschnitt sollen nun kurz einige Aussagen, die sich im Rahmen der Festkörperphysik ergeben, angeführt werden.

Energiebänder

Einsetzen der Bloch-Funktionen in die Einteilchen-Schrödingergleichung (3.9) liefert für festes \mathbf{k} die Eigenwertgleichung ⁸

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\hbar\mathbf{k}(-i\hbar\nabla)}{m} + \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right) u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n,\mathbf{k}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

wobei die Eigenfunktionen und Eigenwerte zum Bandindex n parametrisch von \mathbf{k} abhängen. Da der Ausbreitungsvektor \mathbf{k} eine quasikontinuierliche Variable ist, gibt es zu jedem Index n ein Energieintervall in dem quasi kontinuierlich Energieeigenwerte $E_n(\mathbf{k})$ liegen. Diese sogenannten *Energiebänder* können durch Energielücken getrennt sein oder sich teilweise überlappen.

Werden nun speziell Elektronen im periodischen Potential betrachtet, kann somit die Elektronenstruktur von Kristallen genähert beschrieben werden. Im folgenden sollen nun einige Aussagen der Festkörperphysik aufgeführt werden. Im Rahmen der Fermi-Dirac-Statistik ergibt sich, daß gemäß der Fermi-Dirac Verteilung

⁷Für $c^N = 1$ und $c \neq 1$ folgt $\sum_{n=0}^{N-1} c^n = 0$.

⁸Mit Produkt- und Kettenregel ergibt sich $\nabla^2 \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) (\nabla^2 u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + 2i\mathbf{k}\nabla u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \mathbf{k}^2 u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}))$.

alle Zustände unterhalb der Fermi-Energie E_F bei der Temperatur $T = 0$ besetzt sind und oberhalb unbesetzt⁹. Die Energiebänder, die vollständig mit Elektronen besetzt sind, werden als *Valenzbänder* bezeichnet. Die nur teilweise besetzten sind die sogenannten *Leitungsbänder*. Anhand der Energiebänder werden im Rahmen der Festkörperphysik folgende Typen von Kristallen unterschieden.

Metall: E_F schneidet mindestens ein Energieband und somit existiert die sogenannte *Fermi-Fläche*. Nur teilweise besetzte Bänder führen zu hoher elektrischer Leitfähigkeit.

Halbmetalle: Ein Metall, bei dem das Fermi-Niveau an einer Stelle mit relativ geringem Bandüberlapp liegt und somit die elektrische Leitfähigkeit relativ gering ist.

Isolator: Die Fermi-Energie E_F fällt in eine Energielücke und somit existiert keine Fermi-Fläche. Also ist das oberste Valenzband vollständig besetzt und durch eine Energielücke vom untersten Leitungsband getrennt.

Halbleiter: Ein Isolator, für dessen Energielücke E_{gap} beim Fermi-Niveau $E_{gap} \leq 1 - 2\text{eV}$ gilt, wird als Halbleiter bezeichnet, da Verunreinigungen zusätzliche Energieniveaus in der Energielücke erzeugen können.

Integration über die Brillouin-Zone

Im folgenden soll nun ein System von N_{El} Elektronen betrachtet werden, wobei ein Ansatz gemäß dem Pauli-Prinzip mit Einteilchenfunktionen entsprechend Abschnitt [1.1.4] gewählt wird. Werden die Einteilchenfunktionen $\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ nun als über der Elementarzelle Ω mit Volumen V normierte Bloch-Funktionen angesetzt, ergibt sich für die Elektronendichte im Falle eines Isolators oder eines Halbleiters

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j^{\text{besetzt}} \int_{\Omega_{BZ}} \frac{1}{V_{BZ}} |\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 dk,$$

wobei Ω_{BZ} die Brillouin-Zone mit dem Volumen $V_{BZ} = \frac{8\pi^3}{V}$ ist. Insbesondere ist die Dichte gitterperiodisch mit Ω .

Im Falle von Metallen treten nicht vollbesetzte Energiebänder auf. Daher werden die sogenannten *Besetzungszahlen* $f_j(\mathbf{k})$ der Einteilchenfunktionen $\psi_{j,\mathbf{k}}$ eingeführt. Für die Besetzungszahlen gilt im Grundzustand

$$f_j(\mathbf{k}) = \begin{cases} 0 & \text{für } E_{j,\mathbf{k}} > E_F \\ 1 & \text{für } E_{j,\mathbf{k}} < E_F \end{cases}$$

⁹Im Falle freier Elektronen ergibt sich $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$ mit der Elektronendichte $n = \frac{N_{El}}{V}$.

und insbesondere gilt die Gleichung

$$\sum_j \int_{\Omega_{BZ}} f_j(\mathbf{k}) \frac{1}{V_{BZ}} dk = N_{El}.$$

Damit ergibt sich die Elektronendichte in der Form

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j \int_{\Omega_{BZ}} f_j(\mathbf{k}) \frac{1}{V_{BZ}} |\psi_j(\mathbf{k})(\mathbf{r})|^2 dk.$$

Zur numerischen Berechnung der Dichte wird gemäß dem Abschnitt über die Brillouin-Zone in Abschnitt [3.2.2] nur eine endliche Anzahl $N_{BZ} = N_1 N_2 N_3$ von \mathbf{k} -Punkten betrachtet. Weiterhin ergibt sich im Rahmen der Festkörperphysik, daß entsprechend der Kristallsymmetrie aus Translation und Punktrtransformation auch die Energiebänder Symmetriebedingungen im \mathbf{k} -Raum erfüllen müssen. Dazu zählen die *Inversionssymmetrie* $E_n(-\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k})$ und die Symmetrietransformationen S der Punktgruppe des Kristalls $E_n(S\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k})$. Es gibt verschiedene Methoden [ES83, MP76, CC73, Bal73], die unter Ausnutzung dieser Symmetrieeigenschaften die Anzahl N_{BZ} der zu betrachtenden \mathbf{k} -Punkte, auf eine relativ geringe Anzahl N_{SBZ} von speziellen \mathbf{k} -Punkten reduziert. Damit ergibt sich für die Elektronendichte

$$n(\mathbf{r}) \approx \sum_l^{N_{SBZ}} w_l \sum_j f_{j,\mathbf{k}_l} |\psi_{j,\mathbf{k}_l}(\mathbf{r})|^2,$$

wobei für die Gewichte $\sum_l^{N_{SBZ}} w_l = 1$ gilt.

3.2.4 Darstellung der Kohn-Sham Gleichungen

Es sollen analog zu Abschnitt [3.2.3] Elektronen in einem äußerem Potential $v(\mathbf{r})$, welches periodisch mit dem Spat Ω ist, betrachtet werden. Entsprechend Abschnitt [3.2.1] hat Ω das Volumen $V = \det(\mathbf{h})$. Werden nun im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie entsprechend Abschnitt [2.3] die Kohn-Sham Gleichungen (2.26)¹⁰

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \underbrace{v(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r})}_{v^{KS}(\mathbf{r})}\right)\psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

mit dem gitterperiodischen äußerem Potential $v(\mathbf{r})$ betrachtet, ist das effektive Potential V^{KS} gitterperiodisch. Die Kohn-Sham-Orbitale werden in der Form von Bloch-Funktionen in der Ebenen-Wellen-Basis entsprechend Gleichung (3.14)

$$\psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \underbrace{\frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r})}_{u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

¹⁰In atomaren Einheiten.

entwickelt, mit den Gittervektoren \mathbf{L} und den reziproken Gittervektoren \mathbf{G} . Die Dichte ergibt sich nach Gleichung (2.23) und Abschnitt [3.2.3] in der Form

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V} \sum_i \int \frac{1}{V_{BZ}} f_i(\mathbf{k}) \left(\sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} c_{i, \mathbf{G}'}^*(\mathbf{k}) c_{i, \mathbf{G}}(\mathbf{k}) \exp(i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \mathbf{r}) \right) dk \\ &= \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \left(\frac{1}{V} \sum_i \int \frac{1}{V_{BZ}} f_i(\mathbf{k}) c_{i, \mathbf{G}'}^*(\mathbf{k}) c_{i, \mathbf{G}}(\mathbf{k}) dk \right) \exp(i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \mathbf{r}), \end{aligned}$$

wobei $f_i(\mathbf{k})$ die Besetzungszahlen der Orbitale sind. Die Fourier-Entwicklung nach Gleichung (3.8) ergibt sich in der Form

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \hat{n}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) \quad \text{mit } \hat{n}(\mathbf{G}) = \frac{1}{V} \int_{\Omega} n(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.17)$$

Einsetzen der Kohn-Sham-Orbitale in der Form nach Gleichung (3.16) in die Kohn-Sham-Gleichungen (3.15) und Integration über Ω ergibt die Kohn-Sham-Gleichungen in der Form

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left(-\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + v^{KS}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right) c_{i, \mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = \varepsilon_i(\mathbf{k}) c_{i, \mathbf{G}}(\mathbf{k}),$$

wobei insbesondere $v(\mathbf{r})$ als ein lokales Potential vorausgesetzt wurde.¹¹ Dabei müssen für jeden Ausbreitungsvektor \mathbf{k} die Bedingungen $\sum_i f_i(\mathbf{k}) = N_{El}$, wobei $f_i(\mathbf{k}) \in \{0, 2\}$ ist und

$$\int_{\Omega} u_i^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) u_{i'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{i, i'} \quad (3.18)$$

erfüllt sein, falls der Spin bei gerader Elektronenzahl N_{El} nicht explizit berücksichtigt wird¹². Wird der Spin explizit berücksichtigt, die Kohn-Shom-Orbitale werden also in der Form

$$\psi_{\sigma, i}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \underbrace{\frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\sigma, i, \mathbf{G}}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r})}_{u_{\sigma, i}(\mathbf{k}, \mathbf{r})} = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\sigma, i, \mathbf{G}}(\mathbf{k}) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \mathbf{r}) \quad (3.19)$$

angesetzt, müssen für jeden Ausbreitungsvektor \mathbf{k} die Bedingungen $\sum_{\sigma} \sum_i f_{\sigma, i}(\mathbf{k}) = N_{El}$, wobei $f_{\sigma, i}(\mathbf{k}) \in \{0, 1\}$ ist und

$$\int_{\Omega} u_{\sigma, i}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) u_{\sigma, i'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{i, i'} \quad (3.20)$$

gelten, wobei $\sigma \in \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$ ist. Dabei ergibt sich die Dichte entsprechend zu $n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n_{\sigma}(\mathbf{r})$ mit $n_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_i \int \frac{1}{V_{BZ}} f_{\sigma, i}(\mathbf{k}) |\psi_{\sigma, i}(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 dk$.

¹¹ Auf die besondere Behandlung der Terme für $\mathbf{G} = 0$ wird in Abschnitt [refkap:EW-PP:ES] eingegangen.

¹² Jedes Band kann mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt werden.

3.3 Zusammenfassung

Ein Vorteil der Gauß- und Slaterfunktionen liegt darin, daß gebundene Elektronen, die Elektronendichte ist also an den Kernpositionen lokalisiert, mit Hilfe relativ weniger Basisfunktionen dargestellt werden können. Ein Nachteil ist damit allerdings auch, daß delokalisierte Elektronen relativ schlecht dargestellt werden können. Weitere Nachteile sind die formal hohe Ordnung des Aufwandes zur Lösung des allgemeinen Eigenwertproblems und periodische Probleme können nur mit zusätzlichem Aufwand behandelt werden.

Umgekehrt können mit Ebenen-Wellen nicht-periodische Systeme nur relativ schlecht beschrieben werden¹³. Ein weiterer Vorteil der Ebenen-Wellen ist, daß entsprechend des folgenden Abschnittes [4] der Aufwand im wesentlichen von der Ordnung $O(N \log(N))$ ist, wobei N die Anzahl der Ebenen-Wellen bezeichnet¹⁴. Allerdings wird zur Beschreibung von lokalisierten Elektronendichten eine relativ hohe Anzahl von Ebenen-Wellen benötigt, so daß die Ebenen-Wellen nur sinnvoll im Zusammenhang mit Pseudopotentialen genutzt werden können.

Sollen auch die Kernkräfte bestimmt werden, so muß noch die sogenannte *Pulay Kraft* beachtet werden [Pul69, Pul87].

3.3.1 Pulay Kräfte

Analog zum Beweis des Hellmann-Feynman Theorems in Abschnitt [1.2.5] ergibt sich

$$\mathbf{F}_I = -\nabla_I \langle \Psi_0 | H_{EI} | \Psi_0 \rangle = \underbrace{-\langle \Psi_0 | \nabla_I H_{EI} | \Psi_0 \rangle}_{\mathbf{F}_I^{HFT}} - \underbrace{\langle \nabla_I \Psi_0 | H_{EI} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | H_{EI} | \nabla_I \Psi_0 \rangle}_{\tilde{\mathbf{F}}_I=0},$$

wobei Ψ_0 der Grundzustand bezüglich des elektronischen Hamiltonoperator H_{EI} ist. In der praktischen Durchführung auf dem Rechner kann nur eine endliche Anzahl von Basisfunktionen verwendet werden, so daß der zugrundeliegende Hilbertraum nicht vollständig dargestellt wird. Wird nun der Grundzustand Ψ_0 mit einer Slaterdeterminanten von Einteilchenfunktionen ψ_i dargestellt, wobei die Einteilchenfunktionen in einer endlichen Basis mit N Elementen entsprechend Gleichung (3.1)

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_k^N c_{ik} \chi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

¹³Das Volumen Ω muß dann relativ groß gewählt werden oder das Coulomb-Potential, welches durch die Poisson-Gleichung bestimmt ist, muß mit anderen Randbedingungen bestimmt werden.

¹⁴Die diskrete schnelle Fourier-Transformation skaliert mit $O(N \log(N))$.

entwickelt werden, verschwindet der Term $\tilde{\mathbf{F}}_I$ im allgemeinen nicht. Denn mit $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ und $H_{El} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$ gilt

$$\tilde{\mathbf{F}}_I = - \sum_i \sum_{kl}^N (\langle \nabla_i \chi_k | H_{El} - \varepsilon_i | \chi_l \rangle + \langle \chi_k | H_{El} - \varepsilon_i | \nabla_i \chi_l \rangle)$$

und $\tilde{\mathbf{F}}_I$ verschwindet im allgemeinen nur, wenn $\nabla_i \chi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ in dieser endlichen unvollständigen Basis darstellbar ist [SVB85].

Sind also die Basisfunktionen abhängig von den Kernpositionen, wie im Falle von Gauß- und Slaterfunktionen, muß der Korrekturterm $\tilde{\mathbf{F}}_I$ beachtet werden. Werden im Falle von Ebenen-Wellen nur die Basisfunktionen $\chi_{\mathbf{k}, \mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r})$ mit $\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}$ verwendet, verschwindet $\nabla_i \chi_{\mathbf{k}, \mathbf{G}}(\mathbf{r}) = 0$, falls das Volumen Ω nicht variiert wird. Dies ist ein entscheidender Vorteil im Rahmen der *ab initio* Moleküldynamik. Für variables Volumen¹⁵ muß der sogenannte *Pulay Stress* beachtet werden [FC86, DNK86, Van87].

3.3.2 Weitere Basen

Die Gauß- und Slaterfunktionen und die Ebenen-Wellen sind also grundlegend verschiedene Ansätze. Im Weiteren sollen nun einige weitere Typen von Basisfunktionen erläutert werden.

Gemischte und erweiterte Basen

Diese Basen sind Kombinationen aus lokalisierten Funktionen, wie den Gauß- und Slaterfunktionen, und aus delokalisierten Funktionen wie zum Beispiel den Ebenen-Wellen. Es wird also versucht, die jeweiligen Vorteile der Basistypen zu nutzen und die Nachteile zu unterdrücken. Es gibt vielfältige Möglichkeiten solche Kombinationen zu bilden. Die Implementationen sind normalerweise relativ spezifisch [Blö94, LHP97] und in der Regel treten hier auch die unerwünschten Pulay-Kräfte auf.

Wannier Funktionen

Dieser Ansatz beruht auf denen aus Abschnitt [3.2.2] bekannten Bloch-Funktionen. Entsprechend Abschnitt [3.2.2] bilden die Bloch-Funktionen als Eigenfunktionen des selbstadjungierten Hamiltonoperators H im Hilbertraum \mathcal{H}_{Ω} der über dem

¹⁵Soll der Druck konstant gehalten werden, muß das Volumen variiert werden und somit die Anzahl der Basen für konstantes E_{cut} .

Grundgebiet $\tilde{\Omega}$ quadratisch integrierbaren Funktionen ein vollständiges Orthogonalsystem. Seien die Blochfunktionen nun über dem Grundgebiet $\tilde{\Omega}$ mit Volumen $\tilde{V} = N_1 N_2 N_3 V$

$$\tilde{\psi}_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

normiert. Die unitäre Transformation, entsprechend den $N_1 N_2 N_3 \times N_1 N_2 N_3$ Matrixelementen $\frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{L})$ transformieren die normierten Bloch-Funktionen $\tilde{\psi}_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ in die sogenannten *Wannier-Funktionen*

$$w_n(\mathbf{r} - \mathbf{L}) = \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2 N_3}} \sum_{\mathbf{k}}^{N_1 N_2 N_3} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{L}) \tilde{\psi}_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_{\mathbf{k}}^{N_1 N_2 N_3} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} - \mathbf{R}).$$

Es ergibt sich, daß die Wannier-Funktionen wiederum ein vollständiges Orthonormalsystem im Hilbertraum $\mathbf{H}_{\tilde{\Omega}}$ bilden und die Rücktransformation ergibt die sogenannte *Bloch-Summe*

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{L}}^{N_1 N_2 N_3} w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}),$$

die aus einer am Orte \mathbf{L} lokalisierten Funktion $w_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, eine Funktion $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, welche die die Bloch-Bedingung erfüllt, erzeugt.

Die Wannier-Funktionen sind im Rahmen periodischer Systeme eine Alternative zu den Ebenen-Wellen. Unter bestimmten Voraussetzungen haben die Wannier-Funktionen bessere Lokalisierungseigenschaften als die Ebenen-Wellen [MV99].

Wavelets

Es gibt erste Ansätze mit Hilfe Wavelet basierter Methoden [GI98b], Verfahren zu entwickeln, deren Aufwand linear skaliert [GI98a, CAJ93], ohne daß die unerwünschten Pulay Kräfte auftreten.

Gittermethoden

Es gab erste Ansätze mit Hilfe Finiter-Differenzen-Verfahren auf uniformen Gittern [CP87]. Mittlerweile gibt es auch viele Ansätze mit moderneren Methoden, wie Methoden mit nicht uniformen Gitter, Mehrgittermethoden und Finite-Elemente Methoden [WWT89, BG92, CTS94, CTWS94, TT95]. Unter geeigneten Voraussetzungen skaliert der Aufwand dieser Verfahren linear, jedoch muß das Auftreten der Pulay Kräfte jeweils geprüft werden.

Kapitel 4

Ebene-Wellen Pseudopotential Methode

Entsprechend Abschnitt [3.3] kann die Dichtefunktionalmethode im Rahmen der Ebenen-Wellen-Basis in der praktischen Durchführung normalerweise nur sinnvoll genutzt werden, wenn Pseudopotentiale verwendet werden.

Es soll nun ein quantenmechanisches System mit N_{El} Elektronen und N_K Kernen betrachtet werden. Im Folgenden wird dabei der Spin nicht explizit berücksichtigt, sondern nur gegebenenfalls auf die entsprechenden Formulierungen eingegangen. Dazu soll im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie die Ebenen-Wellen-Basis nach Abschnitt [3.2] verwendet werden und es sollen periodische Randbedingungen gelten. Das äußere Potential $v(\mathbf{r})$ sei also periodisch mit dem Spat Ω , welcher das Volumen V besitzt. Die Kohn-Sham-Orbitale können als Bloch-Funktionen mit den Basisfunktionen $\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ entsprechend Gleichung (3.14) entwickelt werden ¹

$$\begin{aligned}\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}}\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} \exp(i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}),\end{aligned}\quad (4.1)$$

wobei $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{L}) = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ gitterperiodisch mit Ω ist und $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ mit dem Grundgebiet $\tilde{\Omega}$, welches das Volumen $\tilde{V} = N_1N_2N_3V$ besitzt. Weiterhin sollen die $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ die Orthonormalitätsbeziehungen ²

$$\int_{\Omega} u_{i,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})u_{i',\mathbf{k}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ii'}\quad (4.2)$$

entsprechend Gleichung (3.18) in Abschnitt [3.2.4] erfüllen und für die Elektro-

¹Zur expliziten Berücksichtigung des Spins siehe Gleichung (3.19).

²Zur expliziten Berücksichtigung des Spins siehe Gleichung (3.20).

nendichte ³ ergibt sich entsprechend Abschnitt [3.2.3]

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}}^{N_{SBZ}} w_{\mathbf{k}} \sum_i f_{i,\mathbf{k}} |\Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad \text{mit} \quad \sum_{\mathbf{k}}^{N_{SBZ}} w_{\mathbf{k}} = 1, \quad (4.3)$$

wobei N_{SBZ} Ausbreitungsvektoren \mathbf{k} mit geeigneten Gewichten $w_{\mathbf{k}} \in \mathbb{R}$ aus der Brillouin-Zone ausgewählt wurden und die $f_{i,\mathbf{k}}$ seien geeignete Besetzungszahlen ⁴.

