

DIPLOMARBEIT

Implementierung einer Dichtefunktionalmethode mit Gauß-Funktionen

Anfertigung am
Institut für Angewandte Mathematik

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

September 2002

Von
Ralf Wildenhues

Aus
Stadtlohn

Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. Michael Griebel für die Überlassung des Themas meiner Diplomarbeit und ihm und seinen Mitarbeitern für die Beantwortung vieler Fragen und Anregungen bedanken, ferner Prof. Dr. Johannes Beck für Anregungen zu den Beispielen. Meinen Eltern danke ich dafür, daß sie mir ein sorgenfreies Studium ermöglicht haben. Nicht zuletzt möchte ich Daniel Habeck für die Korrekturen danken.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Physikalische Grundlagen	3
1.1 Quantenmechanik	3
1.1.1 Schrödinger-Gleichung	5
1.1.2 Wasserstoffatom	9
1.1.3 Spin	11
1.1.4 Mehrteilchensysteme	12
1.1.5 Zweite Quantisierung	14
1.1.6 Hamilton-Operator eines Moleküls	18
1.1.7 Born-Oppenheimer-Näherung	18
1.1.8 Variationsformulierung	20
1.1.9 Hartree-Fock-Gleichungen	21
1.1.10 Konfigurationswechselwirkung	23
1.2 Dichtefunktionaltheorie	25
1.2.1 Hohenberg-Kohn-Theorem	25
1.2.2 Kohn-Sham-Gleichungen	28
1.2.3 Spinabhängige Formulierung	30
1.2.4 Austausch- und Korrelationsterme	31
1.2.5 Dichtematrix	33
1.2.6 Zusammenfassung	34
2 Diskrete Formulierung	35
2.1 Diskrete Kohn-Sham-Gleichungen	35
2.1.1 Spinunabhängige Darstellung	35
2.1.2 Spindarstellung	37
2.2 Diskrete Hartree-Fock-Gleichungen	39
2.2.1 Roothaan-Hall-Gleichungen	39
2.2.2 Pople-Nesbet-Gleichungen	39
2.3 Selbstkonsistente Lösung	40
2.4 Basiswahl	41
2.4.1 Gauß-Funktionen	41
2.4.2 Ebene Wellen	44
2.4.3 Weitere Basen	45
2.5 Zusammenfassung	45

3	Behandlung des Coulomb-Operators	47
3.1	Berechnung der Coulomb-Integrale	47
3.1.1	McMurchie-Davidson	47
3.1.2	Weitere Rekursionsformeln	51
3.1.3	Auswertung der Gammafunktion	51
3.2	Kompression der Coulomb-Matrix	54
4	Austausch- und Korrelations-Operator	59
4.1	Atombasierte Partition	59
4.1.1	Partition des Integrationsgebiets	60
4.1.2	Sphärische Integration	62
4.2	Adaptive Integration	64
4.2.1	Implementierung	67
5	Weitere Aspekte der Implementierung	71
5.1	Einelektronenanteil	71
5.2	Eigenwertlösung	73
5.2.1	Cholesky-Reduktion	73
5.2.2	Householder-Verfahren	74
5.2.3	QL-Verfahren	74
5.3	Selbstkonsistente Lösung	76
5.3.1	Extrapolation mit DIIS	76
6	Resultate	79
6.1	Validierung	80
6.2	Anwendung	84
6.2.1	C_6S_8	84
6.2.2	Bistriazeno-Benzol	84
7	Parallelisierung	89
7.1	Coulomb-Matrix	89
7.2	Austausch- und Korrelationsmatrix	89
7.3	Selbstkonsistenziteration	91
8	Schlußbemerkungen	93
8.1	Zusammenfassung	93
8.2	Ausblick	94
A	Mathematische Grundlagen	95
A.1	Hilbert-Raum	95
A.2	Normierung der Dichte einer Slater-Determinante	97
B	Austausch- und Korrelationsfunktionale	99
B.1	Austauschfunktionale	99
B.2	Korrelationsfunktionale	100
C	Atomare Einheiten	103

Einleitung

Obwohl Atome seit langer Zeit nicht mehr als unteilbare kleinste Einheit der Materie gelten, haben gerade die Abläufe auf atomarer Ebene großen Einfluß auf die makroskopische Realität. Mit der Entwicklung der Quantenmechanik im letzten Jahrhundert konnten die bis dahin lediglich phänomenologisch beschreibbaren Eigenschaften von Molekülen und Festkörpern auf ein fundiertes physikalisches Modell gestellt werden. Dies ermöglicht zumindest theoretisch die exakte mathematische Beschreibung chemischer Reaktionen und anderer Prozesse auf atomarer Ebene. Die Schrödinger-Gleichung, die Grundgleichung der nichtrelativistischen Quantenmechanik, besitzt eine relativ einfache Struktur, erlaubt aber aufgrund ihrer hohen Komplexität nur bei kleinsten Systemen eine exakte Lösung. Daher liegt eine der wichtigsten Aufgaben der theoretischen Beschreibung von Prozessen auf atomarer Ebene darin, geeignete Modelle zur Näherung zu finden.