Im Rahmen der Näherung der unveränderlichen Ionen lautet die zu lösende Kohn-Sham-Gleichung aller Valenzelektronen entsprechend Gleichung (2.43) in Abschnitt [2.3.4]

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{El-K}(\mathbf{r}) + v_H[n_V](\mathbf{r}) + v_{xc}[n_V](\mathbf{r})\right]\Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i,\mathbf{k}}\Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.4)$$

mit $v^{El-K}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{L}} \sum_{I_s, J_a} \Phi_{I_s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{I_s, J_a} - \mathbf{L})$, wobei I_s die verschiedenen Ionentypen, J_a die einzelnen Ionen der jeweiligen Ionentypen indiziert und \mathbf{L} Gittervektoren bezeichnet. Weiterhin sei $n_V(\mathbf{r})$ die Dichte aller N_V Valenzelektronen. Die totale Energie der Valenzzustände ergibt sich nach Gleichung (2.45) zu

$$\begin{aligned} E[n_V] = & T_s[n_V] + \underbrace{\int_{\Omega} v^{El-K}(\mathbf{r}) n_V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{E_{El-K}[n_V]} + \underbrace{\frac{1}{2} \int_{\Omega} \frac{n_V(\mathbf{r}) n_V(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}_{E_H[n_V]} + E_{xc}[n_V] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{L}} \sum_{(I_s, J_a) \neq (J_s, J_a)} \frac{Z_{I_s}^V Z_{J_s}^V}{|\mathbf{R}_{I_s, J_a} - \mathbf{R}_{J_s, J_a} - \mathbf{L}|}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Das Potential v^{El-K} soll nun durch ein Potential v^{PS} ersetzt werden. Nach dem Abschnitt [2.3.5] über Pseudopotentiale seien die normerhaltenden Pseudopotentiale $v_{I_s}^{PS}$ in der separablen Form nach Kleinman und Bylander

$$v_{I_s}^{PS} = v_{I_s, loc} + \sum_{l=0, l \neq l_{loc}}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l \frac{|\Delta v_{I_s, l}^{nl}| \langle \Psi_{I_s, l, m}^{PS} | \Delta v_{I_s, l}^{nl} \rangle}{\langle \Psi_{I_s, l, m}^{PS} | \Delta v_{I_s, l}^{nl} | \Psi_{I_s, l, m}^{PS} \rangle} \quad (4.6)$$

gegeben, wobei $\Delta v_{I_s, l}^{nl}(r) = v_{I_s, l}(r) - v_{I_s, loc}(r)$ und $v_{I_s, l}(r)$ entsprechende Radialfunktionen sind und $\Psi_{I_s, l, m}^{PS}(\mathbf{r}) = R_l^{I_s}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ die Valenzzustände des Pseudatoms mit Index I_s . Entsprechend der Zerlegung $\Phi_{I_s} = v_{I_s}^{ps, loc} + v_{I_s}^{ps, nl}$ kann das Potential v^{PS} mit Hilfe eines lokalen Anteils $v^{ps, loc}$ und eines nicht lokalen aber separablen Anteils $v^{ps, nl}$ in der Form

$$v^{El-K} \leftrightarrow v^{PS} = v^{ps, loc} + v^{ps, nl},$$

mit den jeweiligen Energien $E_{El-K} \approx E_{ps} = E_{ps, loc} + E_{ps, nl}$, definiert werden.

³Durch die Verwendung spezieller gewichteter \mathbf{k} -Punkte ist dieses eigentlich eine Näherung an die Elektronendichte, aber hier wird sie so definiert.

⁴Zur expliziten Berücksichtigung des Spins siehe Abschnitt (3.2.4).

4.1 Elektrostatische Energie

Im Folgenden wird mit $n(\mathbf{r})$ die Dichte der Valenzzustände bezeichnet und entsprechend wird für Z^V der Index V nicht mehr explizit angegeben. Zunächst soll die Summe der Energien

$$\underbrace{\frac{1}{2} \int_{\Omega} v_H(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{E_H[n]} + \underbrace{\int_{\Omega} v^{ps,loc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{E_{ps,loc}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{L}} \sum_K \frac{Z_{I_s} Z_{J_s}}{|\mathbf{R}_{I_s, I_a} - \mathbf{R}_{J_s, J_a} - \mathbf{L}|}}_{E_{K-K}} \quad (4.7)$$

betrachtet werden, wobei für E_{K-K} über die Indizes $K = \{(I_s, I_a, J_s, J_a) \mid \mathbf{R}_{I_s, I_a} - \mathbf{R}_{J_s, J_a} - \mathbf{L} \neq 0\}$ summiert wird.

4.1.1 Coulomb-Potential

Das Hartree-Potential oder Coulomb-Potential v^H ergibt sich aus der Lösung der Poisson-Gleichung

$$\nabla^2 v^H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}), \quad (4.8)$$

wobei $\int \frac{n v(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ der formalen Lösung entspricht. Lösen der Poisson-Gleichung mit periodischen Randbedingungen im Fourier-Raum liefert für die Entwicklungskoeffizienten nach Ebenen-Wellen

$$\hat{v}^H(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{|\mathbf{G}|^2} \hat{n}(\mathbf{G}) \quad \text{für } \mathbf{G} \neq 0,$$

mit $\hat{n}(\mathbf{G})$ nach Gleichung (3.17).

Nach Ihm, Zunger und Cohen [IZC79] divergieren die Größen $\hat{v}^H(\mathbf{G})$ und $\hat{v}^{ps,loc}(\mathbf{G})$ jeweils für $\mathbf{G} \rightarrow 0$, jedoch löschen sich die divergenten Anteile in der Summe aus, falls die Gesamtladung des Systems neutral ist.

4.1.2 Allgemeines Konzept

Wird nun ein System von Kernladungen Z_I an den Orten \mathbf{R}_I betrachtet, können mit Hilfe der Ewald Methode [all87] Singularitäten in den einzelnen Termen der Gleichung (4.7) entsprechenden Summe vermieden werden, falls das System von unendlicher Größe ist. Dazu wird jeder Kernladung Z_I eine *Gauß-Ladung*

$$n_I^{\text{Gauß}}(\mathbf{r}) = \sum_I -\frac{Z_I}{\pi^{\frac{3}{2}} (r_I^{\text{Gauß}})^3} \exp\left(-\left(\frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_I}{r_I^{\text{Gauß}}}\right)^2\right)$$

mit geeignetem Radius $r_I^{\text{Gauß}}$ zugeordnet und es gilt insbesondere

$$\int \frac{n_I^{\text{Gauß}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = -\frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \operatorname{erf}\left(\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}{r_I^{\text{Gauß}}}\right),$$

wobei $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-x'^2) dx'$ die Gaußsche-Fehlerfunktion ist. Mit $n^{\text{Gauß}}(\mathbf{r}) = \sum_I n_I^{\text{Gauß}}(\mathbf{r})$ kann die der Gleichung (4.7) entsprechende Summe in der Form

$$\begin{aligned}
E_H[n] + E_{ps,loc} + E_{K-K} &= E_H[n] + E_{ps,loc} + E_{K-K} \\
&+ \frac{1}{2} \int \int \frac{n^{\text{Gauß}}(\mathbf{r}) n^{\text{Gauß}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \frac{1}{2} \int \int \frac{n^{\text{Gauß}}(\mathbf{r}) n^{\text{Gauß}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&+ \int \int \frac{n^{\text{Gauß}}(\mathbf{r}') n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} - \int \int \frac{n^{\text{Gauß}}(\mathbf{r}') n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \int \int \frac{n^{\text{Gauß}}(\mathbf{r}) n^{\text{Gauß}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \int \frac{n^{\text{Gauß}}(\mathbf{r}') n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&+ \int \frac{n^{\text{Gauß}}(\mathbf{r}') n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\
&- \frac{1}{2} \int \int \frac{n^{\text{Gauß}}(\mathbf{r}) n^{\text{Gauß}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&+ \int \left(v^{ps,loc}(\mathbf{r}) - \int \frac{n^{\text{Gauß}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{2} \int \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r}) \tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}{\sqrt{r_I^{\text{Gauß}} + r_J^{\text{Gauß}}}} \right) - \sum_I \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{Z_I^2}{r_I^{\text{Gauß}}} \\
&\quad \underbrace{\hspace{15em}}_{E_{ES}} \\
&+ \sum_I \int \left(v_I^{ps,loc}(\mathbf{r}) - \int \frac{n_I^{\text{Gauß}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&\quad \underbrace{\hspace{15em}}_{\tilde{v}_I^{ps,loc}(\mathbf{r})}
\end{aligned} \tag{4.9}$$

geschrieben werden, wobei $\tilde{n}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) + n^{\text{Gauß}}(\mathbf{r})$ und $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$ die komplementäre Fehlerfunktion ist.

Periodisches System

Aus Gleichung (4.9) kann nun für ein periodisches System, welches insbesondere ein System unendlicher Größe ist, die Elektrostatische Energie E^{ES} pro Elementarzelle hergeleitet werden. Für die Elementarzelle Ω mit Volumen V und entsprechend mit

$$\begin{aligned}
n^{\text{Gauß}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{L}} \sum_{I_s, I_a} - \frac{Z_{I_s}}{\pi^{\frac{3}{2}} (r_{I_s}^{\text{Gauß}})^3} \exp \left(- \left(\frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_{I_s, I_a} - \mathbf{L}}{r_{I_s}^{\text{Gauß}}} \right)^2 \right) \\
\tilde{v}^{ps,loc}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{L}} \sum_{I_s, I_a} \tilde{v}_{I_s}^{ps,loc}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{I_s, I_a} - \mathbf{L}),
\end{aligned}$$

ergibt sich die Elektrostatistische Energie zu

$$\begin{aligned}
E_{ES} = & \underbrace{\frac{V}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{4\pi}{\mathbf{G}^2} |\hat{n}(\mathbf{G})|^2}_{E_H[\tilde{n}]} \\
& + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{L}} \sum_K \frac{Z_{I_s} Z_{J_s}}{|\mathbf{R}_{I_s, I_a} - \mathbf{R}_{J_s, J_a} - \mathbf{L}|} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\mathbf{R}_{I_s, I_a} - \mathbf{R}_{J_s, J_a} - \mathbf{L}|}{\sqrt{r_{I_s}^{\text{Gau\ss}} + r_{J_s}^{\text{Gau\ss}}}} \right)}_{\tilde{E}_{K-K}} \\
& - \underbrace{\sum_{I_s, I_a} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{Z_{I_s}^2}{r_{I_s}^{\text{Gau\ss}}}}_{E_{self}},
\end{aligned} \tag{4.10}$$

wobei für die schnell konvergierende Summe \tilde{E}_{K-K} über die Indizes $K = \{(I_s, I_a, J_s, J_a) \mid \mathbf{R}_{I_s, I_a} - \mathbf{R}_{J_s, J_a} - \mathbf{L} \neq 0\}$ summiert wird und $\hat{n}(\mathbf{G})$ die Entwicklungskoeffizienten nach Ebenen-Wellen sind.

4.2 Totale Energie

Es soll die totale Energie der Valenzzustände entsprechend Gleichung (4.5)

$$E_{total} = E_{kin} + E_{ps,loc} + E_{ps,nl} + E_{xc} + E_H[n] + E_{K-K}$$

pro Elementarzelle Ω mit Volumen V berechnet werden. Nach Abschnitt [4.1] ergibt sich, daß die totale Energie in der Form

$$E_{total} = E_{kin} + \tilde{E}_{ps,loc} + E_{ps,nl} + E_{xc} + E_H[\tilde{n}] + \tilde{E}_{K-K} - E_{self} \tag{4.11}$$

geschrieben werden kann. Mit Hilfe der Entwicklungskoeffizienten der Kohn-Sham-Orbitale nach Gleichung (4.1) und der Dichte nach Gleichung (3.17) können die einzelnen Terme berechnet werden, wobei die Orthonormalitätsbeziehung der Kohn-Sham-Orbitale entsprechend Gleichung (4.2) für den Grundzustand gilt.

4.2.1 Kinetische Energie

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \sum_i f_{i,\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} |\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2 |c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}}|^2 \tag{4.12}$$

4.2.2 Energie des lokalen Pseudopotentials

$$\tilde{E}_{ps,loc} = V \sum_{\mathbf{G}} \underbrace{\sum_{I_s} S_{I_s}(\mathbf{G}) \phi_{I_s}^{ps,loc}(\mathbf{G})}_{V^{ps,loc}(\mathbf{G})} \hat{n}^*(\mathbf{G}) \quad (4.13)$$

Dabei gilt für die sogenannten *Strukturfaktoren*⁵

$$S_{I_s}(\mathbf{G}) = \sum_{I_a} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{R}_{I_s,I_a}) \quad (4.14)$$

und für die *Formfaktoren* des lokalen Pseudopotentials entsprechend einer Besseltransformation⁶

$$\phi_{I_s}^{ps,loc}(\mathbf{G}) = \frac{4}{\pi} \int_0^\infty r^2 j_0(r|\mathbf{G}|) \left(v_{I_s}^{loc}(r) + \frac{Z_{I_s}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{r_{I_s}^{\text{Gauß}}}\right) \right) dr, \quad (4.15)$$

mit dem nach Gleichung (4.6) gegebenen Radialanteil $v_{I_s}^{loc}(r) = v_{l_{loc}}(r)$.

4.2.3 Energie des nicht-lokalen Pseudopotentials

$$E_{nl} = \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \sum_i f_{i,\mathbf{k}} \sum_{I_s,I_a} \sum_{l,m} w_{I_s,l}^{nl} \underbrace{\sum_{\mathbf{G}} \exp(-i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{R}_{I_s,I_a}) \phi_{I_s,l,m}^{ps,nl}(\mathbf{G}+\mathbf{k}) c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}}^2}_{f_{i,I_s,I_a,l,m}^{nl}(\mathbf{k})} \quad (4.16)$$

Die Formfaktoren des nicht-lokalen Pseudopotentials entsprechend der Besseltransformation zu

$$\phi_{I_s,l,m}^{ps,nl}(\mathbf{G}) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \int_0^\infty r^2 j_l(|\mathbf{G}|r) \Delta v_{I_s,l}^{nl}(r) R_{I_s,l}(r) y_{lm}(\vartheta_{\mathbf{G}}, \Phi_{\mathbf{G}}) dr, \quad (4.17)$$

mit dem nach Gleichung (4.6) gegebenen Radialanteilen $\Delta v_{I_s,l}^{nl}(r) = v_{I_s,l}(r) - v_{I_s,l_{loc}}(r)$ und $R_{I_s,l}(r) = R_l^I(r)$. Die Winkelanteile sind durch

$$y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) + (-1)^m Y_{l,-m}(\vartheta, \varphi)) & \text{für } m > 0 \\ Y_{l,0}(\vartheta, \varphi) & \text{für } m = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) - (-1)^m Y_{l,-m}(\vartheta, \varphi)) & \text{für } m < 0 \end{cases}$$

gegeben und die Vorfaktoren $w_{I_s,l}^{nl}$ können in der Form

$$w_{I_s,l}^{nl} = \frac{4\pi}{V} (2l+1) \left(\int_0^\infty r^2 R_{l,I_s}(r) \Delta v_{I_s,l}^{nl}(r) R_{l,I_s}(r) dr \right)^{-1} \quad (4.18)$$

geschrieben werden.

⁵Mit dem Faktor $\exp(i\mathbf{G}\mathbf{R}_{I_s,I_a})$ wird das Zentrum eines um den Ursprung zentrierten Potentials versetzt.

⁶Es gilt $\phi(G) = 4\pi(-i)^l \int_0^\infty r^2 dr \phi(r) j_j(Gr) dr$ mit Besselfunktionen j_l .

4.2.4 Austausch-Korrelationsenergie

Eine Möglichkeit die Nichtlinearität des Austausch-Korrelationsfunctionals im Rahmen der Näherung der unveränderlichen Ionen nach Abschnitt [2.3.4] zu berücksichtigen, ist die Austausch-Korrelationsenergie in der Form

$$E_{xc} = \int_{\Omega} \underbrace{(n(\mathbf{r}) + n^{pc}(\mathbf{r}))}_{\tilde{n}^{pc}(\mathbf{r})} \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}) + n^{pc}(\mathbf{r})) dr = V \sum_{\mathbf{G}} \hat{\varepsilon}_{xc}(\mathbf{G}) \hat{n}^{pc}(\mathbf{G}) \quad (4.19)$$

zu schreiben. Nach Louie [LFC82] reicht es aus, statt der Rumpfdichte die sogenannte *Partial-Rumpfdichte*

$$n^{pc}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) \underbrace{\sum_{I_s} S(\mathbf{G}) \phi_{I_s}^{pc}(\mathbf{G})}_{\hat{n}^{pc}(\mathbf{G})} \quad (4.20)$$

zu der Dichte der Valenzzustände zu addieren. Die Formfaktoren ergeben sich in der Form

$$\phi_{I_s}^{pc}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{V} \int_0^{\infty} r^2 j_0(|\mathbf{G}|r) n_{I_s}^{pc}(r) dr, \quad (4.21)$$

wobei $n_{I_s}^{pc}(r)$ dem Radialanteil der Partial-Rumpfdichte

$$n_{I_s}^{pc}(r) = \begin{cases} n_{I_s}^{c,AE}(r) & \text{für } r \geq r_{I_s}^{pc} \\ g(r) & \text{für } r < r_{I_s}^{pc} \end{cases}$$

entspricht, welche außerhalb eines fest gewählten Radius $r_{I_s}^{pc}$ mit der Rumpfdichte der All-Elektronenrechnung übereinstimmt und in Analogie zu den normerhaltenen Pseudopotentialen innerhalb glatter ist. Die Funktion $g(r)$ kann zum Beispiel in der Form eines Polynoms $g(r) = c_0 + \sum_{i=3}^6 c_i r^i$ angesetzt werden, dessen Freiheitsgrade so gewählt werden, daß die Steigung und die Krümmung von $g(r)$ im Ursprung verschwinden, $n_{I_s}^{pc}(r)$ an der Stelle $r_{I_s}^{pc}$ bis zur dritten Ableitung stetig ist und $g(r)$ monoton fallend ist [FS99].

Zur numerischen Berechnung ist dabei ε_{xc} die Austauschkorrelationsenergie des homogenen Elektronengases entsprechend der Lokalen-Dichte-Näherung nach Abschnitt [2.3.3]. Im Rahmen der verallgemeinerten Gradientenkorrektur wird zusätzlich der Gradient der Elektronendichte $\nabla n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} i\mathbf{G} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) n(\mathbf{G})$ und entsprechend der Partial-Rumpfdichte benötigt.

Wird der Spin explizit berücksichtigt, kann ein Spindichtefunktional entsprechend der Lokalen-Spin-Dichte-Näherung in Abschnitt [2.3.6] zur numerischen Berechnung verwendet werden ⁷.

⁷Siehe auch Gleichung (2.51), (3.19) und (3.20).

4.2.5 Elektrostatische Energie

Nach Gleichung (4.10) ergibt sich die elektrostatische Energie in der Form

$$E_{ES} = 2\pi V \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{|\hat{n}(\mathbf{G}) + \hat{n}^{\text{Gauß}}(\mathbf{G})|^2}{|\mathbf{G}|^2} + \tilde{E}_{K-K} - E_{\text{self}}.$$

Dabei ist der Entwicklungskoeffizient $\hat{n}^{\text{Gauß}}(\mathbf{G})$ durch

$$\hat{n}^{\text{Gauß}}(\mathbf{G}) = \sum_{I_s} S_{I_s}(\mathbf{G}) \phi_{I_s}^{\text{Gauß}}(\mathbf{G}), \quad (4.22)$$

mit den Formfaktoren

$$\phi_{I_s}^{\text{Gauß}}(\mathbf{G}) = -\frac{Z_{I_s}}{V} \exp\left(-\frac{1}{4}(r_{I_s}^{\text{Gauß}})^2 |\mathbf{G}|^2\right), \quad (4.23)$$

gegeben.

4.3 Gradient der Wellenfunktion

Zur Anwendung der Car-Parrinello Methode muß entsprechend Gleichung (1.52) die Variationsableitung $\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \langle \Psi_0 | H_{El} | \Psi_0 \rangle$ bestimmt werden. Die entsprechende Ableitung $\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} E[\{\psi_j^*\}]$ kann auch zur Minimierung des Energiefunktionals entsprechend Gleichung (2.27) genutzt werden. Nach Gleichung (2.28) und (2.29) gilt

$$\frac{\delta E_{\text{tot}}[\{\psi_j^*\}]}{\delta \psi_i^*} = \underbrace{\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}\right)}_{H^{KS}} \psi_i.$$

Zur Darstellung in der Ebenen-Wellen-Basis nach Gleichung (3.14) müssen also die Ausdrücke

$$\langle \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} | T + \underbrace{V^H + V^{ps,loc} + V^{xc}}_{V^{loc}} + V^{ps,nl} | \psi_{i,\mathbf{k}} \rangle$$

berechnet werden, wobei der Kohn-Sham-Hamiltonoperator H^{KS} entsprechend Abschnitt [4.2] in einen kinetischen Anteil $T = -\frac{1}{2} \nabla^2$, einen lokalen Anteil V^{loc} und einen nicht-lokalen Anteil $V^{ps,nl}$ zerlegt werden kann. Für die Kohn-Sham-Orbitale $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ können nun die einzelnen Anteile mit Hilfe der Entwicklungskoeffizienten $c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}}$ der Kohn-Sham-Orbitale nach Gleichung (4.1) berechnet werden, wobei die Orthonormalitätsbeziehung der Kohn-Sham-Orbitale entsprechend Gleichung (4.2) für den Grundzustand gilt.

4.3.1 Kinetischer Anteil

$$\langle \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} | T | \psi_{i,\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2 c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}}$$

4.3.2 Lokaler Anteil

$$\langle \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} | V^{loc} | \psi_{i,\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{V} \int_{\Omega} V^{loc}(\mathbf{r}) \underbrace{\left(\sum_{\mathbf{G}'} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}'} \exp(i\mathbf{G}'\mathbf{r}) \right)}_{\sqrt{V} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Dabei ist das lokale Potential durch

$$V^{loc}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \left(V^H(\mathbf{G}) + V^{ps,loc}(\mathbf{G}) \right) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) + V^{xc}(\mathbf{r})$$

gegeben, mit $V^{ps,loc}(\mathbf{G})$ nach Gleichung (4.13) und dem Austausch-Korrelations-Potential $V^{xc}(\mathbf{r}) = v_{xc}[n+n^{pc}](\mathbf{r})$ entsprechend Gleichung (2.32)⁸ und (4.20). Weiterhin gilt

$$V^H(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{|\mathbf{G}|^2} (\hat{n}(\mathbf{G}) + \hat{n}^{\text{Gau\ss}}(\mathbf{G})).$$

4.3.3 Nicht-Lokaler Anteil

$$\langle \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} | V^{ps,nl} | \psi_{i,\mathbf{k}} \rangle = \sum_{I_s, I_a} \sum_{l, m} w_{I_s, l}^{nl} f_{i, I_s, I_a, l, m}^{nl}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}_{I_s, I_a}) \phi_{I_s, l, m}^{ps, nl}(\mathbf{G} + \mathbf{k})$$

Dabei sind $w_{I_s, l}^{nl}$, $f_{i, I_s, I_a, l, m}^{nl}(\mathbf{k})$ und $\phi_{I_s, l, m}^{ps, nl}(\mathbf{G} + \mathbf{k})$ durch Gleichung (4.18), (4.16) und (4.17) gegeben.

4.4 Gradient der Kernpositionen

Die Kräfte, die auf die Kerne wirken, können im Grundzustand mit Hilfe des Hellmann-Feynman Theorems entsprechend Abschnitt [1.2.5] bestimmt werden.

⁸Zur expliziten Berücksichtigung des Spins oder zur Verwendung einer Gradientenkorrektur siehe Abschnitt [4.2.4].

Für den Gradienten $\frac{\partial E_{tot}}{\partial \mathbf{R}_{I_s, I_a}}$ ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{tot}}{\partial \mathbf{R}_{I_s, I_a}} &= \frac{\partial E_{ps,loc}}{\partial \mathbf{R}_{I_s, I_a}} + \frac{\partial E_{ES}}{\partial \mathbf{R}_{I_s, I_a}} + \frac{\partial E_{ps,nl}}{\partial \mathbf{R}_{I_s, I_a}} \\ &= -iV \sum_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{R}_{I_s, I_a}) \left(\frac{4\pi}{|\mathbf{G}|} \hat{n}^*(\mathbf{G}) \phi_{I_s}^{\text{Gauß}}(\mathbf{G}) + \hat{n}^*(\mathbf{G}) \phi_{I_s}^{ps,loc}(\mathbf{G}) + V^{xc*}(\mathbf{G}) \phi_{I_s}^{pc}(\mathbf{G}) \right) \\ &\quad + \sum_{\mathbf{L}} \sum_{\mathbf{K}} \frac{Z_{I_s} Z_{J_s}}{|\mathbf{R}_{I_s, I_a} - \mathbf{R}_{J_s, J_a} - \mathbf{L}|^2} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{|\mathbf{R}_{I_s, I_a} - \mathbf{R}_{J_s, J_a} - \mathbf{L}|}{\sqrt{r_{I_s}^{\text{Gauß}^2} + r_{J_s}^{\text{Gauß}^2}}} \exp\left(-\frac{|\mathbf{R}_{I_s, I_a} - \mathbf{R}_{J_s, J_a} - \mathbf{L}|^2}{r_{I_s}^{\text{Gauß}^2} + r_{J_s}^{\text{Gauß}^2}}\right) \right. \\ &\quad \left. + \operatorname{erfc}\left(\frac{|\mathbf{R}_{I_s, I_a} - \mathbf{R}_{J_s, J_a} - \mathbf{L}|}{\sqrt{r_{I_s}^{\text{Gauß}^2} + r_{J_s}^{\text{Gauß}^2}}}\right) \right) (\mathbf{R}_{I_s, I_a} - \mathbf{R}_{J_s, J_a} - \mathbf{L}) \\ &\quad - \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \sum_i f_{i,\mathbf{k}} \sum_{l,m} w_{I_s, l}^{nl} \mathfrak{S}\left(\mathbf{f}_{i, I_s, I_a, l, m}^{nl*} f(\mathbf{k}) f_{i, I_s, I_a, l, m}^{nl}(\mathbf{k})\right) \end{aligned}$$

mit $V^{xc}(\mathbf{G}) = \frac{1}{V} \int_{\Omega} V^{xc}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ und

$$\mathbf{f}_{i, I_s, I_a, l, m}^{nl} = \sum_{\mathbf{G}} (\mathbf{G} + \mathbf{k}) \exp(-i(\mathbf{G} + \mathbf{k})\mathbf{R}_{I_s, I_a}) \phi_{I_s, l, m}^{ps, nl}(\mathbf{G} + \mathbf{k}) c_{i, \mathbf{k}, \mathbf{G}}.$$

Die Terme $\hat{n}(\mathbf{G}) = \hat{n}(\mathbf{G}) + \hat{n}^{\text{Gauß}}(\mathbf{G})$, $\phi_{I_s}^{\text{Gauß}}(\mathbf{G})$, $\phi_{I_s}^{ps,loc}(\mathbf{G})$, $\phi_{I_s}^{pc}(\mathbf{G})$ und $f_{i, I_s, I_a, l, m}^{nl}(\mathbf{k})$ sind dabei durch die Gleichungen (4.22), (4.23), (4.15), (4.21) und (4.16) gegeben.⁹

4.5 Numerische Berechnung

Zur numerischen Berechnung der totalen Energie nach Abschnitt [4.2], dem Gradienten der Wellenfunktion nach Abschnitt [4.3] und dem Gradienten der Kernpositionen entsprechend Abschnitt [4.4] werden für jeden der N_{SBZ} \mathbf{k} -Punkte zur Entwicklung der Kohn-Sham-Orbitale $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ nur Funktionen $\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})$ der Ebenen-Wellen-Basis verwendet, deren kinetische Energie die Bedingung

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}$$

erfüllt, wobei der sogenannte *Abschneideradius* $E_{cut} > 0$ fest gewählt ist. Für den Ausbreitungsvektor $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$, der sogenannte Γ -Punkt, werden also näherungsweise

$$N_{PW} \approx \frac{V}{2\pi^2} E_{cut}^{\frac{3}{2}}$$

⁹ $\mathfrak{S}(c) = \frac{1}{2}(c - c^*)$ für $c \in \mathbb{C}$.

Ebenen-Wellen verwendet. Die Kohn-Sham-Orbitale $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ können nun in der Form

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \approx \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \sum_{\frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r})$$

approximiert werden, wobei insbesondere mit

$$c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} = \int_{\Omega} \chi_{\mathbf{G}}^* u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

die Minimaleigenschaft der Fourierpolynome gilt [Sto94].

Im Rahmen dieser endlichen Ebenen-Wellen-Basis dient im wesentlichen die diskrete Fouriertransformation (DFT) als Grundlage zur Berechnung der gewünschten Terme.

4.5.1 Diskrete Fouriertransformation

Sei $f(\mathbf{r})$ eine mit Ω periodische Funktion, wobei $\hat{f}(\mathbf{G}) = 0$ für $|\mathbf{G}| > G_{cut}$ gelten soll. Für $j = 1, 2, 3$ sei $\mathbf{g}_j^{max} = \max\{|\mathbf{g}_j| \mid \mathbf{g} \in \mathbf{Z}^3, |2\pi(h^t)^{-1}\mathbf{g}| \leq G_{cut}\}$, wobei die Matrix h entsprechend Gleichung (3.6) definiert ist. Nach dem *Sampling Theorem* [PTVF92] ist die Funktion f vollständig durch die Funktionswerte an den Stützstellen, die durch die Menge

$$R = \left\{ \mathbf{R} \in \Omega \mid \mathbf{R} = h\mathbf{N}\mathbf{n}, \mathbf{N} = \begin{pmatrix} \frac{1}{N_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{N_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{N_3} \end{pmatrix}, \mathbf{n} \in \mathbb{N}^3, 0 \leq \mathbf{n}_j < N_j, j = 1, 2, 3 \right\} \quad (4.24)$$

gegeben sind, bestimmt, falls $N_j \geq 2\mathbf{g}_j^{max} + 1$ für $j = 1, 2, 3$ fest gewählt ist. Mit Hilfe von Algorithmen zur schnellen Fouriertransformation (*Fast-Fourier-Transform*, FFT-Verfahren) [Sto94] können die $N = N_1 N_2 N_3$ Summen¹⁰

$$\begin{aligned} f(\mathbf{R}_\mathbf{n}) &= \sum_{\mathbf{G}} \hat{f}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{R}_\mathbf{n}) = DFT_{\mathbf{n}}^{inv}(\{\hat{f}(\mathbf{G})\}) \\ &= \sum_{\mathbf{m}_1=0}^{N_1-1} \sum_{\mathbf{m}_2=0}^{N_2-1} \sum_{\mathbf{m}_3=0}^{N_3-1} \underbrace{\hat{f}(2\pi(h^t)^{-1}\mathbf{m})}_{\mathbf{G}_\mathbf{m}} \exp(i2\pi(h^t)^{-1}\mathbf{m}h\mathbf{N}\mathbf{n}) \\ &= \sum_{\mathbf{m}_1=0}^{N_1-1} \sum_{\mathbf{m}_2=0}^{N_2-1} \sum_{\mathbf{m}_3=0}^{N_3-1} \hat{f}_{\mathbf{G}_\mathbf{m}} \prod_{j=1}^3 \exp\left(i\frac{2\pi}{N_j} \mathbf{m}_j \mathbf{n}_j\right) \end{aligned} \quad (4.25)$$

simultan ausgewertet werden, wobei der Aufwand dazu mit $O(N \log(N))$ skaliert. Ebenso können insbesondere aus den Funktionswerten $\{f_{\mathbf{R}_\mathbf{n}}\}$ wiederum die Ent-

¹⁰Dabei entspricht $\mathbf{m}_j = \mathbf{g}_j$ für $\mathbf{g}_j \geq 0$ und $\mathbf{m}_j = N_j + \mathbf{g}_j$ für $\mathbf{g}_j < 0$.

wicklungskoeffizienten

$$\begin{aligned}\hat{f}_{\mathbf{G}_m} &= \frac{1}{N} DFT_{\mathbf{m}}^{fw}(\{f_{\mathbf{R}_n}\}) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{m}_1=0}^{N_1-1} \sum_{\mathbf{m}_2=0}^{N_2-1} \sum_{\mathbf{m}_3=0}^{N_3-1} f_{\mathbf{R}_n} \prod_{j=1}^3 \exp\left(-i \frac{2\pi}{N_j} \mathbf{m}_j \mathbf{n}_j\right)\end{aligned}\quad (4.26)$$

schnell berechnet werden (vgl. Abbildung 4.1).

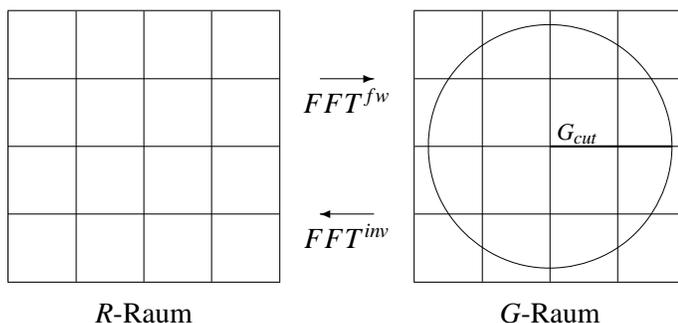


Abbildung 4.1: Die diskrete Fouriertransformation (DFT^{fw}) entsprechend Gleichung (4.26) transformiert die Darstellung einer periodischen Funktion im R -Raum in die Darstellung im G -Raum. Gleichung (4.25) entspricht der inversen Transformation (DFT^{inv}), welche auch als *Fouriersynthese* bezeichnet wird. Diese Transformationen können mit Hilfe von *FFT*-Verfahren durchgeführt werden.

4.5.2 Energien und Gradienten

In den Abschnitten [4.2], [4.3] und [4.4] werden die Energien und Gradienten im wesentlichen durch die Strukturfaktoren $S_{I_s}(\mathbf{G})$ entsprechend Gleichung (4.14), die Formfaktoren $\phi^{ps,loc}(\mathbf{G})$, $\phi_{I_s,l,m}^{ps,ml}(\mathbf{G})$, $\phi_{I_s}^{pc}(\mathbf{G})$, $\phi_{I_s}^{\text{Gauß}}(\mathbf{G})$ entsprechend den Gleichungen (4.15), (4.17), (4.21), (4.23) und der Dichte $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ oder deren Fouriertransformierten $\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{G})$ ausgedrückt.

Elektronendichte

Nach Voraussetzung erfüllen die $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ die Orthonormalitätsbedingungen (4.2) und die Dichte kann somit nach Gleichung (4.3) in der Form

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}}^{N_{SBZ}} w_{\mathbf{k}} \sum_i f_{i,\mathbf{k}} \sum_{\frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}} \sum_{\frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{G}'|^2 \leq E_{cut}} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}'}^* c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} \exp(i(\mathbf{G} - \mathbf{G}')\mathbf{r})$$

geschrieben werden. Die Entwicklungskoeffizienten der Elektronendichte ergeben sich mit $c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} = 0$ für $\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 > E_{cut}$ entsprechend Gleichung (3.17) in der

Form

$$\begin{aligned}\hat{n}(\mathbf{G}) &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}}^{N_{SBZ}} w_{\mathbf{k}} \sum_i f_{i,\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}'} \sum_{\mathbf{G}''} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}'} \underbrace{\frac{1}{V} \int_{\Omega} \exp(i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}'' - \mathbf{G})\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'-\mathbf{G}''}} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}}^{N_{SBZ}} w_{\mathbf{k}} \sum_i f_{i,\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}''} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}''}^* c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}+\mathbf{G}''}.\end{aligned}\quad (4.27)$$

Bezeichne nun K_{SBZ} die Menge der speziellen \mathbf{k} -Punkte der Brillouin-Zone. Für die Menge der verwendeten Gittervektoren $G = \{\mathbf{G} \mid \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}, \mathbf{k} \in K_{SBZ}\}$ kann nun der Abschneideradius der Gittervektoren $G_{cut} = \max_{\mathbf{G} \in G} |\mathbf{G}|$ definiert werden. Damit verschwinden die $\hat{n}(\mathbf{G})$ im Rahmen der endlichen Ebenen-Wellen-Basis entsprechend Gleichung (4.27) für $|\mathbf{G}| > 2G_{cut}$ (vgl. Abbildung 4.2).

Nach Abschnitt [4.5.1] reicht es also aus, die Dichte $n(\mathbf{r})$ an den $8N = 2N_1 2N_2 2N_3$ Stützstellen analog zu Gleichung (4.24)

$$\tilde{R} = \{\mathbf{R} \in \Omega \mid \mathbf{R} = h\tilde{N}\mathbf{n}, 0 \leq \mathbf{n}_j < \tilde{N}_j = 2N_j, N_j \geq 2\mathbf{g}_j^{max} + 1, j = 1, 2, 3\}$$

auszuwerten, um die Entwicklungskoeffizienten $\hat{n}(\mathbf{G})$ für die entsprechenden $8N$ reziproken Gittervektoren

$$\tilde{G} = \{\mathbf{G} \mid \mathbf{G} = 2\pi(h')^{-1}\mathbf{g}, -N_j < \mathbf{g}_j \leq N_j, j = 1, 2, 3\}$$

mit Hilfe einer FFT-Methode exakt zu bestimmen (vgl. Abbildung 4.3 *Links*), wobei insbesondere die $\hat{n}(\mathbf{G})$ mit $|\mathbf{G}| > 2G_{cut}$ verschwinden.

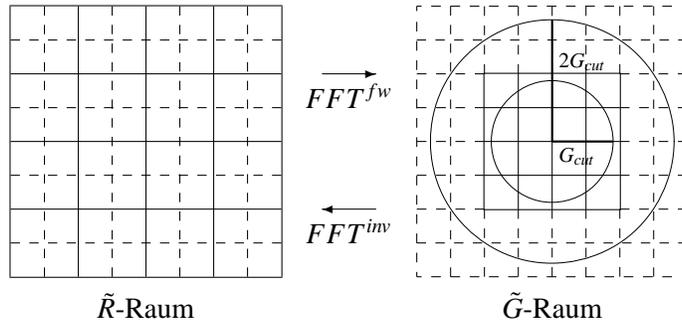


Abbildung 4.2: Mit $c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} = 0$ für $|\mathbf{G}'| > G_{cut}$ verschwinden die Koeffizienten $\hat{n}(\mathbf{G})$ für $|\mathbf{G}| > 2G_{cut}$. Die gestrichelten Linien entsprechen jeweils der Erweiterung des R -Raums und des G -Raums (vgl. Abbildung 4.1).

Mit Hilfe der Formfaktoren $\phi_{I_s}^{Gau\beta}(\tilde{G})$, $\phi_{I_s}^{pc}(\mathbf{G})$ und dem Strukturfaktor S_{I_s} können die Gauß-Ladungsdichte und die Partial-Rumpfdichte berechnet werden (vgl. Abbildung 4.3 *Rechts*).

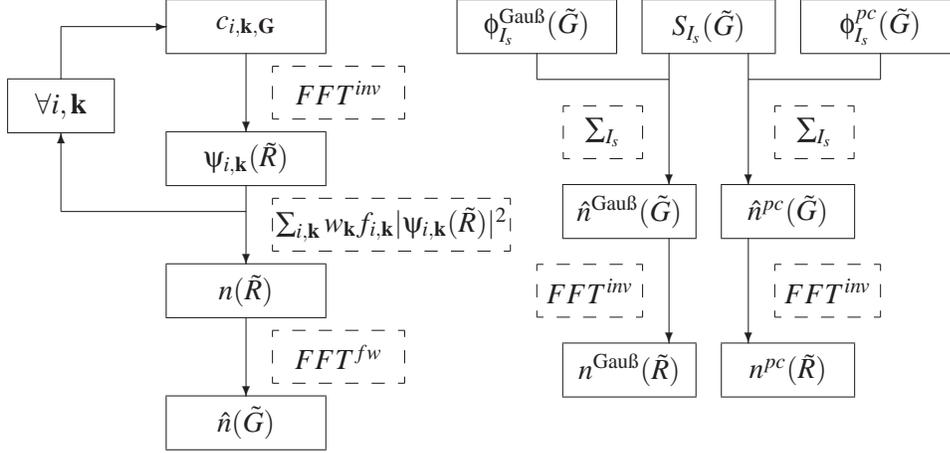


Abbildung 4.3: *Links*: Schematische Darstellung der Berechnung der Entwicklungskoeffizienten $\hat{n}(\tilde{G})$ zu gegebenen $c_{i, \mathbf{k}, \mathbf{G}}$ mit $c_{i, \mathbf{k}, \mathbf{G}} = 0$ für $|G| > G_{cut}$. Dabei kann die Fourieranalyse entweder mit einer FFT^{inv} mit $8N$ Gitterpunkten oder mit acht FFT^{inv} mit N Gitterpunkten berechnet werden. Im zweiten Fall werden die $c_{i, \mathbf{k}, \mathbf{G}}$ jeweils für festes $\mathbf{p} \in \{0, 1\}^3$ mit den *Positionsfaktoren* $P_{\mathbf{p}}(\mathbf{G}) = \exp(i2\pi \sum_{j=1}^3 \frac{\mathbf{g}_j \mathbf{p}_j}{2N_j})$ multipliziert, bevor jeweils eine FFT^{inv} mit N Gitterpunkten durchgeführt wird. *Rechts*: Schematische Darstellung der Berechnung der Gauß-Ladungsdichte und der Partial-Rumpfdichte.

Formfaktoren

Zur Berechnung der Formfaktoren $\phi^{ps,loc}(\mathbf{G})$, $\phi_{I_s, l, m}^{ps, nl}(\mathbf{G})$, $\phi_{I_s}^{pc}(\mathbf{G})$, $\phi_{I_s}^{Gau\beta}(\mathbf{G})$ und der Faktoren $w_{I_s, l}^{nl}$ entsprechend Gleichung (4.18) müssen Integrale der Form $\int_0^\infty f(r) dr$ numerisch bestimmt werden. Da für $r \rightarrow \infty$ die Radialanteile der Valenzzustände der Pseudoatome $R_l^I(r)$ und der Partial-Rumpfdichten $n_{I_s}^{pc}(r)$ exponentiell und die der Pseudopotentiale $v_{I_s, l}(r)$ proportional $\frac{1}{r}$ abfallen [Sch99], sind diese üblicherweise in der Form

$$\{(r_i, f_i) \mid f_i = f(r_i), r_i = \exp(x_i), x_i = x_1 + (i-1)h, i = 1, \dots, N\}$$

gegeben, wobei das sogenannte *logarithmische Intervall* $h > 0$ des *logarithmischen Gitters* $\{x_i\}$ und der minimale logarithmische Gitterpunkt $x_1 > 0$ fest gewählt sind¹¹ und insbesondere gilt die Beziehung $h = \ln(\frac{r_{i+1}}{r_i})$ für $i = 1, \dots, N-1$. Weiterhin wird vorausgesetzt, daß die logarithmischen Gitter der Radialanteile der Pseudopotentiale jeweils mit denen der Valenzzustände der Pseudoatome für gleiche Indizes I_s und l übereinstimmen. Mit Hilfe der Substitution $r = \exp(x)$ können zur numerischen Berechnung der Integrale

$$\int_{r_1}^{r_N} f(r) dr = \int_{x_1}^{x_N} \exp(x) f(\exp(x)) dx = \int_{x_1}^{x_N} r(x) f(r(x)) dx$$

¹¹Dies sind dann die logarithmischen Gitter die zur numerischen Bestimmung der entsprechenden Radialanteile benutzt werden [FS99, Kob00].

Verfahren verwendet werden, die ein äquidistantes Gitter voraussetzen. Zum Beispiel ergibt sich somit die *Simpsonsumme*¹² in der Form

$$S(\{f_i, r_i\}, h) = \frac{h}{3} (r_1 f_1 + 4r_2 f_2 + 2r_3 f_3 + 4r_4 f_4 + \dots + 2r_{N-2} f_{N-2} + 4r_{N-1} f_{N-1} + r_N f_N).$$

Somit können die gewünschten Faktoren numerisch berechnet werden.

Totale Energie

Sind die Dichten und die Faktoren entsprechend den beiden vorherigen Abschnitten bestimmt, kann die totale Energie entsprechend Abbildung 4.4 berechnet werden.

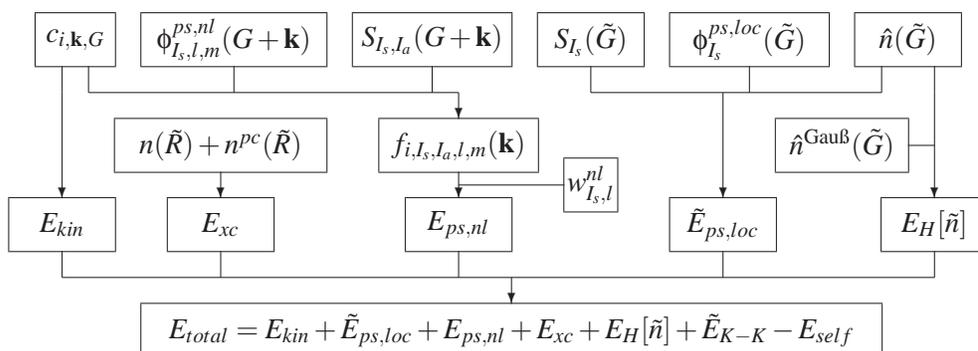


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Berechnung der totalen Energie der Valenzzustände, mit $S_{I_s,I_a}(\mathbf{G} + \mathbf{k}) = \exp(-i(\mathbf{G} + \mathbf{k})R_{I_s,I_a})$.

Unter Verwendung der endlichen Ebenen-Wellen-Basis kann die Austausch-Korrelationsenergie entsprechend Gleichung (4.19) mit Hilfe der diskreten Fouriertransformation durch eine endliche Summe in der Form

$$E_{xc} = V \sum_{G_{xc}} \hat{\epsilon}_{xc}(\mathbf{G}) \hat{n}^*(\mathbf{G}) = \frac{V}{N_{xc}} \sum_{R_{xc}} (n(\mathbf{R}) + n^{pc}(\mathbf{R})) \epsilon_{xc} (n(\mathbf{R}) + n^{pc}(\mathbf{R}))$$

approximiert werden, wobei G_{xc} der Menge der N_{xc} reziproken Gittervektoren und R_{xc} der dazugehörigen Menge von Stützstellen der diskreten Fouriertransformation entspricht. Ein Vorteil dieser Näherung ist, daß die Gradienten entsprechend Abschnitt [4.3] und [4.4] im Rahmen der endlichen Ebenen-Wellen-Basis analytisch bestimmt werden können. Ein Nachteil ist, daß die so definierte Austausch-Korrelationsenergie nicht mehr translationsinvariant ist¹³. Um den Fehler, der

¹²Die Simpsonsumme beruht auf der Simpsonregel und ist ein Verfahren 4. Ordnung [Sto94].

¹³Dadurch treten in der Energiefläche sogenannte *ripples* auf [WB94].

durch diesen Effekt entsteht möglichst gering zu halten, sollte ein möglichst feines Gitter verwendet werden. Daher bietet es sich an, das Gitter $R_{xc} = \tilde{R}$ mit dem entsprechenden reziproken Gitter $G_{xc} \tilde{G}$ entsprechend Abbildung 4.2 zu benutzen.

Zur Berechnung der schnell konvergierenden Summe \tilde{E}_{K-K} entsprechend Gleichung (4.10) wird nur über die Menge der Indizes $K_{R_{cut}} = \{(I_s, I_a, J_s, J_a) \mid \mathbf{R}_{I_s, I_a} - \mathbf{R}_{J_s, J_a} - \mathbf{L} \neq 0, |\mathbf{R}_{I_s, I_a} - \mathbf{R}_{J_s, J_a} - \mathbf{L}| < R_{cut}\}$ summiert, wobei $R_{cut} > 0$ ein fest gewählter Abschneideradius ist.

Gradient der Wellenfunktion

Mit $\psi_{i,\mathbf{k}}(\tilde{R})$ entsprechend Abbildung 4.3 und $V^H(\tilde{G}), V^{ps,loc}(\tilde{G}), \langle \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} | V^{ps,nl} | \psi_{i,\mathbf{k}} \rangle$ und $V^{xc}(\tilde{R})$ analog zu Abschnitt [4.3] kann der Gradient der Wellenfunktion entsprechend Abbildung 4.5 berechnet werden.

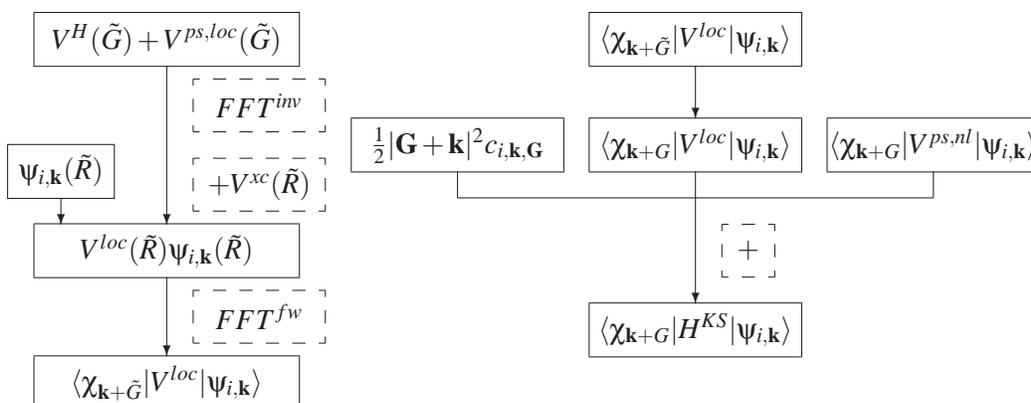


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Berechnung des Gradienten der Wellenfunktion. Auf Grund der Abhängigkeit von der Elektronendichte verschwinden die Faktoren $\langle \chi_{\mathbf{k}+\tilde{G}} | V^{loc} | \psi_{i,\mathbf{k}} \rangle$ im allgemeinen nicht, jedoch werden im weiteren nur die Faktoren $\langle \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} | V^{loc} | \psi_{i,\mathbf{k}} \rangle$ benötigt.

Gradient der Kernpositionen

Entsprechend Abschnitt [4.4] und Abbildung 4.6 kann der Gradient der Kernpositionen berechnet werden.

4.5.3 Zusammenfassung

Sei N_{PW} die Anzahl der Ebenen-Wellen, $N_{\mathbf{k}}$ die Anzahl der verwendeten \mathbf{k} -Punkte, N_{KS} die Anzahl der betrachteten Kohn-Sham-Valenzzustände und M_K die Anzahl der Pseudoatome innerhalb einer Elementarzelle. Damit skaliert der

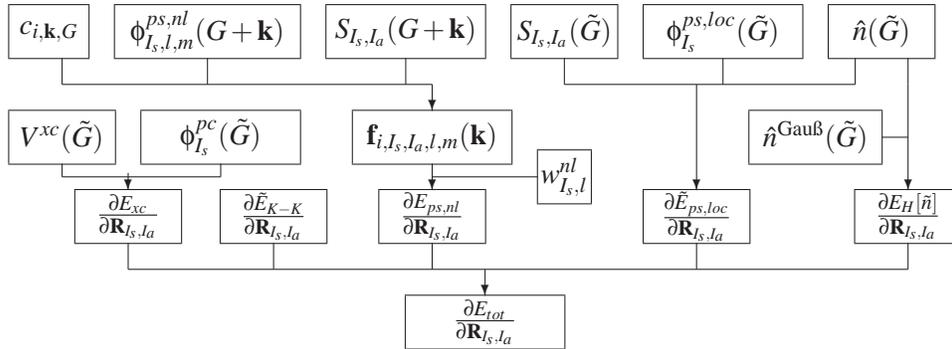


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Berechnung des Gradienten der Kernpositionen, mit $S_{I_s, I_a}(\mathbf{G}) = \exp(-i(\mathbf{G})R_{I_s, I_a})$.

Aufwand zur numerischen Berechnung der Energien und der Gradienten mit $O(N_{\mathbf{k}}N_{K_S}N_{P_W}(\log(N_{P_W}) + M_K))$, also im wesentlichen mit $O(N_{P_W} \log(N_{P_W}))$, da N_{P_W} gegenüber $N_{\mathbf{k}}, N_{K_S}$ und M_K sehr viel größer ist. Wird jedoch angenommen, daß N_{P_W} und N_{K_S} proportional zu M_K sind, skaliert der Aufwand mit $O(M_K^3)$.

Kapitel 5

Numerische Verfahren

Mit Hilfe der Ebenen-Wellen Pseudopotential Methode entsprechend Abschnitt [4] soll nun für fest gewählte Kernpositionen der Grundzustandsenergie der Kohn-Sham Valenzzustände numerisch berechnet. Weiterhin sollen lokale Minima der Kerkoordinatenkonfiguration bestimmt werden und die Moleküldynamik Methoden entsprechend Abschnitt [1.2] angewendet werden.

5.1 Berechnung des Grundzustands

Dazu müssen die Kohn-Sham Gleichungen aller Valenzzustände (4.4) gelöst werden. Die Nichtlinearität des Kohn-Sham Energiefunktional führt dazu, daß das Hartree-Potential $v_H[n]$ und das Austausch-Korrelationspotential $v_{xc}[n]$ über die Dichte von der Lösung abhängt. In der Matrixdarstellung des verallgemeinerten Eigenwertproblems entsprechend Gleichungen (2.5) und (3.4) hängt die Matrix des Kohn-Sham-Operators also wiederum von der Lösung ab.

Mit Hilfe der Methode des selbstkonsistenten Feldes ¹ kann dieses nichtlineare System iterativ gelöst werden. Dazu muß entsprechend Abbildung 5.1 in jedem Iterationsschritt das allgemeine Eigenwertproblem gelöst werden. Bei der Auswahl eines solchen Lösungsverfahrens muß beachtet werden, daß die Anzahl N_{PW} der benötigten Ebenen-Wellen Basisfunktionen $\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ relativ groß ist ² und somit ein explizites Aufstellen der Matrix $\langle \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} | H^{KS} | \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \rangle$ vermieden werden sollte. Damit sind konventionelle Methoden ³, deren Speicherverbrauch mit $O(N_{PW}^2)$ und deren Rechenaufwand mit $O(N_{PW}^3)$ skaliert, im Rahmen der Ebenen-Wellen Pseudopotentialmethode nicht geeignet. Nach Abschnitt [4.5] skaliert der Aufwand zur Berechnung einer Matrix-Vektor Multiplikation der Form $H^{KS}\psi$ mit

¹Dies entspricht den sogenannten SCF(*Self Consistent Field*)-Verfahren.

²Typischerweise 100 Ebene-Wellen Basisfunktionen für jedes Atom [PTA⁺92].

³Siehe zum Beispiel [Kel99, Sto94].

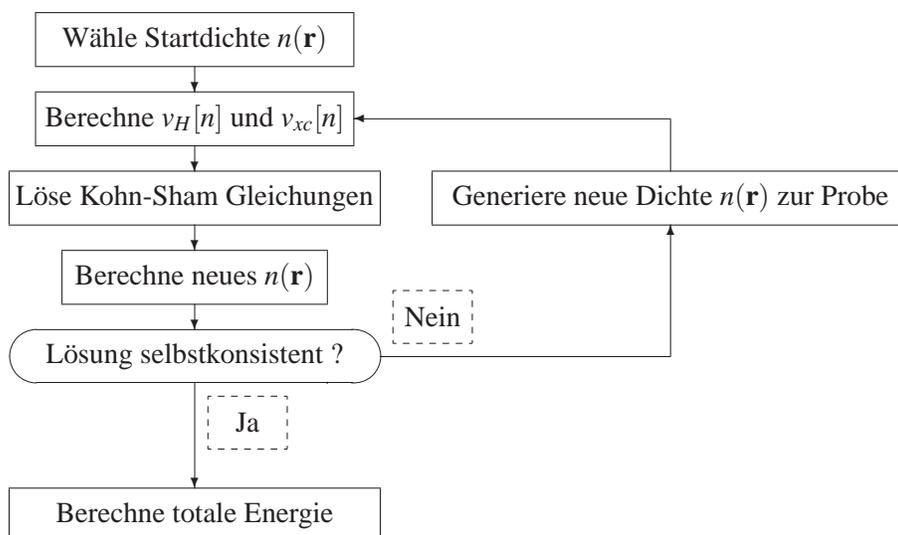


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Methode des selbstkonsistenten Feldes. Dabei wird eine neue Probedichte meist aus den vorherigen Dichten generiert [Wil02]. Sind die Kohn-Sham Gleichungen selbstkonsistent gelöst, kann die totale Energie analog zu Gleichung 2.25 berechnet werden.

$O(N_{PW} \log(N_{PW}))$) und somit sind Verfahren geeignet, die explizit nur Matrix-Vektor Multiplikationen und nicht die Matrix H^{KS} benötigen.

Daher bietet sich als alternative Methode die Minimierung des Kohn-Sham Energiefunktionals entsprechend Gleichung (2.27) an. Einen ersten Ansatz dazu lieferten Car und Parrinello [CP85]. Dabei wird die Car-Parrinello Melkuldynamik Methode entsprechend Abschnitt [1.2.4] verwendet. Für einen geeigneten Startzustand der Kohn-Sham Orbitale und fest gewählter Kernpositionen wird die Bewegungsgleichung (1.52) der Orbitale mit der Nebenbedingung der Orthonormalität der Orbitale genutzt, um durch Abkühlen der fiktiven Temperatur der Orbitale das Energiefunktional zu minimieren. Diese *indirekte* Minimierung unter Nebenbedingung kann auch *direkt* mit Hilfe eines Verfahrens der *konjugierten Gradienten*(CG) *direkt* durchgeführt werden.

5.1.1 Band-für-Band PCG-Verfahren

Wird allgemein das Minimierungsproblem einer hinreichend glatten Funktion $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ betrachtet, so basieren die Verfahren der konjugierten Gradienten auf der sukzessiven Minimierung von f in eindimensionalen Teilräumen, wobei jeweils die vorausgegangenen Näherungen berücksichtigt werden. Dabei unterscheiden sich die CG-Verfahren in der Wahl der Suchrichtungen. Der Algorithmus 5.1 entspricht dem CG-Verfahren nach Fletcher und Reeves [FR64] und aus diesem ergibt sich

Algorithmus 5.1 Das Verfahren der konjugierten Gradienten nach Fletcher und Reeves. Ist insbesondere f zweimal stetig differenzierbar und die Niveaumenge $W(x^{(0)}) = \{x \in \mathbb{R}^n | f(x) \leq f(x^{(0)})\}$ beschränkt, dann stoppt das CG-Verfahren von Fletcher und Reeves entweder nach endlich vielen Schritten mit $\nabla f(x^{(m+1)}) = 0$ oder es gilt $\lim_{m \rightarrow \infty} \|\nabla f(x^{(m+1)})\| = 0$ [Gri98]. Die Suchrichtungen $d^{(m)}$ werden als *konjugierte Gradienten* oder *Richtungen* bezeichnet.

$x^{(0)} \in \mathbb{R}^n$ gegeben, $m = 0$
 $d^{(0)} = -\nabla f(x^{(0)})$
while $-\nabla f(x^{(m)}) \neq 0$ **do**
 Liniensuche: Bestimme α_m mit $f(x^{(m)} + \alpha_m d^{(m)}) = \min_{\alpha \in \mathbb{R}} f(x^{(m)} + \alpha d^{(m)})$
 $x^{(m+1)} = x^{(m)} + \alpha_m d^{(m)}$
 $\beta_m = \frac{\nabla f(x^{(m+1)})^T \nabla f(x^{(m+1)})}{f(x^{(m)})^T \nabla f(x^{(m)})}$
 $d^{(m+1)} = -\nabla f(x^{(m+1)}) + \beta_m d^{(m)}$, $m = m + 1$
end while

mit $\beta_{m+1} = \frac{\nabla f(x^{(m+1)})^T (\nabla f(x^{(m+1)}) - \nabla f(x^{(m)}))}{f(x^{(m)})^T \nabla f(x^{(m)})}$ das CG-Verfahren nach Polak und Ribière [Pol97].

Zur Minimierung, des Kohn-Sham Energiefunktionals unter der Nebenbedingung der Orthonormalität der Zustände, soll nun das Verfahren von Fletcher und Reeves angewendet werden. Dazu werden N_{KS} Einteilchenfunktionen ψ_i in einer geeigneten endlichen Basis entwickelt und somit übernimmt das Energiefunktional $E[\{\psi_j\}]$ die Rolle der Funktion $f(x)$ ⁴.

Steilste Abstiegsrichtung

Analog zu Gleichung (2.27) und Gleichung (1.52) ergibt sich die steilste Abstiegsrichtung in der Form

$$\zeta_i = -\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} [E[\{\psi_j^*\}] - \varphi[\{\psi_j^*\}]] = -H\psi_i + \sum_{j=1}^{N_{KS}} \lambda_{ij} \psi_j,$$

wobei λ_{ij} die Langrangemultiplikatoren entsprechend der Nebenbedingung $\varphi[\{\psi_j^*\}] = \sum_{ij}^{N_{KS}} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})$ sind. Weiterhin kann analog zum Beweis von Gleichung (2.27) die Matrix $\Lambda = (\lambda_{ij})$ bei geeigneter unitärer Transformation der Orbitale ψ_j als Diagonalmatrix $\Lambda = (\lambda_i \delta_{ij})$ angenommen werden, woraus sich für $\zeta_i = 0$ die Kohn-Sham-Gleichung und somit insbesondere $\lambda_i = \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle$ ergibt. Daher wird für N_{KS} orthonormale Zustände $\{\psi_i\}$ die steilste Abstiegsrichtung bei Variation über ein einzelnes ψ_i zunächst in der Form

$$\zeta_i^{(m)} = -(H - \lambda_i^{(m)})\psi_i^{(m)} \quad \text{mit } \lambda_i^{(m)} = \langle \psi_i^{(m)} | H | \psi_i^{(m)} \rangle \quad (5.1)$$

⁴Zur Vereinfachung der Schreibweise wird hier zunächst auf eine weitere Indizierung, wie die des Spin oder der \mathbf{k} -Punkte, verzichtet.

und damit entsprechend der Orthogonalitätsbedingungen in der Form

$$\tilde{\zeta}_i^{(m)} = \zeta_i^{(m)} - \sum_{j \neq i}^{N_{KS}} \langle \Psi_j | \zeta_i^{(m)} \rangle \Psi_j \quad (5.2)$$

angesetzt, wobei m den Iterationsindex des CG-Verfahrens, welches zur Minimierung des Energiefunktionals $E[\Psi_i^*]$ verwendet wird⁵, bezeichnet. Insbesondere folgt mit Gleichung (5.1), daß $\tilde{\zeta}_i^{(m)}$ orthogonal zu $\Psi_i^{(m)}$ ist, welches eine notwendige Bedingung entsprechend der Forderung der Normalität der Zustände ist⁶.

Vorkonditionierung

Algorithmus 5.2 Das Verfahren der konjugierten Gradienten nach Fletcher und Reeves mit Vorkonditionierung. Dabei ist C die Matrix zur Vorkonditionierung.

$x^{(0)} \in \mathbb{R}^n$ gegeben, $m = 0$
 $g^{(0)} = \nabla f(x^{(0)})$ und $d^{(0)} = -h^{(0)} = -C^{-1}g^{(0)}$
while $-\nabla f(x^{(m)}) \neq 0$ **do**
 Liniensuche: Bestimme α_m mit $f(x^{(m)} + \alpha_m d^{(m)}) = \min_{\alpha \in \mathbb{R}} f(x^{(m)} + \alpha d^{(m)})$
 $x^{(m+1)} = x^{(m)} + \alpha_m d^{(m)}$
 $g^{(m+1)} = \nabla f(x^{(m+1)})$
 $h^{(m+1)} = C^{-1}g^{(m+1)}$
 $\beta_m = \frac{g^{(m+1)T}h^{(m+1)}}{g^{(m)T}h^{(m)}}$
 $d^{(m+1)} = -h_{(m+1)} + \beta_m d^{(m)}$, $m = m + 1$
end while

Allgemein kann zur Konvergenzbeschleunigung des Verfahren der konjugierten Gradienten von Fletcher und Reeves die Methode der Vorkonditionierung verwendet werden [Gri98]. Dabei geht das Verfahren entsprechend Algorithmus 5.2 für quadratisches $f(x) = x^T A x - b^T x$ mit der positiv definiten Matrix A und einer positiv definiten Matrix C in das klassische CG-Verfahren von Hestenes und Stiefel mit Vorkonditionierung zur Lösung eines linearen Gleichungssystems $Ax = b$ über. In diesem Fall ist die Konvergenzrate durch den Term $\frac{\sqrt{\kappa}-1}{\sqrt{\kappa}+1}$ mit der spektralen Konditionszahl $\kappa(C^{-1}A) = \frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}}$ bestimmt. Mit $C = A$ gilt insbesondere $\nabla f(x^{(1)}) = 0$ und entsprechend $Ax^{(1)} = b$. Für das Eigenwertproblem $(A - \epsilon I)x = 0$ mit selbstadjungierter $n \times n$ Matrix A ist die Konvergenzrate für einen Eigenwert ϵ_m typischerweise durch den Quotienten $\frac{\epsilon_{m+1} - \epsilon_m}{\epsilon_{\max} - \epsilon_{\min}}$ charakterisiert, wobei die n Eigenwerte $\epsilon_{\min} = \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots \leq \epsilon_n = \epsilon_{\max}$ aufsteigend geordnet seien. Zur Vorkonditionierung

⁵Hier wird zum Beispiel im Rahmen der endlichen Ebenen-Wellen-Basis mit $E[\Psi_i^*] : \mathbb{C}^{N_{pw}} \cong \mathbb{R}^{2N_{pw}} \rightarrow \mathbb{R}$ die Funktion bezeichnet, die sich für einen fest gewählten Index i aus $E[\{\Psi_j^*\}]$ für fest gewählte Entwicklungskoeffizienten der Zustände $\{\Psi_j\}_{j \neq i}$ ergibt.

⁶Und nach Gleichung (5.2) ist $\tilde{\zeta}_i^{(m)}$ orthogonal zu $\Psi_i^{(m)}$ und $\{\Psi_j\}_{j \neq i}$.

ist im allgemeinen eine Approximation des Operators $(A - \lambda I)$ geeignet, wobei λ eine Näherung eines gesuchten Eigenwertes ε_i ist [BDD⁺00].

Im Rahmen der Ebenen-Wellen Pseudopotential Methode soll Algorithmus 5.2 zur Minimierung des Kohn-Sham-Energiefunktionals verwendet werden. Die Konvergenzrate hängt im wesentlichen von der Bandbreite des Spektrums des vorkonditionierten Hamiltonoperators $C^{-1}H$ ab. Seien die N_{PW} Eigenvektoren $\{\phi_i\}$ der Eigenwerte $\varepsilon_1 \leq \dots \leq \varepsilon_{N_{PW}}$ der als konstant angenommenen $N_{PW} \times N_{PW}$ Hamiltonmatrix H orthonormal gewählt und der Zustand ψ_i als Störung des Eigenvektors ϕ_i in der Form

$$\psi_i = \phi_i + \underbrace{\sum_{j \neq i}^{N_{PW}} c_j \phi_j}_{\tilde{\psi}_i}$$

gegeben. Einsetzen von ψ_i in Gleichung (5.1) liefert für die steilste Abstiegsrichtung

$$\zeta_i = (\lambda_i - \varepsilon_i)\phi_i + \sum_{j \neq i}^{N_{PW}} (\lambda_i - \varepsilon_j)c_j \phi_j \quad \text{mit } \lambda_i = \varepsilon_i + \sum_{j \neq i}^{N_{PW}} |c_j|^2$$

und mit $\sum_{j \neq i}^{N_{PW}} |c_j|^2 = 0$ ergibt sich

$$-\tilde{r}(\psi_i) = \sum_{j \neq i}^{N_{PW}} (\varepsilon_i - \varepsilon_j)c_j \phi_j,$$

der hier so definierte residuale Vektor ⁷. Werden dessen Summanden jeweils mit den Faktoren $\frac{1}{\varepsilon_j - \varepsilon_i}$ multipliziert ⁸, ergibt sich der exakte Fehlervektor $\tilde{\psi}_i$. Ist die Suchrichtung ein skalares Vielfaches des Fehlervektors $\tilde{\psi}_i$, so wird der entsprechende Fehler mit Hilfe einer exakten Liniensuche eliminiert. Im Rahmen der Ebenen-Wellen Pseudopotential Methode zeigt sich, daß mit zunehmenden $|\mathbf{G}|$ die Hamiltonmatrix H diagonaldominant ist, da die Terme der potentiellen Energie gegenüber der kinetische Energie dann verschwindend klein sind. Die Entwicklungskoeffizienten des residualen Vektors können daher für energetisch hohe Ebene-Wellen-Basiszustände $\chi_{\mathbf{G}}$ mit Hilfe der kinetischen Energien

$$\tilde{r}(\psi_i)_{\mathbf{G}} = \sum_{j \neq i}^{N_{PW}} \left(\langle \chi_{\mathbf{G}} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_{\mathbf{G}} \rangle - \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \right) c_j \phi_{j,\mathbf{G}}$$

approximiert werden.

Eine geeignete Matrix $M = C^{-1}$ zur Vorkonditionierung kann daher in der Form

$$M_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} = \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \frac{27 + 18x + 12x^2 + 8x^3}{27 + 18x + 12x^2 + 8x^3 + 16x^4} \quad (5.3)$$

⁷Eigentlich ist $\tilde{r}(\psi_i)$ eine Näherung in zweiter Ordnung des residualen Vektors.

⁸Dies entspricht $(H - \varepsilon_i)^{-1} \tilde{r}(\psi_i)$.

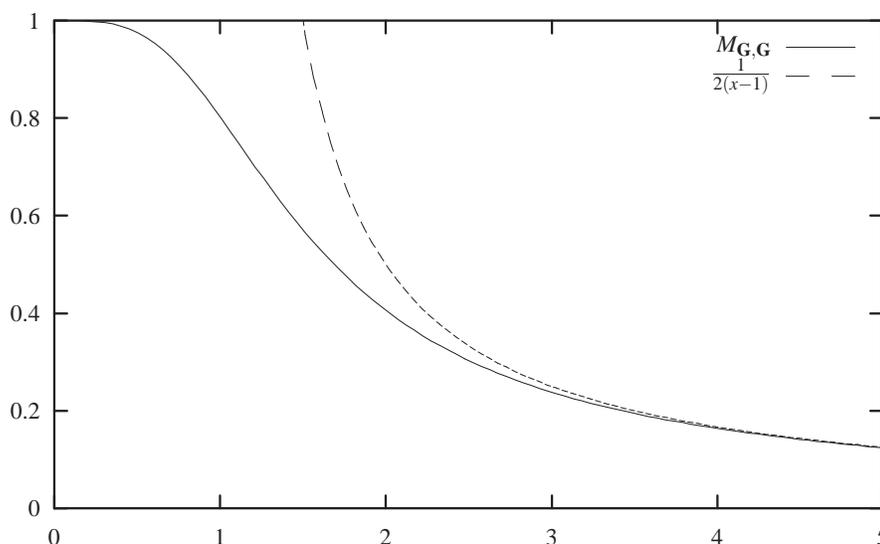


Abbildung 5.2: Graph der Elemente $M_{\mathbf{G},\mathbf{G}}$ der Matrix zur Vorkonditionierung. Insbesondere gilt $M_{\mathbf{G},\mathbf{G}}(0) = 1$ und die erste, zweite und dritte Ableitung verschwinden für $x = 0$, damit die Entwicklungskoeffizienten der energetisch niedrigeren Ebenen-Wellen-Basiszustände im Gegensatz zu den energetisch höheren unverändert bleiben.

gewählt werden, wobei

$$x = \frac{\langle \chi_{\mathbf{G}} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_{\mathbf{G}} \rangle}{\langle \psi_i^{(m)} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i^{(m)} \rangle}$$

ist [TPA89]. Damit werden nur die Entwicklungskoeffizienten der energetisch höheren Ebenen-Wellen-Basiszustände transformiert (vgl. Abbildung 5.2), so daß sie näherungsweise dem Fehlervektor entsprechen und somit simultan mit nahezu gleicher Rate konvergieren.

Die vorkonditionierte steilste Abstiegsrichtung ergibt sich entsprechend den Gleichungen (5.2), (5.3) und Algorithmus 5.2 zu

$$\eta_i^{(m)} = M \tilde{\zeta}_i^{(m)}. \quad (5.4)$$

Analog zur verwendeten steilsten Abstiegsrichtung $\tilde{\zeta}_i^{(m)}$ im vorherigen Abschnitt soll die verwendete vorkonditionierte steilste Abstiegsrichtung

$$\tilde{\eta}_i^{(m)} = \eta_i^{(m)} - \langle \psi_i^m | \eta_i^{(m)} \rangle - \sum_{j \neq i}^{N_{KS}} \langle \psi_j | \eta_i^{(m)} \rangle \psi_j$$

orthogonal zu dem Zustand $\psi_i^{(m)}$ und den Zuständen $\{\psi_j\}_{j \neq i}$ sein.

Konjugierte Richtungen

Entsprechend Algorithmus 5.2 ergibt sich die konjugierte Richtung in der Form

$$\Phi_i^{(m)} = \begin{cases} \tilde{\eta}_i^{(m)} & \text{für } m = 0 \\ \tilde{\eta}_i^{(m)} + \frac{\langle \tilde{\eta}_i^{(m)} | \tilde{\zeta}_i^{(m)} \rangle}{\langle \tilde{\eta}_i^{(m-1)} | \tilde{\zeta}_i^{(m-1)} \rangle} \Phi_i^{(m-1)} & \text{sonst} \end{cases}$$

und ist insbesondere nicht orthogonal zum Zustand $\Psi_i^{(m)}$, daher wird die entsprechend orthogonalisierte konjugierte Richtung

$$\tilde{\Phi}_i^{(m)} = \Phi_i^{(m)} - \langle \Psi_i^{(m)} | \Phi_i^{(m)} \rangle$$

verwendet.

Liniensuche

In den Algorithmen 5.1 und 5.2 entspricht die Liniensuche einer Minimierung über einem eindimensionalen Unterraum $\{\alpha d^{(m)}\}_{\alpha \in \mathbb{R}}$. Da die mit Hilfe der normalisierten konjugierten Richtung $\tilde{\Phi}_i^{(m)} = \frac{\tilde{\Phi}_i^{(m)}}{\|\tilde{\Phi}_i^{(m)}\|}$ gebildeten Zustände

$$\tilde{\Psi}_i^{(m)}(\theta) = \Psi_i^{(m)} \cos(\theta) + \tilde{\Phi}_i^{(m)} \sin(\theta)$$

für jedes $\theta \in \mathbb{R}$ normalisiert und orthogonal zu allen Zuständen $\{\Psi_j\}_{j \neq i}$ sind, kann hier zur Einhaltung der Orthonormalitätsbedingungen der Winkel θ_{\min} bestimmt werden, welcher das Energiefunktional $E[(\tilde{\Psi}_i^{(m)}(\theta))^*] = E(\theta)$ minimiert und somit $\Psi_i^{(m+1)} = \tilde{\Psi}_i^{(m)}(\theta_{\min})$ gesetzt werden.

Es genügt eine genährte Minimalstelle $\tilde{\theta}_{\min}$ zu berechnen. Es ist sinnvoll, dazu eine Methode zu verwenden, die möglichst wenige Auswertungen des Energiefunktionals $E[(\tilde{\Psi}_i^{(m)}(\theta))^*]$ benötigt, da diese relativ teuer sind⁹. Die Funktion $E(\theta)$ kann entsprechend der Entwicklung als trigonometrische Reihe in der Form

$$E(\theta) \approx \tilde{E}(\theta) = A + B \cos(2\theta) + C \sin(2\theta)$$

approximiert werden. Durch das lineare Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \tilde{E}(0) &= E(0) \\ \left. \frac{\partial \tilde{E}}{\partial \theta} \right|_{\theta=0} &= \left. \frac{\partial E}{\partial \theta} \right|_{\theta=0} \\ \left. \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial^2 \theta} \right|_{\theta=0} &= \left. \frac{\partial^2 E}{\partial^2 \theta} \right|_{\theta=0} \end{aligned}$$

⁹Zum Beispiel ist das sonst häufig verwendete Armijio-Verfahren daher nicht geeignet.

sind die drei Unbekannten $B = -\frac{1}{4} \frac{\partial^2 E}{\partial^2 \theta} \Big|_{\theta=0}$, $C = \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial \theta} \Big|_{\theta=0}$ und $A = E(0) - B$ bestimmt und eine gesuchte genäherte Minimalstelle $\tilde{\theta}_{\min}$ ist entsprechend dem notwendigen Kriterium $\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \theta}(\theta) = 0$ und dem hinreichenden Kriterium $\frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial^2 \theta}(\theta) > 0$ durch die Bedingung

$$\tilde{\theta}_{\min} = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left(-\frac{\frac{\partial E}{\partial \theta} \Big|_{\theta=0}}{\frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial^2 \theta} \Big|_{\theta=0}} \right) \quad \text{mit} \quad \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial^2 \theta} \Big|_{\theta=0} = -4B \cos(2\tilde{\theta}_{\min}) - 4C \sin(2\tilde{\theta}_{\min}) > 0$$

und $-\frac{\pi}{2} < \tilde{\theta}_{\min} < \frac{\pi}{2}$ gegeben. Die dazu benötigten Terme werden analog zu Abschnitt [4.5] berechnet. Dabei entspricht $E(0)$ der totalen Energie, die erste Ableitung an der Stelle $\theta = 0$ wird mit Hilfe des Gradienten der Wellenfunktion $H\psi_i^{(m)}$ in der Form

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} \Big|_{\theta=0} = \langle \tilde{\phi}_i^{(m)} | H | \psi_i^{(m)} \rangle + \langle \psi_i^{(m)} | H | \tilde{\phi}_i^{(m)} \rangle = 2\Re \left(\langle \tilde{\phi}_i^{(m)} | H | \psi_i^{(m)} \rangle \right)$$

berechnet und mit einer Funktion $\rho(\mathbf{r}) = \frac{f_i}{V} 2\Re \left(\tilde{\phi}_i^{(m)}(\mathbf{r})^* \psi_i^{(m)}(\mathbf{r}) \right)$ ergibt sich für die zweite Ableitung

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial^2 \theta} \Big|_{\theta=0} &= 2 \left(\langle \tilde{\phi}_i^{(m)} | H | \tilde{\phi}_i^{(m)} \rangle - \langle \psi_i^{(m)} | H | \psi_i^{(m)} \rangle \right) \\ &\quad + \underbrace{\int_{\Omega} v_H[\rho](\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) dr}_{A_H} + \underbrace{\int_{\Omega} \rho(\mathbf{r})^2 \frac{\partial V^{xc}}{\partial n}(\mathbf{r}) dr}_{A_{xc}}, \end{aligned}$$

wobei f_i die Besetzungszahl des Zustandes ψ_i , V das Volumen der Elementarzelle Ω und $V^{xc}(\mathbf{r})$ das Austausch-Korrelationspotential entsprechend Abschnitt [4.3.2] ist. Der Term A_H kann mit Hilfe der Fouriertransformierten $\hat{\rho}$ analog zum Hartree-Term in Abschnitt [4.2.5] berechnet werden.

Zur Durchführung dieser Liniensuche müssen also zusätzlich zu der totalen Energie und dem Gradienten der Wellenfunktion $H\psi_i^{(m)}$ im wesentlichen nur die Terme $H\tilde{\phi}_i^{(m)}$, A_H und A_{xc} berechnet werden. Insbesondere wird auf Grund der Verwendung der zweiten Ableitung kein vom Problem abhängiger Parameter benötigt¹⁰.

Durchführung der Minimierung

Im Rahmen des vorkonditionierten Verfahrens der konjugierten Gradienten kann das Kohn-Sham-Energiefunktional unter der Nebenbedingung der Orthonormalität entsprechend Abbildung 5.3 minimiert werden.

¹⁰Würde etwa statt der zweiten Ableitung eine weitere Auswertung des Energiefunktionals an einer Stelle $\theta' \neq 0$ zur Bestimmung der drei Koeffizienten A, B, C verwendet, so entspräche θ' einem zu wählenden *Schrittweitenparameter*.

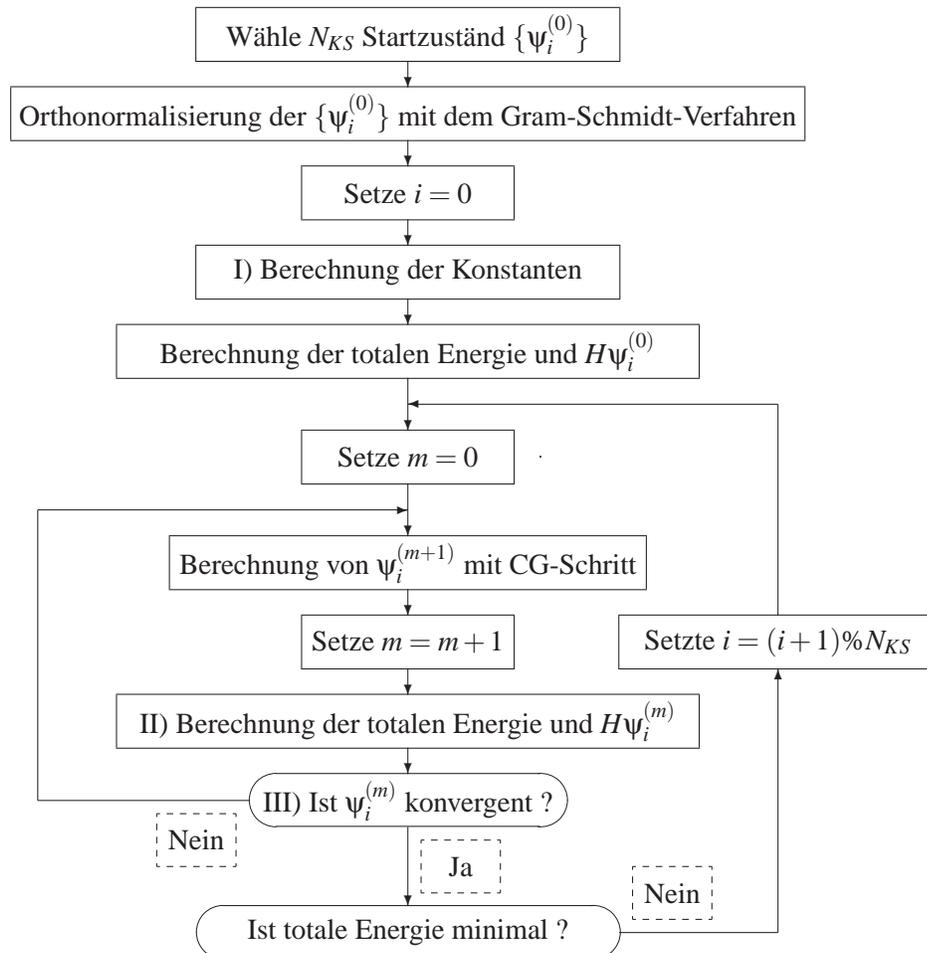


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Minimierung des Kohn-Sham-Energiefunktional mit Hilfe des vorkonditionierten Verfahrens der konjugierten Gradienten. I) Berechnung und Speicherung aller von den Zuständen unabhängigen Werte entsprechend Abschnitt [4.2], [4.3] und [4.5]. II) Zur Berechnung der Dichte entsprechend Gleichung (4.27), der kinetischen Energie entsprechend Gleichung (4.12) und der Energie des nicht-lokalen Pseudopotentials entsprechend Gleichung (4.13) wird ausgenutzt, daß sich nur Zustand $\psi_i^{(m)}$ geändert hat. III) Da das Kohn-Sham-Potential von der Dichte und damit von allen Zuständen abhängig ist, ist es sinnvoll nicht mehr als drei oder vier aufeinanderfolgende Iterationen über einen Index i zuzulassen (vgl. Abbildung 5.4).

Statt entsprechend Abbildung 5.3 II alle über die Iteration konstanten Werte zu speichern, können um Speicherplatz zu sparen auch einige Faktoren „on the fly“ berechnet werden. Soll insbesondere der Grundzustand zu nur einer festen Kernkoordinatenkonfiguration berechnet werden, genügt es die Faktoren des Potentials $V^{ps,loc}$, der Gaußdichte $n^{Gauß}$ und der Partial-Rumpfdichte n^{pc} und die Energien E_{self} und E_{K-K} abzuspeichern.

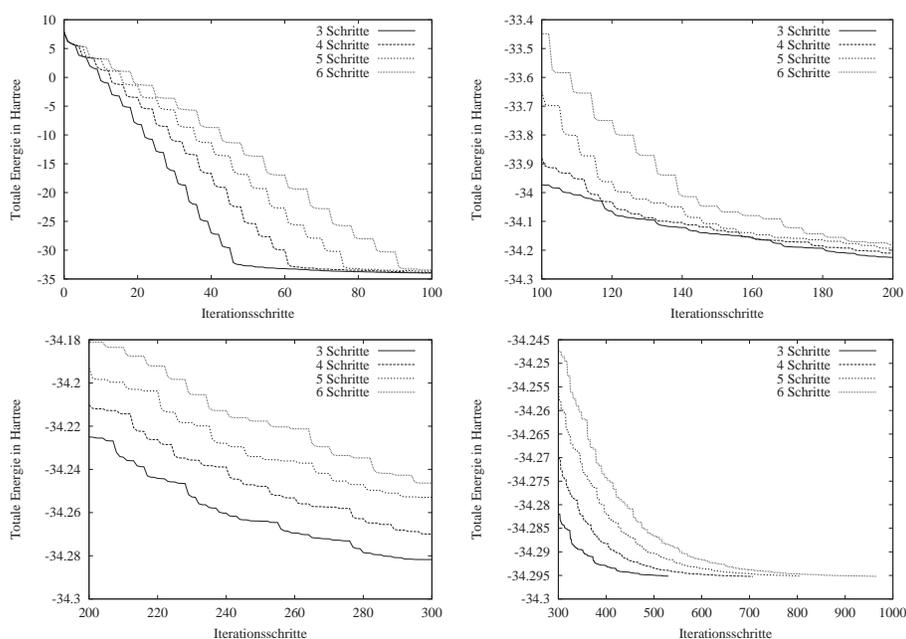


Abbildung 5.4: Vergleich verschiedener konstanter Anzahlen von Iterationen über einen Zustand zum Index i zur Durchführung des Verfahrens der vorkonditionierten konjugierten Gradienten. Es wurde der Grundzustand eines GaAs-Kristalls mit 16 doppelt angenommenen Zuständen berechnet (vgl. Abschnitt [5.1.2]). Weiterhin wurde nur der Γ -Punkt berücksichtigt und als Kriterium zum Erreichen des Minimums die relative Änderung der totalen und der kinetischen Energie verwendet. Entsprechend den Graphen ist hier eine Wahl von drei Schritten geeignet.

Die Entscheidung entsprechend Abbildung 5.3 III kann entsprechend der relativen Änderung der kinetischen Energie des Zustandes $\psi_i^{(m)}$ und der relativen Änderung der totalen Energie getroffen werden. Eine andere einfache Möglichkeit ist, immer eine fest gewählte Anzahl von Iterationen über einen Index i durchzuführen (vgl. Abbildung 5.4). Die Entscheidung ob der Grundzustand erreicht ist, kann an Hand der relativen oder absoluten Änderung der totalen Energie und der kinetischen Energie getroffen werden.

Werden nun N_K \mathbf{k} -Punkte betrachtet, müssen die gitterperiodischen Funktionen $u_{i,\mathbf{k}}$ der Zustände $\psi_{i,\mathbf{k}}$ die Orthonormalitätsbedingungen entsprechend Gleichung (4.2) erfüllen. Die äußere Schleife über den Index i in dem Algorithmus entsprechend Abbildung 5.3 wird durch eine Schleife über das Indexpaar (i, \mathbf{k}) ersetzt

und insbesondere muß das Grams-Schmidt-Verfahren jeweils nur auf Zustände zu einem k -Punkt angewendet werden. Damit vervielfacht sich der Aufwand des Algorithmus im wesentlichen um den Faktor N_K . Wird der Spin explizit berücksichtigt müssen die Orthonormalitätsbedingungen entsprechend Gleichung (3.20) erfüllt sein und der Aufwand verdoppelt sich im wesentlichen.¹¹ Werden pro Indexpaar (\mathbf{k}, σ) jeweils N_{KS} Kohn-Sham-Zustände $\psi_{0,\mathbf{k},\sigma}, \dots, \psi_{N_{KS}-1,\mathbf{k},\sigma}$ betrachtet, so skaliert der Aufwand zur Einhaltung der Orthonormalitätsbedingungen für einen Durchlauf der äußeren Schleife von dem Algorithmus entsprechend Abbildung 5.3 mit $O(2N_K N_{KS}^2)$.

5.1.2 Numerische Ergebnisse

Die hier beschriebene Methode der *Band-für-Band* Minimierung mit Hilfe des vorkonditionierten Verfahrens der konjugierten Gradienten wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit in der Programmiersprache C implementiert. Zur Durchführung der folgenden numerischen Experimente werden Pseudopotentiale verwendet, die mit dem Programmpaket *phiPP98* [FS99] erstellt wurden. Zur Approximation des Austausch-Korrelations-Funktional wird die Lokale-Dichte-Näherung entsprechend Abschnitt [2.3.3] verwendet. Zur schnellen Fouriertransformation wird das Programmpaket *FFTW* [FJ98] verwendet. Die Startzustände werden zufällig gewählt. Betrachtet wird ein Gallium-Arsen Kristall mit einer Elementarzelle entsprechend Abbildung 5.5. Es werden vier gewichtete \mathbf{k} -Punkte verwendet¹². Pro Elementarzelle werden 16 doppelt angenommene Zustände betrachtet. Das Band-für-Band PCG-Verfahren wird auf eine, zwei und vier Elementarzellen des Kristalls für verschiedene Abschneideradien E_{cut} angewendet. Entsprechend Tabelle 5.1 zeigt sich:

- Die Vorkonditionierung erzielt die gewünschte Wirkung, denn die Anzahl der benötigten Iterationsschritte zur Minimierung eines Systems ist nahezu unabhängig von der Wahl des Abschneideradius E_{cut} .
- Die Anzahl der Iterationsschritte skaliert linear mit der Systemgröße.
- Wird ein System betrachtet, so skaliert die Laufzeit wie erwartet mit $O(N_{PW} \log(N_{PW}))$.
- Der Aufwand des Verfahrens skaliert entsprechend Abschnitt [4.5.3] mit $O(M_K^3)$, jedoch liegen die hier betrachteten Systemgrößen noch nicht im asymptotischen Bereich.

¹¹Das Minimierungsproblem kann als ein System von Minimierungsproblemen zu je einem Indexpaar (\mathbf{k}, σ) aufgefaßt werden, welche über die Dichte und das Spindichtefunktional gekoppelt sind.

¹²Für die genauen Daten siehe [BKNS97].

E_{cut} [Rydberg]	N_{PW}	Iterationen	Laufzeit [s]	E_{tot} [Hartree]
2	68	1249	22.8	-32.973
4	182	1238	50.2	-33.9927
8	492	1228	106.4	-34.3552
16	1345	1234	301.2	-34.6413
32	3732	1218	919.1	-34.6803
64	10354	1201	2657.4	-34.685
$O(N_{PW}^x)$			0.95	-1.45658
2	129	2865	91.7	-66.0386
4	343	2845	222.2	-67.9512
8	939	2763	533.9	-68.6866
16	2588	2744	1512.6	-69.2541
32	7044	2710	5380.2	-69.3319
64	20303	2732	13533.8	-69.3411
$O(N_{PW}^x)$			1.00	-1.45201
2	249	5819	363.3	-132.014
4	679	5635	950.4	-135.968
8	1865	5435	2500.8	-137.448
16	5171	5358	7619.0	-138.586
32	14488	5374	28683.7	-138.73
64	40588	5356	65138.7	-138.76
$O(N_{PW}^x)$			1.05	-1.34085

E_{cut} [Rydberg]	Iterationen	Laufzeit [s]
2	1.11	1.99
4	1.09	2.12
8	1.07	2.27
16	1.05	2.33
32	1.07	2.48
64	1.08	2.31

Tabelle 5.1: *Oben:* Das obere Drittel sind die Ergebnisse zur Berechnung einer Elementarzelle, das mittlere Drittel zu zwei Elementarzelle und das untere zu vier Elementarzellen. Diese Berechnungen wurden auf einem *Dual-Pentium III* Rechner mit $800MHz$ ausgeführt. In den Zeilen $O(N_{PW}^x)$ ist die gemessene Ordnung angegeben mit der die Laufzeit des Band-für-Band Verfahren in Abhängigkeit der Anzahl der Ebenen-Wellen skaliert und die gemessene Ordnung des relativen Fehlers, wobei sich dieser auf den Wert E_{tot} mit $E_{cut} = 64$ bezieht. *Unten:* Hier sind die an Hand der oberen Tabelle berechneten Ordnungen angegeben mit der die Anzahl der Iterationen des Band-für-Band PCG-Verfahren und die Laufzeit in Abhängigkeit der Anzahl der Elementarzellen für einen festen Wert E_{cut} skalieren.

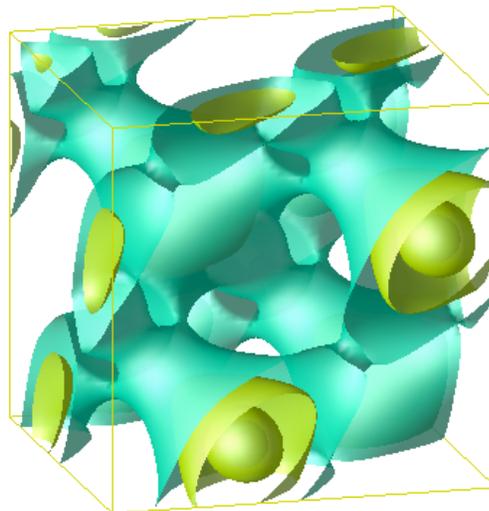
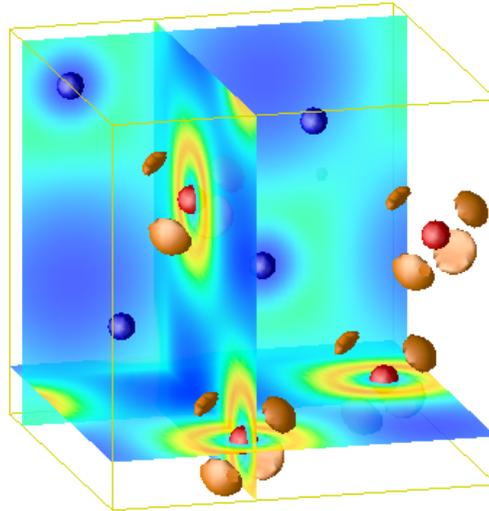


Abbildung 5.5: Elementarzelle mit Kantenlänge $10.47a.u.$ eines Gallium-Arsen Kristalls. Die vier Gallium Kerne sind blau und die vier Arsen Kerne rot gefärbt.

Zusätzlich wurde das implementierte Verfahren mit dem Programmpaket *fhimd96* [BKNS97] verglichen. Dieses Programmpaket verwendet statt des Band-für-Band PCG-Verfahren den gedämpften Joannopoulos Algorithmus [BKNS97]. Auf diesen soll hier jedoch nicht eingegangen werden, da hier nur das implementierte Programm validiert werden soll. Dazu werden insbesondere identische Pseudopotentiale verwendet. Mit dem hier implementierten und dem *fhi96md* Programm wurde die Grundzustandsenergie einer Elementarzelle des GaAs-Kristalls berechnet, wobei nur der Γ -Punkt betrachtet wurde. Die totale Energie beträgt bei beiden Programmen -34.295 Hartree. Der *fhi96md* benötigt eine Laufzeit von 61.10s und das Band-für-Band PCG-Verfahren 122.43s. Ein Vorteil des *fhi96md* Programm ist, daß es die Symmetrien des Kristalls ausnutzt. Werden die Koordinatenpositionen leicht gestört, so benötigt das Band-für-Band-Verfahren 127.03s. Für das *fhi96md* Programm konnten keine geeigneten Parameter gefunden werden, um Konvergenz zu erreichen.

5.1.3 Zusammenfassung

Im Rahmen der Ebenen-Wellen Pseudopotentialmethode kommen zur numerischen Berechnung der Grundzustandsenergie auf Grund der hohen Anzahl der benötigten Ebenen-Wellen nur iterative Methoden, die nicht die explizit aufgestellte Hamiltonmatrix benötigen, in betracht. Die hier implementierte Methode der Band-für-Band Minimierung mit Hilfe des vorkonditionierten Verfahrens der konjugierten Gradienten zur Bestimmung des Grundzustandes hat verschiedene günstige Eigenschaften [TPA89, PTA⁺92]. Im Gegensatz zur Car-Parrinello Methode werden keine vom Problem abhängende Parameter, wie die Zeitschrittweite oder die fiktive Masse der Zustände, benötigt. Da „Band-für-Band“ minimiert wird, ist im Gegensatz zur Verwendung des Gradienten aller Bänder der Speicherverbrauch geringer und es treten auch für relativ große Systeme üblicherweise keine Instabilitäten in der Dichte auf. Auf Grund der Vorkonditionierung ist die Anzahl der benötigten Iterationen nahezu unabhängig von der Wahl des Abschneideradius E_{cut} .

5.2 Parallelisierung

Zur Behandlung möglichst großer Systeme ist eine Parallelisierung der Ebene-Wellen Methode notwendig. In diesem Abschnitt werden daher die wichtigsten Aspekte zur Parallelisierung einer Ebene-Wellen Pseudopotentialmethode erläutert. Insbesondere wird nur der Γ -Punkt berücksichtigt¹³. Somit können die Zustände

¹³Statt einer Berechnung mit mehreren \mathbf{k} -Punkten, kann auch eine Berechnung nur mit dem Γ -Punkt durchgeführt werden, in dem das Grundgebiet $\tilde{\Omega}$ als Elementarzelle Ω angesehen wird (vgl. Abbildung 3.1 *Links*).

als reelle Funktionen $\psi_i(\mathbf{r})$ angesetzt werden. Damit gilt insbesondere für die Entwicklungskoeffizienten die Beziehung $c_{i,\mathbf{G}}^* = c_{i,-\mathbf{G}}$ und somit halbiert sich der benötigte Speicherplatz.

Entscheidend ist die Verteilung der Daten über die Prozessoren. Eine Möglichkeit ist, die Zustände über die Prozesse zu verteilen. Dann kann das FFT-Verfahren sequentiell durchgeführt werden, jedoch ist die Anzahl der verwendeten Ebenen-Wellen durch den Speicherplatz eines Prozessors begrenzt. Eine andere Möglichkeit ist das der diskreten Fouriertransformation zugrundeliegende reziproke Gitter und das entsprechende reelle Gitter über die Prozesse zu verteilen. In diesem Fall ist die Anzahl der betrachteten Zustände durch den Speicherplatz eines Prozessors begrenzt. Durch Kombination dieser beiden Möglichkeiten, können die jeweiligen Nachteile unterdrückt und die entsprechenden Vorteile genutzt werden. Dazu werden die $N_p = N_{p_1}N_{p_2}$ Prozessoren indiziert $P_{(p_1,p_2)}$. Die Zustände werden entsprechend der ersten Möglichkeit den N_{p_1} disjunkten Mengen $\mathcal{P}_{p_1} = \{P_{(p_1,1)}, \dots, P_{(p_1,N_{p_2})}\}$ zugeordnet. Für jede Menge \mathcal{P}_{p_1} wird entsprechend der zweiten Möglichkeit das reziproke Gitter und das entsprechende reelle Gitter über die Prozesse $P_{(p_1,1)}, \dots, P_{(p_1,N_{p_2})}$ verteilt und somit insbesondere die Entwicklungskoeffizienten der \mathcal{P}_{p_1} zugeordneten Zustände. Entsprechend den Zuständen werden alle Daten, die entsprechend der Zustände indiziert sind, den Mengen $\mathcal{P}_1, \dots, \mathcal{P}_{N_{p_1}}$ zugeordnet. Für jede Menge \mathcal{P}_{p_1} werden die Daten, die entsprechend des reziproken oder reellen Gitters indiziert sind, über die Prozesse $P_{(p_1,1)}, \dots, P_{(p_1,N_{p_2})}$ verteilt. Damit müssen alle Summationen über den Index der Zustände und alle Summationen über das reziproke oder reelle Gitter parallelisiert werden. Insbesondere muß das 3D-FFT-Verfahren jeweils innerhalb einer Menge \mathcal{P}_{p_1} parallel durchgeführt werden.

5.2.1 Diskrete Fourier-Transformation

Jeder x Koordinate des reellen Gitters wird eine sogenannte (y,z) -Ebene des reellen Gitters zugeordnet¹⁴. Die (y,z) -Ebenen werden entsprechend ihrer x -Koordinate über die Prozessoren $P_{(p_1,1)}, \dots, P_{(p_1,N_{p_2})}$ der Menge \mathcal{P}_{p_1} verteilt (vgl. Abbildung 5.6). Jedem Koordinatenpaar (y,z) des reziproken Gitters wird ein sogenannter x -Stift des reziproken Gitters zugeordnet¹⁵. Das reziproke Gitter wird entsprechend der y -Koordinate und der z -Koordinate über die Prozessoren $P_{(p_1,1)}, \dots, P_{(p_1,N_{p_2})}$ verteilt (vgl. Abbildung 5.7). Nun verschwinden entsprechend Abschnitt [4.5.1] die Entwicklungskoeffizienten $\hat{f}(\mathbf{G})$ einer mit Ω periodischen Funktion für $|\mathbf{G}| > G_{cut}$ (vgl. Abbildung 4.1). Daher sollte die Verteilung unter dem Gesichtspunkt erfolgen, daß jeder Prozesses möglichst die selbe Anzahl von nicht verschwindenden Entwicklungskoeffizienten erhält. Eine einfache Möglichkeit diese statische Lastbalancierung durchzuführen ist die (x) -Stifte entsprechend

¹⁴Jede (y,z) -Ebene enthält alle reellen Gittervektoren mit identischer x -Koordinate.

¹⁵Jede (x) -Stift enthält alle reziproken Gittervektoren mit identischer y -Koordinate und z -Koordinate.

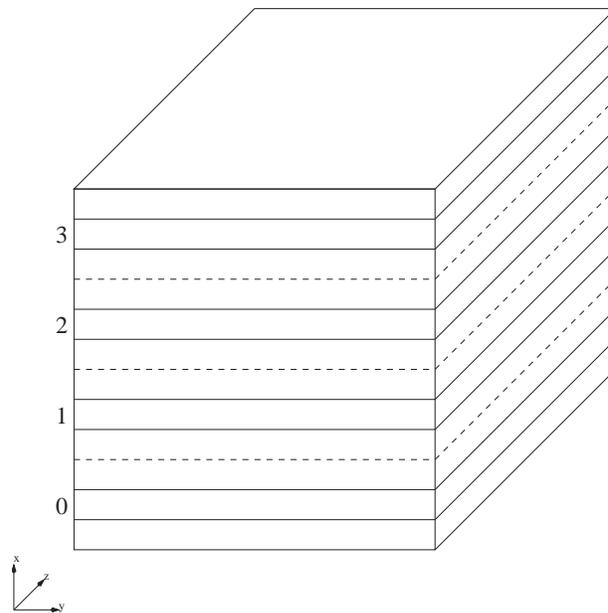


Abbildung 5.6: Verteilung der (y,z) -Ebenen des reellen Gitters über vier Prozessoren. Jede (y,z) -Ebene ist entsprechend der Durchführung einer sequentiellen 2D-FFT im Arbeitsspeicher angeordnet.

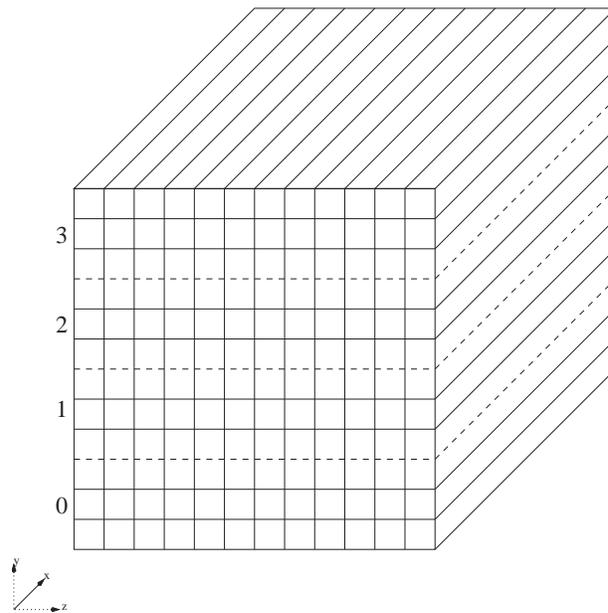


Abbildung 5.7: Verteilung der (x) -Stifte des reziproken Gitters über vier Prozessoren. Jeder (x) -Stift ist entsprechend der Durchführung einer sequentiellen 1D-FFT im Arbeitsspeicher angeordnet.

ihrer Anzahl von nicht verschwindenden Entwicklungskoeffizienten zu gewichten. Werden die x -Stifte entsprechend der Gewichtung sortiert, kann der j -te Stift dem Prozess $P_{p_x, j \% N_{p_y}}$ zugeordnet werden. Diese Methode ist nicht optimal aber in der Praxis ausreichend.

Ablauf der diskreten Fouriertransformation DFT^{fw} :

1. Durchführung sequentieller 2D- FFT^{fw} für jede (y, z) -Ebene.
2. Durchführung einer lokalen Permutation der Daten entsprechend der Lastbalancierung.
3. Durchführung einer *all-to-all*-Kommunikation in der Menge \mathcal{P}_{p_x} .
4. Durchführung sequentieller 1D- FFT^{fw} für jeden (x) -Stift.

Ablauf der inversen Transformation DFT^{inv} :

1. Durchführung sequentieller 1D- FFT^{fw} für jeden (x) -Stift.
2. Durchführung einer *all-to-all*-Kommunikation in der Menge \mathcal{P}_{p_x} .
3. Durchführung einer lokalen Permutation der Daten entsprechend der Lastbalancierung.
4. Durchführung sequentieller 2D- FFT^{fw} für jede (y, z) -Ebene.

Auf die technischen Details der Implementierung soll hier nicht weiter eingegangen werden.

5.2.2 Numerische Ergebnisse

Das Band-für-Band PCG-Verfahren wurde im Rahm dieser Arbeit Parallelisiert. Zur Implementation wurde die Programmiersprache C und das *Message Passing Interface*(MPI) verwendet. Analog zu Abschnitt [5.1.2] wird ein Gallium-Arsen Kristall mit einer Elementarzelle entsprechend Abbildung 5.5 betrachtet. Im Unterschied zu Abschnitt [5.1.2] wird die gemittelte Laufzeit, die zur Durchführung eines Minimierungsschrittes über alle Zustände benötigt wird, gemessen. Ein weiterer Unterschied zu Abschnitt [5.1.2] ist, daß nur der Γ -Punkt betrachtet wird. Der Abschneideradius E_{cut} beträgt in allen Rechnungen 92 Rydberg. Entsprechend Tabelle 5.2.2 zeigt sich, daß die Laufzeiten wie erwartet mit $O(N_{EZ}^3)$ skalieren, wobei N_{EZ} die Anzahl der betrachteten Elementarzellen ist. Der Kommunikationsaufwand zur Durchführung des parallelen FFT-Verfahren skaliert mit $O(N_{p_2})$, wobei N_{p_2} entsprechend Abschnitt [5.2.1] die Anzahl der an einer FFT beteiligten Prozesse ist. Jedoch hat der Kommunikationsaufwand bei den betrachteten Größenordnungen kaum Einfluß auf die Laufzeit, denn die Effizienz der Parallelisierung ist nahezu 1 und fällt nur minimal ab (vgl. Abbildung 5.8). Die Lastbalancierung ist ausreichend aber nicht optimal, denn für $N_{EZ} = 16$ und $N_p = 1 \times 16$ ergibt sich:

Anzahl der reziproken Gittervektoren	136770
Arithmetisches Mittel	8548.125
Standardabweichung	516.0836
Minimale Anzahl	6550
Maximale Anzahl	8699

5.3 Moleküldynamik und Strukturoptimierung

In diesem Abschnitt soll kurz auf einige Aspekte zur Implementation der in Abschnitt [1.2] vorgestellten Car-Parroinello Moleküldynamik und der Born-Oppenheimer Moleküldynamik eingegangen werden.

$N_p = 1N_{p_2}$	$N_{p_2} = 1$	$N_{p_2} = 2$	$N_{p_2} = 4$	$N_{p_2} = 8$	$N_{p_2} = 16$
$N_{EZ} = 1$	190.648	95.126	47.894	24.028	12.083
$N_{EZ} = 2$	842.178	420.389	211.695	106.724	53.406
$N_{EZ} = 4$		2187.787	1088.983	548.918	276.417
$N_{EZ} = 8$			7531.571	3755.650	1883.624
$N_{EZ} = 16$					18513.06
$O(N_{EZ}^x)$			2.425	2.422	2.630

$N_p = 2N_{p_2}$	$N_{p_2} = 1$	$N_{p_2} = 2$	$N_{p_2} = 4$	$N_{p_2} = 8$	$N_{p_2} = 16$
$N_{EZ} = 1$	96.060	47.731	24.102	12.068	6.079
$N_{EZ} = 2$	413.72	206.2690	104.029	52.505	26.383
$N_{EZ} = 4$	2027.176	1004.962	501.583	251.991	127.243
$N_{EZ} = 8$			2984.900	1479.569	750.054
$N_{EZ} = 16$				11999.03	6113.366
$O(N_{EZ}^x)$			2.312	2.473	2.477

$N_p = 4N_{p_2}$	$N_{p_2} = 1$	$N_{p_2} = 2$	$N_{p_2} = 4$	$N_{p_2} = 8$	$N_{p_2} = 16$
$N_{EZ} = 1$	48.580	24.154	12.178	6.108	3.096
$N_{EZ} = 2$	206.926	103.247	52.116	26.244	13.229
$N_{EZ} = 4$	979.216	482.522	241.083	121.475	61.310
$N_{EZ} = 8$			1318.215	671.735	327.791
$N_{EZ} = 16$				4524.503	2256.002
$O(N_{EZ}^x)$			2.248	2.374	2.364

Tabelle 5.2: Die Berechnungen wurden auf einer CRAY T3E-1200 durchgeführt. $N_p = N_{p_1} N_{p_2}$ entspricht der Anzahl der verwendeten Prozessoren (vgl. Abschnitt [5.2.1]). Für die letzten drei Spalten wurde die Ordnung mit der die Laufzeit skaliert berechnet (*logfit*). Die Laufzeiten entsprechen der Durchführung eines Minimierungsschrittes über alle Zustände.

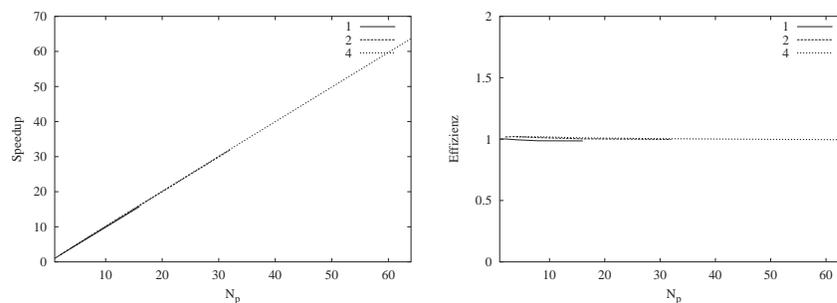


Abbildung 5.8: Speedup ($\text{Speedup}(N_p) = \frac{\text{Laufzeit 1 Prozessor}}{\text{Laufzeit } P \text{ Prozessoren}}$) und Effizienz ($\text{Effizienz}(N_p) = \frac{\text{Speedup}(N_p)}{N_p}$) der Parallelisierung für $N_{p_1} = 1$, $N_{p_1} = 2$ und $N_{p_1} = 4$.

5.3.1 Moleküldynamik

Zur Integration der Bewegungsgleichung der Born-Oppenheimer Moleküldynamik und der Bewegungsgleichungen der Car-Parrinello Moleküldynamik kann der aus der Moleküldynamik bekannte Verlet Algorithmus [Ver67]

$$x(\Delta t) = 2x(0) - x(-\Delta t) + \Delta t^2 \ddot{x}(0)$$

verwendet werden. Wenn Δt^{BO} eine geeignete Zeitschrittweite zur Integration der Bewegungsgleichung der Born-Oppenheimer Moleküldynamik ist, so hat sich gezeigt, daß $\Delta t^{CP} = \frac{\Delta t^{BO}}{10}$ eine geeignete Zeitschrittweite zur Integration der Bewegungsgleichungen der Car-Parrinello Moleküldynamik ist [MH00]. Allerdings muß in jedem Zeitschritt der Born-Oppenheimer Moleküldynamik das Energiefunktional minimiert werden. In der Car-Parrinello Moleküldynamik muß zur Berechnung des Startzustandes das Energiefunktional minimiert werden. In den weiteren Zeitschritten muß nur der Gradient der Wellenfunktionen und der Gradient der Kernpositionen berechnet werden. Andererseits können in der Born-Oppenheimer-Moleküldynamik die Zustände vorheriger Zeitschritte genutzt werden, um einen geeigneten Startzustand für das Verfahren zur Minimierung des Energiefunktionals im aktuellen Zeitschritt zu extrapolieren. Somit werden zur Konvergenz des Band-für-Band PCG-Verfahrens nur einige Iterationen über alle Zustände benötigt [PTA⁺92].

Die Born-Oppenheimer und Car-Parrinello Moleküldynamik Methoden sind somit beide geeignet um im Rahmen der Ebene-Wellen Pseudopotential Methode angewendet zu werden. Ein Vorteil der Born-Oppenheimer Moleküldynamik Methode ist, daß im wesentlichen der einzige Parameter der vom Problem abhängt, die zu wählende Zeitschrittweite Δt^{BO} ist. Ein Nachteil der Car-Parrinello Methode ist, daß sie entsprechend Abschnitt 1.2.4 nicht für metallische Systeme geeignet ist. Auf einen ausführlichen Vergleich dieser Methoden wird in dieser Arbeit verzichtet¹⁶.

5.3.2 Strukturoptimierung

Um Bindungslängen oder die equilibrierten Kernpositionen eines Moleküls zu berechnen soll zu einer gegebenen Kernpositionenkonfiguration das nächst liegende lokale Minimum gefunden werden.

Eine einfache Möglichkeit ist eine gedämpfte Born-Oppenheimer Moleküldynamik Methode zu verwenden. Dazu wird die Born-Oppenheimer Moleküldynamik angewendet, um durch Abkühlen der kinetischen Energie der Kerne ein lokales Minimum zu erreichen.

¹⁶Eine gute Übersicht ist in [PTA⁺92] und [MH00] gegeben.

Eine zweite Möglichkeit ist die Car-Parrinello Moleküldynamik Methode zu verwenden. Für einen geeigneten Startzustand der Kohn-Shom Orbitale und gegebener Kernpositionen werden die Bewegungsgleichungen (1.52) und (1.51) genutzt, um durch Abkühlen der fiktiven Temperatur der Orbitale und der kinetischen Energie der Kerne ein lokales Minimum zu erreichen.

Auf geeignetere Verfahren, welche die Freiheitsgrade der Kerne und der Orbitale in „geschickterer“ Weise simultan optimieren, wird in dieser Arbeit nicht eingegangen¹⁷.

¹⁷Zu allgemeinen Optimierungsverfahren siehe [Gri98].

Kapitel 6

Anwendung

Ein Problem des „Wasserstoff-Autos“ ist, daß es bis heute noch keinen optimale Möglichkeit gibt den Wasserstoff zu speichern. Verschiedene Experimente mit Kohlenstoff-*Nanotubes* wurden durchgeführt. Terry Baker und Nelly Rodriguez erzielten 75% Wasserstoff pro Gewicht. Diese Resultate wurden mit Skepsis betrachtet, da mehrere andere Gruppen mit ähnlichen Experimenten nur 4 – 5% erzielten. Experimente des *National Renewable Energy Laboratory* erzielten 10%. Der genaue Vorgang der Speicherung des Wasserstoffs mit Hilfe von Kohlenstoff-*Nanotubes* ist bis heute nicht verstanden.¹

In diesem Abschnitt sollen zwei einfache numerische Berechnungen zu dieser Fragestellung durchgeführt werden.

6.1 Kohlenstoff-*Nanotube* Wasserstofftank

Eine Frage ist, ob ein Wasserstoffmolekül durch die Wand eines Kohlenstoff-*Nanotube* in diesen eindringen kann. Dazu wird ein periodisch fortgesetzter (10,0)-*Nanotube* betrachtet². Die entsprechende Elementarzelle enthält 100 Kohlenstoffatome, ein Wasserstoffmolekül und 201 doppelt angenommene Zustände. Es wird die Lokale-Dichte-Näherung entsprechend Abschnitt [2.3.3] verwendet. Die Pseudopotentiale wurden mit dem Programmpaket *fhiPP98* [FS99] erstellt. Es wird ein Abschneideradius von $E_{cut} = 36\text{Rydberg}$ verwendet. Zur Durchführung des numerischen Experimentes wird das Wasserstoffmolekül entsprechend Abbildung 6.1 Schrittweise bewegt und jeweils die Grundzustandsenergie zu den fixierten Kernpositionen berechnet. Die Berechnungen werden mit dem im Rahmen

¹Eine ausführliche Darstellung der Theamtik findet sich auf der *Web-Seite* <http://www.cem.msu.edu/cem181h/projects/97/fuelcell/chem1.htm>, aus der hier zitiert wurde. Allgemeines zu Kohlenstoff-*Naotubes* findet sich unter <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/nanotube.html>

²Der Koordinatensatz wurde der *Web-Seite* <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/nanotube.html> entnommen.

dieser Arbeit implementierten parallelen Band-für-Band PCG-Verfahren durchgeführt³ durchgeführt. Die numerische Berechnung zeigt, daß die Energieschwelle ungefähr $10eV$ beträgt (vgl. Abbildung 6.1). In einem weiteren numerischen Experiment wird das Wasserstoffmolekül durch die Öffnung an einem Ende in diesen hinein bewegt. Die Energieschwankungen betragen dabei ungefähr $0.5eV$.

Mit diesen zwei Experimenten können noch keine genauen Verhersagen getroffen werden, jedoch ist es wohl nicht möglich, daß das Wasserstoff Molekül durch die Wand des Kohlenstoff-*Nanotube* in diesen eindringen kann. Im Rahmen dieser Arbeit sollte nur Aufgezeigt werden, daß solche numerischen Experimente durchführbar sind. Zu genaueren Analyse der verschiedenen Fragestellungen sind noch weitere numerische Experimente nötig. Insbesondere die Simulation der Moleküldynamik.

³Die Berechnungen wurden auf dem Linux-Culster *parnass2* der Abteilung *Wissenschaftliches Rechnen und Numerische Simulation* des Institut für Angewandte Mathematik der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn durchgeführt. (<http://wissrech.iam.uni-bonn.de/research/projects/parnass2/index.html>)

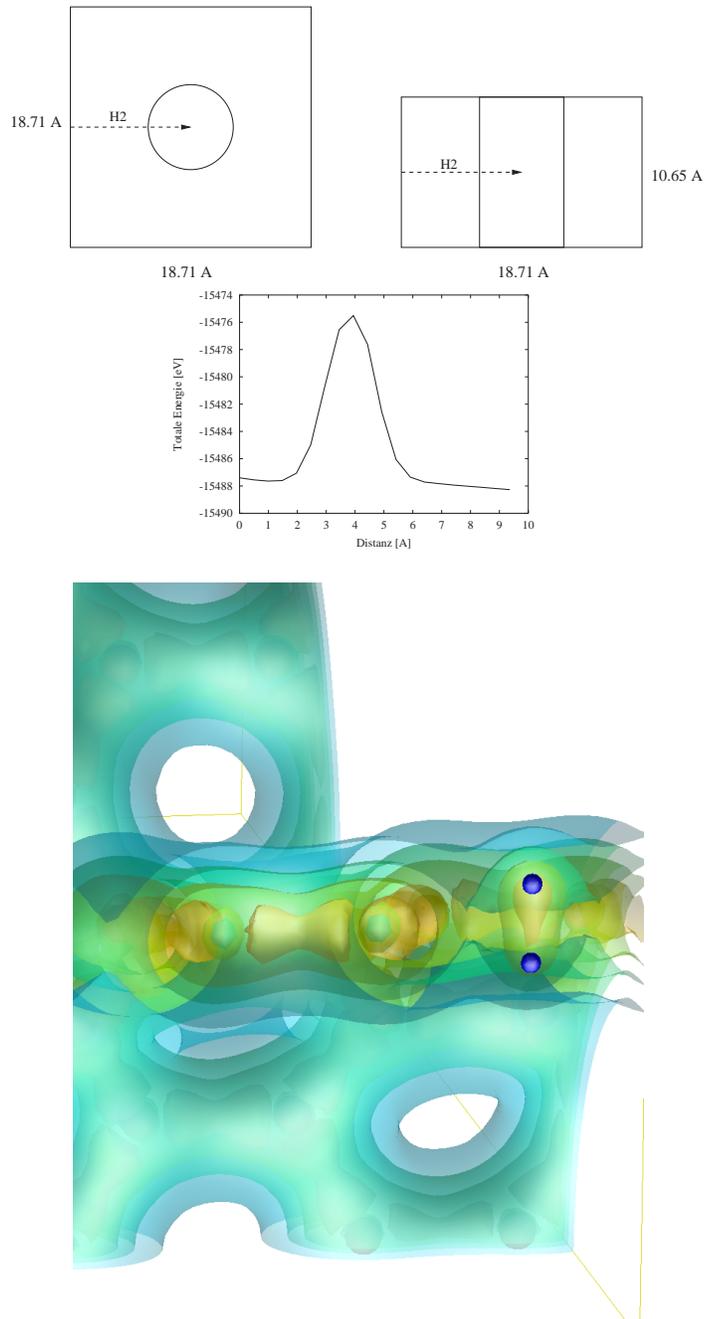


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des ersten numerischen Experimentes, der entsprechende Graph der totalen Energie und ein Ausschnitt der Elementarzelle mit Isoflächen der Elektrodendichte.

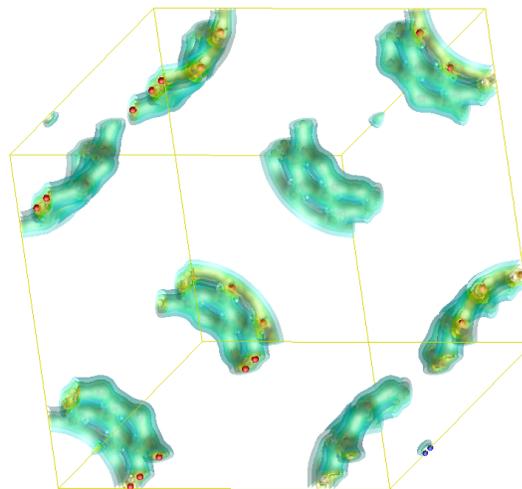
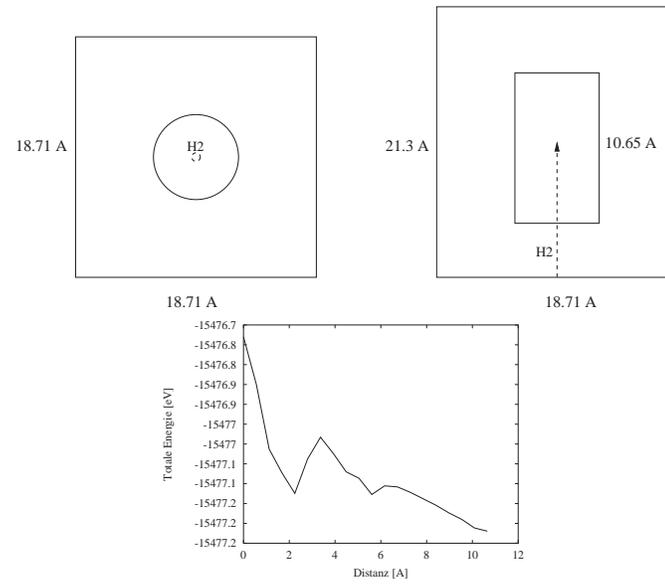


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des zweiten numerischen Experimentes, der entsprechende Graph der totalen Energie und die Elementarzelle mit blau gefärbten Wasserstoffatomen und rot gefärbten Kohlenstoffatomen.

Kapitel 7

Adaptivität

Werden Systeme Betrachtet in denen die Elektronendichte nur in einem relativ kleinen lokalen Bereich stark variiert, so muß die Dichte der Stützstellen relativ hoch sein, damit die Elektronendichte mit hinreichender Genauigkeit in der Ebene-Wellen-Basis dargestellt werden kann. Da das reelle Gitter der Stützstellen ein äquidistantes Gitter ist, kann die Dichte der Stützstellen nicht nur in diesem lokalen Bereich erhöht werden. Um solche Systeme mit weniger Basisfunktionen behandeln zu können, kann die verallgemeinerte Ebene-Wellen-Basis verwendet werden [Gyg92, Gyg93].

7.1 Verallgemeinerte Ebene-Wellen-Basis

Die Elementarzelle Ω mit Volumen V kann auf Grund der periodischen Randbedingungen als Torus aufgefaßt werden. Sei nun $\mathbf{r} \rightarrow \xi(\mathbf{r})$ mit $\xi = (\xi^1, \xi^2, \xi^3)$ eine zweimal stetig differenzierbare Abbildung auf Ω . Mit Hilfe des Riemann-Metrik Tensors

$$(g_{ij}) = \left(\sum_{k=1}^3 \frac{\partial \xi^k}{\partial r^i} \frac{\partial \xi^k}{\partial r^j} \right) = g$$

und der Jakobi-Determinante $\det J = \det \left(\frac{\partial r^l}{\partial \xi^j} \right) = (\det g)^{-\frac{1}{2}}$ werden die Funktionen

$$\tilde{\chi}_{\mathbf{G}}(\xi) = \frac{1}{\sqrt{V}} (\det J)^{\frac{1}{2}} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}(\xi))$$

definiert. Die Funktionen $\tilde{\chi}_{\mathbf{G}}$ sind entsprechend dem Transformationssatz orthogonal

$$\langle \tilde{\chi}_{\mathbf{G}} | \tilde{\chi}_{\mathbf{G}'} \rangle = \frac{1}{V} \int \exp(i(\mathbf{G}' - \mathbf{G})\mathbf{r}(\xi)) \det J d\xi$$

in $\mathcal{L}^2(\Omega, d\xi)$ und bilden eine orthonormale Basis des $\mathcal{L}^2(\Omega, d\xi)$ ¹ Die Zustände können somit in der verallgemeinerten Ebene-Wellen Basis in der Form

$$\psi_i(\xi) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} \tilde{\chi}_{\mathbf{G}}(\xi)$$

entwickelt werden.

7.2 Bemerkungen

Statt der Ebene-Wellen Basis soll nun die verallgemeinerte Ebene-Wellen-Basis im Rahmen der Ebene-Wellen Pseudopotential Methode verwendet werden. Hier sollen nur einige Teilaspekte dazu erläutert werden, da die Implementation dieser Methode noch nicht abgeschlossen ist.

Wird Abbildung ξ mit $N_{\mathbf{Q}}$ vielen Ebenen-Wellen in der Form

$$\xi(r) = r + \sum_{\mathbf{Q}} \xi_{\mathbf{Q}} \exp(i\mathbf{Q}r)$$

angesetzt, wobei die reziproke Gittervektoren hier mit \mathbf{Q} bezeichnet sind, können die $\xi_{\mathbf{Q}}$ zur Optimierung der Basis mit in die Minimierung des Energiefunktionals $E[\{c_{i,\mathbf{G}}\}, \{\xi_{\mathbf{Q}}\}]$ zur Bestimmung des Grundzustands einbezogen werden². Alle benötigten Berechnungen können analog zur Ebene-Wellen Basis im wesentlichen mit FFT-Verfahren durchgeführt werden. Jedoch ist die Darstellung des Laplaceoperators in der verallgemeinerten Ebene-Wellen Basis, im Gegensatz zur Darstellung in der Ebene-Wellen-Basis, im allgemeinen nicht diagonal. Die Matrix-Vektor Multiplikation $\Delta\psi$ kann, aber mit FFT-Verfahren durchgeführt werden. Also wird die Berechnung der kinetischen Anteile etwas aufwendiger. Zur Berechnung des Hartree-Potentials kann entweder die Poisson Gleichung (4.8) iterativ gelöst werden, oder die Entwicklungskoeffizienten des Hartree-Potentials werden analog zu den $\{\xi_{\mathbf{Q}}\}$ als weitere Freiheitsgrade angesehen.

Diese Methode wurde bisher erfolgreich auf sehr kleine Systeme angewendet [Gyg92, Gyg93]. Die Anzahl der benötigten Basisfunktionen vermindert sich im Gegensatz zur Ebene-Wellen-Basis um den Faktor 10 – 25. Die Behandlung von großen Systemen müsste noch untersucht werden.

¹Die Vollständigkeit folgt nach dem Theorem von Peter und Weyl [PW27, Vil68].

²Analog können die $\{\xi_{\mathbf{Q}}\}$ als zusätzliche Parameter der Langrangefunktion der Car-Parrinello Methode angesehen werden.

Kapitel 8

Schlußbemerkung und Ausblick

Ab-initio-Methoden besitzen ein breites Spektrum von Anwendungen in der Physik, Chemie und Biologie, weshalb eine große Anzahl verschiedener Ansätze entwickelt wurden. In dieser Arbeit wurden verschiedene Ansätze, die sich in der Wahl der Elektronen-Struktur-Methode, der Wahl der Basis und in Folge dessen erheblich in der Implementierung unterscheiden, behandelt. Der Schwerpunkt wurde auf die Ebene-Wellen Pseudopotentialmethode im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie gelegt. Diese Methode, welche ihren Ursprung in der Festkörperphysik hat, ist im Besonderen für Berechnungen an periodischen Systemen geeignet. Insbesondere können viele Systeme, die von Interesse für die Physik, Chemie und Biologie sind, als periodische Systeme aufgefaßt werden¹, wie zum Beispiel die in dieser Arbeit diskutierten Kohlenstoff-Nanotube Gitter zur Speicherung von Wasserstoff. Jedoch zeigt auch dieses Beispiel einen Nachteil dieser Methode auf. Zur hinreichend genauen Darstellung von lokalisierten Elektronen werden relativ viele Ebene-Wellen Basisfunktionen benötigt. Zur Verminderung dieses Nachteils können generalisierte Ebene-Wellen verwendet werden, allerdings hat dies keinen Einfluß darauf, daß der Aufwand des Verfahrens in dritter Ordnung mit der Systemgröße skaliert. Jedoch lohnt sich bei der noch relativ geringen Größenordnung² der mit heutigen Rechnern behandelbaren Systemen schon eine Verminderung des Aufwands um einen konstanten Faktor. Insbesondere ist die Ebene-Wellen Pseudopotential Methode zur Behandlung von Systemen, in denen delokalisierte Elektronen auftreten, gut geeignet. Dies gilt auch im Vergleich zu vielen *Linear-Scaling*-Ansätzen, da diese meist die Lokalität der Elektronen voraussetzen. Statt verallgemeinerte Ebene-Wellen zur verbesserten Darstellung lokalisierter Elektronen zu verwenden, kann die Ebene-Wellen-Basis mit zusätzlichen lokalisierten Basisfunktionen erweitert werden. Beide Methoden könnten gegebenenfalls in einer weiteren Arbeit genauer untersucht werden.

¹ Dazu zählen neben Festkörpern zum Beispiel auch in Wasser gelöste Polymere oder Proteine.

² Je nach gewünschter Genauigkeit können Systeme mit $10^3 - 10^4$ Atomen auf Parallelrechnern behandelt werden.

Die Genauigkeit und die Effizienz von *ab-initio*-Berechnungen im Rahmen der Ebene-Wellen Pseudopotential Methode hängen von vielen Teilaspekten ab. Dazu gehören zum Beispiel die Näherung an das Austausch-Korrelations-Funktional, die verwendeten Pseudopotentiale, die Verfahren zur Lösung der Kohn-Sham Gleichung, die Verfahren zur Strukturoptimierung, die Methoden zur Moleküldynamik und das betrachtete System. Daher könnten gegebenenfalls in weiteren Arbeiten einzelne Teilaspekte im Zusammenhang mit speziellen Systemen genauer untersucht werden. Die Ebene-Wellen Pseudopotential Methode wurde in dieser Arbeit im Zusammenhang mit Verfahren zur Bestimmung des Grundzustands, Verfahren zur Strukturoptimierung und Verfahren zur Moleküldynamik diskutiert. Oft genügt es, nur einen kleinen Teil eines Systems mit *ab-initio*-Verfahren zu behandeln, da der restliche Teil hinreichend gut mit klassischer Moleküldynamik beschrieben werden kann. Diese Aufteilung des Systems kann sowohl räumlich wie auch zeitlich sinnvoll sein. Die dazu benötigte Kopplung eines quantenmechanischen Systems mit einem klassischen System könnte gegebenenfalls in weiteren Arbeiten behandelt werden.

Anhang A

Mathematische Praeliminarien

A.1 Spektraltheorie

Definition A.1 (Spektralschar). Eine Familie $\{E_\lambda\}_{\lambda \in \mathbb{R}}$ orthogonaler Projektoren im Hilbertraum \mathcal{H} wird eine Zerlegung der Einheit oder auch eine Spektralschar genannt, wenn die Bedingungen

Monotonie $\forall \lambda \leq \mu : E_\lambda \leq E_\mu$, also $\langle f | E_\lambda \rangle \leq \langle f | E_\mu \rangle \forall f \in \mathcal{H}$

Rechtsstetigkeit $\forall f \in \mathcal{H}, \lambda \in \mathbb{R} : E_\lambda = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} E_{\lambda+\varepsilon}, \varepsilon > 0$

Grenzwerte $\forall f \in \mathcal{H} : \lim_{\lambda \rightarrow -\infty} E_\lambda f = f \wedge \lim_{\lambda \rightarrow +\infty} E_\lambda f = 0$

erfüllt sind.

Der für ein Intervall $I = (\lambda_1, \lambda_2] \subset \mathbb{R}$ definierte Operator $E(I) = E_{\lambda_2} - E_{\lambda_1}$ ist selbstadjungiert und idempotent, also wiederum eine Projektion. Den Zusammenhang zwischen Spektralscharen und selbstadjungierten Operatoren bestimmt der

Satz A.2 (Spektraldarstellungen). Zu jedem selbstadjungierten Operator A existiert umkehrbar eindeutig eine Zerlegung der Einheit $\{E_\lambda\}_{\lambda \in \mathbb{R}}$. Auf seinem Definitionsbereich¹

$$D(A) = \left\{ f \in \mathcal{H} \mid \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda^2 d\langle f | E_\lambda f \rangle < \infty \right\}$$

kann der selbstadjungierte Operator A in der Form²

$$Af = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda dE_\lambda f$$

dargestellt werden.

¹Das Integral auf der rechten Seite ist ein Stieltjes-Integral.

²Das Integral auf der rechten Seite ist ein vektorwertiges Stieltjes-Integral.

A.2 Zeitschiebeoperator

Definition A.3 (1-Parametergruppe). Eine stetige 1-Parametergruppe von unitären Operatoren im Hilbertraum \mathcal{H} ist eine Schar $\{U(t)\}_{t \in \mathbb{R}}$, welche die Bedingungen

1. $\forall t \in \mathbb{R}$ ist $U(t)$ ein unitärer Operator
2. $\forall f \in \mathcal{H}$ ist die Abbildung $t \rightarrow U(t)(f)$ stetig.
3. $\forall s, t \in \mathbb{R} : U(t) \circ U(s) = U(s+t)$

erfüllt.

Definition A.4 (Infinitesimaler Erzeuger). Der zu einer 1-Parametergruppe $\{U(t)\}_{t \in \mathbb{R}}$ durch

$$D(B) = \left\{ f \in \mathcal{H} \mid \lim_{t \rightarrow 0} \frac{U(t)f - U(0)f}{t} \text{ existiert} \right\}$$

$$Bf = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{U(t)f - U(0)f}{t} \quad \forall f \in D(B)$$

gegebene Operator B , heißt infinitesimaler Erzeuger von $\{U(t)\}_{t \in \mathbb{R}}$.

Insbesondere gilt:

1. $U(0) = Id$
2. $A := iB$ ist selbstadjungiert.
3. $\frac{d}{dt}f = Bf$

Und es gilt der

Satz A.5 (Stone). Sei $\{U(t)\}_{t \in \mathbb{R}}$ eine unitäre 1-Parametergruppe in \mathcal{H} mit dem infinitesimalen Erzeuger B , dann existiert ein eindeutiger selbstadjungierter Operator A in \mathcal{H} , so daß

$$U(t) = \exp(-itA) \quad , \quad \forall t \in \mathbb{R}$$

mit $A = iB$ gilt.

Liste der Algorithmen

5.1	Verfahren der konjugierten Gradienten nach Fletcher und Reeves .	98
5.2	Vorkonditioniertes Verfahren der konjugierten Gradienten nach Fletcher und Reevs	99

Abbildungsverzeichnis

3.1	Superzelle und Brillouin-Zone	70
4.1	Diskrete Fouriertransformation	90
4.2	Diskrete Fouriertransformation der Dichte	91
4.3	Numerische Berechnung der Dichten	92
4.4	Numerische Berechnung der totalen Energie	93
4.5	Numerische Berechnung des Gradienten der Wellenfunktion	94
4.6	Numerische Berechnung des Gradienten der Kernpositionen	95
5.1	Methode des selbstkonsistenten Feldes	97
5.2	Vorkonditionierer	101
5.3	Direkte Minimierung des Kohn-Sham-Energiefunktionals	104
5.4	Graphen zur Wahl einer konstanten Anzahl von Iterationen über einen Index i zur Durchführung des Verfahrens der vorkonditio- nierten konjugierten Gradienten	105
5.5	Elementarzelle des GaAs-Kristall	108
5.6	3D-FFT: Verteilung des reellen Gitters	111
5.7	3D-FFT: Verteilung des reziproken Gitters	111
5.8	Speedup und Effizienz der Parallelisierung	114
6.1	Kohlenstoff- <i>Nanotub</i> Experiment I	119
6.2	Kohlenstoff- <i>Nanotub</i> Experiment II	120

Tabellenverzeichnis

5.1	Laufzeiten zum Band-für-Band PCG-Verfahren	107
5.2	Laufzeiten der Parallelisierung	114

Literaturverzeichnis

- [all87] *Computer Simulations of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [Bal73] A. Baldereschi, *Mean-Value Point in the Brillouin Zone*, Phys. Rev. B **7** (1973), 5212.
- [BDD⁺00] Z. Bai, J. Demmel, J. Dongarra, A. Ruhe, and H. van der Vorst (eds.), *Templates for the Solution of Algebraic Eigenvalue Problems: A Practical Guide*, SIAM, Philadelphia, 2000, <http://www.cs.utk.edu/~dongarra/etemplates/book.html>.
- [Bec92] A. D. Becke, *Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction*, J. Chem. Phys. **96** (1992), 2155.
- [BG92] S. Baroni and P. Giannozzi, *Towards very large scale electronic structure calculations*, Europhys. Lett. **17** (1992), 547.
- [BHS82] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Pseudopotentials that work: From H to Pu*, Phys. Rev. B **26** (1982), 4199.
- [BKNS97] M. Bockstede, A. Kley, J. Neugebauer, and M. Scheffler, *Density-functional theory calculations for poly-atomic systems: Elektronik structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics*, Comp. Phys. Comm. **107** (1997), 187.
- [Blö90] P. E. Blöchel, *Generalized separable potentials for electronic-structure calculations*, Phys. Rev. B **41** (1990), 5414.
- [Blö94] ———, *Projector augmented-wave method*, Phys. Rev. B **50** (1994), 17953.
- [BNS96] F. A. Bornemann, P. Nettesheim, and Ch. Schütte, *Quantum-classical molecular dynamics as an approximation to full quantum dynamics*, J. Chem. Phys. **105** (1996), 1074–1083.
- [BS98] F. A. Bornemann and C. Schütte, *A mathematical investigation of the Car-Parrinello method*, Numer. Math. **78** (1998), 359.

- [CA80] D. M. Ceperley and B. J. Adler, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*, Phys. Rev. Lett. **45** (1980), 566.
- [CAJ93] K. Cho, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Wavelets in Electronic Structure Calculations*.
- [CC73] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Special Points in the Brillouin Zone*, Phys. Rev. B **8** (1973), 5747.
- [Ciz69] J. Cizek, Adv. Chem. Phys. **14** (1969), 35.
- [CP85] R. Car and M. Parrinello, *Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory*, Phys. Rev. Lett. **55** (1985), 2471.
- [CP87] ———, Solid State Commun. **62** (1987), 403.
- [CS96] M. Challacombe and E. Schwegler, *Linear scaling computation of the Fock matrix*, J. Chem. Phys. **106** (1996), no. 13, 5526–5536.
- [CTS94] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, and Y. Saad, *Finite-difference-pseudopotential method: Electronic structure calculations without a basis*, Phys. Rev. Lett. **72** (1994), 1240.
- [CTWS94] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu, and Y. Saad, *Higher-order finite-difference pseudopotential method: An application to diatomic molecules*, Phys. Rev. B **50** (1994), 11355.
- [DAR98] B. K. Dey, A. Askar, and H. Rabitz, *Multidimensional wave packet dynamics within the fluid dynamical formulation of the schrödinger equation*, J. Chem. Phys. **109** (1998), 8770.
- [DDLh94] E. Deumens, A. Diz, R. Longo, and Y. Öhrn, Rev. Mod. Phys. **66** (1994), 917.
- [DG90] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [Dir30] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **26** (1930), 205.
- [Dir47] P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, third ed., ch. V, Oxford University Press, Oxford, 1947.
- [DNK86] P. Gomes Dacosta, O. H. Nielsen, and K. Kune, *Stress theorem in the determination of static equilibrium by the density functional method*, J. Phys. C **19** (1986), 3163.
- [dSPCN97] A. J. R. da Silva, J. W. Pang, E. A. Carter, and D. Neuhauser, J. Phys. Chem. A **381** (1997), L 628.

- [Ehr27] P. Ehrenfest, *Z. Phys.* **45** (1927), 455.
- [ES83] R. A. Evarestov and V. P. Smirnov, *Phys. Stat. Sol. (b)* **9** (1983), 119.
- [FC86] S. Froyen and M. L. Cohen, *Structural properties of NaCl and KCl under pressure*, *J. Phys. C* **19** (1986), 2623.
- [Fey39] R. P. Feynman, *Forces in Molecules*, *Phys. Rev.* **56** (1939), 340.
- [FFS82] M. D. Feit, J. A. Fleck, and A. Steiger, *J. Comput. Phys.* **47** (1982), 412.
- [FJ98] M. Frigo and S. G. Johnson, *FFTW: An Adaptive Software Architecture for the FFT*, ICASSP conference proceedings, vol. 3, 1998, pp. 1381–1384.
- [FR64] R. Fletcher and C. M. Reeves, *Function minimization by conjugate gradients*, *Computer Journal* **7** (1964), 148–154.
- [FS99] M. Fuchs and M. Scheffler, *Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory*, *Comput. Phys. Commun.* **119** (1999), 67–98.
- [Ful95] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, Springer, 1995.
- [Gar98] J. Garcke, *Berechnung von Eigenwerten der stationären Schrödinger-gleichung mit der Kombinationstechnik*, Diplomarbeit, Institut für Angewandte Mathematik, Universität Bonn, 1998.
- [GI98a] S. Goedecker and O. V. Ivanov, *Linear scaling solution of the Coulomb Problem using Wavelets*, *Solid State Commun.* **105** (1998), 665.
- [GI98b] ———, *Solution of Multiscale Partial Differential Equations using Wavelets*, *Computers in Physics* **12** (1998), 548.
- [GL76] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, *Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism*, *Phys. Rev. B* **13** (1976), 4274.
- [Gri98] M. Griebel, *Wissenschaftliches Rechnen IV*, Vorlesung, Sommersemester 1998.
- [Gyg92] F. Gygi, *Adaptive riemannian metric for Plane-Wave Electronic-Structure Calculations*, *Europhys. Lett.* **19** (1992), no. 7, 617.
- [Gyg93] ———, *Electronic-structure calculations in adaptive coordinates*, *Phys. Rev. B* **48** (1993), 11692.

- [HC92] B. Hartke and E.A. Carter, *Ab initio molecular dynamics with correlated molecular wave functions: Generalized valence bond molecular dynamics and simulated annealing*, J. Chem. Phys. **97** (1992), 6569.
- [HCW⁺97] R. Q. Hood, M. Y. Chou, A. J. Williamson, G. Rajagopal, and R. J. Needs, *Quantum Monte Carlo investigation of exchange and correlation in silicon*, Phys. Rev. Lett **78** (1997), no. 17, 3350.
- [HCW⁺98] _____, *Exchange and correlation in silicon*, Phys. Rev. B **57** (1998), no. 15, 8972.
- [Hel33] H. Hellmann, Z. Phys. **85** (1933), 180.
- [HFJ93] L. A. Hemstreet, C. Y. Fong, and S. Nelson J, *First-principles calculations of spin-orbit splittings in solids using nonlocal separable pseudopotentials*, Phys. Rev. B **47** (1993), 4238.
- [HK64] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. **136** (1964), B 864.
- [HST94] S. Hammes-Schiffer and J. C. Tully, *Proton transfer in solution: Molecular dynamics with quantum transitions*, J. Chem. Phys. **101** (1994), 4657.
- [IZC79] J. Ihm, A. Zunger, and M. L. Cohen, *Momentum-space formalism for the total energy of solids*, J. Phys. C **12** (1979), 4409.
- [KB82] L. Kleinman and D. M. Bylander, *Efficacious Form for Model Pseudopotentials*, Phys. Rev. Lett. **48** (1982), 1425.
- [Kel99] T. Kelterbach, *Zum Hartree-Fock-Verfahren und seiner numerischen Umsetzung*, Diplomarbeit, Institut für Angewandte Mathematik, Universität Bonn, 1999.
- [KH77] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys: C **10** (1977), 3107.
- [Kob00] K. Kobayashi, *Norm-Conserving Pseudopotential Database (NCPS2K)*, <http://aml.nims.go.jp/staff/kobayak/>, 2000.
- [Kol70] W. Kolos, Adv. Quant. Chem. **5** (1970), 99.
- [Kos88] R. Kosloff, J. Phys. Chem. **45** (1988), 2087.
- [Kos94] R. Kosloff, *Propagation Methods for Quantum Molecular Dynamics*, Annu. Rev. Phys. Chem. **45** (1994), 145.
- [KS65] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140** (1965), A 1133.

- [LBC⁺91] C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldborg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero, and R. Kosloff, *J. Comp. Phys* **94** (1991), 59.
- [LCC95] Z. Liu, L. E. Carter, and E. A. Carter, *J. Phys. Chem* **99** (1995), 4355.
- [Lev79] M. Levy, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **76** (1979), 6062.
- [LFC82] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen, *Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations*, *Phys. Rev. B* **26** (1982), 1738.
- [LHP97] G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello, *A hybrid gaussian and plane wave density functional scheme*, *Molec. Phys.* **92** (1997), 477.
- [Mes64] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, vol. I, ch. VI.I.4, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964.
- [MH00] D. Marx and J. Hutter, *Ab initio molecular dynamis: Theory and implementation*, *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry* (J. Grotendorst, ed.), vol. 1, NIC Series, no. ISBN 3-00-005618-1, John von Neumann Institute for Computing, NIC-Directors, 2000, p. 301.
- [Mül00] V. F. Müller, *Quantenmechanik*, no. ISBN 3-486-24975-4, Oldenbourg, München; Wien, 2000.
- [MP76] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, *Phys. Rev. B* **13** (1976), 5188.
- [MV99] N. Marazari and D. Vanderbilt, *Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands*, *Phys. Rev. B* **56** (1999), 12847.
- [Net00] P. Nettesheim, *Mixed quantum-classical dynamics: A unified approach to mathematical modeling and numerical simulation*, Dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Mathematik und Informatik, 2000.
- [Pas96] G. Pastore, *Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Systems* (K. Binder and G. Ciccotti, eds.), Italian Physical Society SIF, Bologna, 1996, p. 635.
- [PCV⁺92] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Voskov, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 6671.

- [Per85a] J. P. Perdew, *Accurate Density Functional for the Energy: Real-Space Cutoff of the Gradient Expansion for the Exchange Hole*, Phys. Rev. Lett. **55** (1985), 1665.
- [Per85b] ———, *Accurate Density Functional for the Energy: Real-Space Cutoff of the Gradient Expansion for the Exchange Hole*, Phys. Rev. Lett. **55** (1985), 2370(E).
- [Per86] ———, *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B **33** (1986), 8822.
- [Pic89] W. E. Pickett, Phys. Rep. **9** (1989), 115.
- [PJA⁺86] M. C. Payne, J. D. Joannopoulos, D. C. Allan, M. P. Teter, and D. Vanderbilt, *Molecular Dynamics and ab initio Total Energy Calculations*, Phys. Rev. Lett **56** (1986), 2656.
- [Pol97] E. Polak, *Optimization. algorithms and consisten approximations*, Springer-Verlag, 1997.
- [PSB91] G. Pastore, E. Smargiassi, and F. Buda, *Theory of ab initio molecular-dynamics calculations*, Phys. Rev. A **44** (1991), 6334.
- [PTA⁺92] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, Rev. Mod. Phys. **64** (1992), 1045.
- [PTVF92] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes - The Art of Scientific Computing*, ch. 12.1, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [Pul69] P. Pulay, Molec. Phys. **17** (1969), 197.
- [Pul87] ———, Adv. Chem. Phys. **69** (1987), 241.
- [PW27] F. Peter and H. Wyl, Math. Ann. **97** (1927), 737.
- [PW94] R. G. Parr and Y. Weitao, *Density-functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1994.
- [PZ81] J. Perdew and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, Phys. Rev. B **23** (1981), 5048.
- [RM90] D. K. Remler and P. A. Madden, Molec. Phys. **70** (1990), 921.
- [Sak85] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, ch. 2.4, Addison-Wesley Publishing Company, Redwood City, 1985.

- [SAMJ89] E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin, and J. D. Joannopoulos, *Extended norm-conserving pseudopotentials*, Phys. Rev. B **40** (1989), 3652.
- [Sch92] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, 3. ed., no. ISBN 3-540-55051-8, Springer, Berlin; Heidelberg; New York, 1992.
- [Sch95] M. Schottenloher, *Geometrie und Symmetrie in der Physik*, Vieweg, Braunschweig; Wiesbaden, 1995.
- [Sch99] U. Scherz, *Quantenmechanik: Eine Einführung mit Anwendungen auf Atome, Moleküle und Festkörper*, no. ISBN 3-519-03246-5, Teubner, Stuttgart; Leipzig, 1999.
- [Sch00] F. Schwabl, *Quantenmechanik für Fortgeschrittene*, 2. ed., no. ISBN 3-540-67730-5, Springer, Berlin; Heidelberg; New York, 2000.
- [Sin94] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer, Dordrecht, 1994.
- [SJ77] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, *Local pseudopotential theory for transition metals*, Phys. Rev. B **16** (1977), 5212.
- [Sto94] J. Stoer, *Numerische mathematik*, 7. ed., vol. 1, Springer, Berlin; Heidelberg; New York, 1994.
- [SVB85] M. Scheffler, J. P. Vigneron, and G. B. Bachelet, *Total-energy gradients and lattice distortions at point defects in semiconductors*, Phys. Rev. B **31** (1985), 6541.
- [Tet93] M. Teter, *Additional condition for transferability in pseudopotentials*, Phys. Rev. B **48** (1993), 5031.
- [TH73] W. C. Topp and J. J. Hopfield, *Chemically Motivated Pseudopotential for Sodium*, Phys. Rev. B **7** (1973), 1295.
- [The92] J. Theilhaber, *Ab initio simulations of sodium using time-dependent density-functional theory*, Phys. Rev. B **46** (1992), 12990.
- [TM91] N. Troullier and J. L. Martins, *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*, Phys. Rev. B **43** (1991), 1993.
- [TPA89] M. P. Teter, M. C. Payne, and D. C. Allan, *Solution of Schrödinger's equation for large systems*, Phys. Rev. B **40** (1989), no. 18, 12255.
- [TT95] E. Tsuchida and M. Tsukada, *Electronic-structure calculations based on the finite-element method*, Phys. Rev. B **52** (1995), 5573.

- [Tul90] J. C. Tully, *Molecular dynamics with electronic transitions*, J. Chem. Phys. **93** (1990), 1061.
- [Tul98a] ———, *Classical and quantum dynamics in condense phase simulations*, ch. 21, p. 489, World Scientific, Singapore, 1998.
- [Tul98b] ———, *Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computations in Chemnistry*, World Scientific, Singapore, 1998.
- [Van87] D. Vanderbilt, *Absence of large compressive stress on Si(111)*, Phys. Rev. Lett. **59** (1987), 1456.
- [Ver67] L. Verlet, Phys. Rev. B **159** (1967), 98.
- [Vil68] N. J. Vilenkin, *Special Functions and the Theory of Group Representations*, Translations of Mathematical Monographs **22** (American Mathematical Society, Providence, RI, 1968).
- [VWN80] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nussair, Can. J. Phys **58** (1980), 1200.
- [WB94] J. A. White and D. M. Bird, *Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations*, Phys. Rev. B **50** (1994), 4954.
- [Wil02] R. Wildenhues, *Implementierung einer Dichtefunktionalmethode mit Gaußfunktionen*, Diplomarbeit, Institut für Angewandte Mathematik, Universität Bonn, 2002, Vorversion.
- [WWT89] S. R. White, J. W. Wilkins, and M. P. Teter, *Finite-element method for electronic structure*, Phys. Rev. B **39** (1989), 5819.