In dieser Arbeit werden nach einer Übersicht über die wichtigsten quantenmechanischen Begriffe und nach der Darstellung des Wasserstoffatoms als Lösungsbeispiel eine Reihe von approximativen Modellen mit verringerter Komplexität vorgestellt. Eine grundlegende Rolle für eine Verringerung des Aufwands spielt die Born-Oppenheimer-Approximation, die es erlaubt, die Atomkerne näherungsweise als klassische Punktteilchen zu betrachten und sich im Wesentlichen auf die elektronische Wellenfunktion zu beschränken. Darauf aufbauend ist die Hartree-Fock-Theorie, die die Korrelation der Elektronen untereinander vernachlässigt und die gegenseitigen Wechselwirkungen in einem mittleren Feld modelliert, in der Chemie von herausragender Bedeutung, nicht zuletzt weil sie für lange Zeit die einzige Methode darstellte, kleinere und mittlere Moleküle theoretisch zu betrachten. Da sich ihre numerische Behandlung im Rahmen dieser Arbeit in Teilen mit der der Dichtefunktionaltheorie überschneidet, wird die Berechnung und Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen ebenfalls erläutert.

Die Dichtefunktionaltheorie stellt ein weiteres Modell für die Vielteilchentheorie von quantenmechanischen Systemen dar, fundiert durch die Theoreme von Hohenberg und Kohn [HK64]. Diese zeigen für gebundene Systeme einen fundamentalen Zusammenhang zwischen dem äußeren, durch die Atomkerne induzierten Potential und der Elektronendichte des Grundzustands auf. Dieser Zusammenhang kann mit Hilfe der Gleichungen von Kohn und Sham [KS65] zur Verringerung der Komplexität ausgenutzt werden. Im Unterschied zu den im Berechnungsaufwand vergleichbaren Hartree-Fock-Gleichungen werden bei der Dichtefunktionaltheorie die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander grundsätzlich nicht approximiert, allerdings beruht der Formalismus auf der Existenzaussage eines hoch nichtlinearen universellen Funktionals, dessen genaue Form nicht bekannt und vermutlich nicht bestimmbar ist. Daher greift eine konkrete Anwendung der Kohn-Sham-Gleichungen stets auf eine Approximation dieses universellen Funktionals durch Austausch- und Korrelationsfunktionale, die die Wechselwirkungen von Elektronen untereinander modellieren, zurück. In der Pra-

xis hat sich gezeigt, daß diese Funktionale, die im Rahmen der Lokalen-Spindichte-Näherung oder der gradientenkorrigierten Dichte-Näherung eine Approximation erster oder zweiter Ordnung an die Elektronendichte bilden, eine gute Beschreibung der elektronischen Verhältnisse in Molekülen und Festkörpern liefern können. Die Daten für diese Näherungen stammen dabei typischerweise aus theoretischen Betrachtungen zu Elektronengasen sowie empirischen Messungen an Modellsystemen.

Eine numerische Behandlung erfordert die Wahl einer problemangepaßten Basis. Für die Coulomb-Systeme von Atomen und Molekülen bieten sich hier entweder ebene Wellen, die die Lösungen der freien Schrödinger-Gleichung bilden, oder aber Gauß-Funktionen, die Lösungsfunktionen beim Wasserstoffatom, an. Ebene Wellen erfordern aufgrund der starken Variation der Elektronendichte in Kernnähe entweder eine sehr große Zahl Ansatzfunktionen oder Pseudopotential-Näherungen, bei denen ein Atomkern zusammen mit den Rumpfelektronen als starr angesehen wird und die Valenzelektronen einem effektiven Potential ausgesetzt sind. Die schnelle Fourier-Transformation ermöglicht hier eine effiziente Aufstellung der Gleichungen. Gauß-Funktionen werden seit Jahrzehnten in der Chemie verwendet. Sie bilden eine gute Näherung an die Lösungen des Wasserstoff-Problems und damit auch an die meisten Rumpfelektronen. Die funktionale Form erlaubt eine relativ einfache Berechnung der notwendigen Terme. Bei Gauß-Funktionen geht allerdings im Gegensatz zu den *ab-initio*-Verfahren, bei denen möglichst wenig empirische Vorinformation in die Simulation einfließen soll, chemisches Vorwissen in die Modellierung ein, und die systematische Verfeinerung einer Diskretisierung gelingt nicht ohne Weiteres.

Nach einer Übersicht über die quantenmechanischen Grundlagen und die Dichtefunktionaltheorie in Kapitel 1 werden in Kapitel 2 die Kohn-Sham-Gleichungen für den elektronischen Grundzustand diskretisiert. Sie führen zu einem nichtlinearen verallgemeinerten Eigenwertsystem, dessen Aufstellung formal mit der vierten Potenz der Zahl der Ansatzfunktionen skaliert. Das exponentielle Abfallverhalten der Gauß-Funktionen und der Dichtematrix bei nichtmetallischen Problemen ermöglichen jedoch eine schnellere Auswertung, die in den folgenden Kapiteln entwickelt wird.

In Kapitel 3 wird beschrieben, wie der Coulomb-Operator durch Kompression mit im Wesentlichen quadratischem Aufwand aufgestellt werden kann, wobei das genaue Skalierungsverhalten problemabhängig variiert.

Der Austausch- und Korrelationsoperator erfordert aufgrund seiner komplexen analytischen Form numerische Integration. In Kapitel 4 werden zwei Strategien zur Berechnung erläutert. Die erste besteht aus einer Partition des Gesamtgebiets in atomzentrierte, sich überlappende Bereiche, um auf den einzelnen Teilgebieten mit sphärischen Gauß-Integrationsformeln einen hohen Konvergenzgrad zu erreichen. Da dieser Ansatz jedoch problematisch hinsichtlich der Skalierung erscheint, wird eine zweite Strategie verfolgt, die mit adaptiver numerischer Integration unter Ausnutzung des schnellen Abfalls der Gauß-Funktionen eine schnelle Auswertung ermöglicht.

Die Lösung des nichtlinearen Eigenwertproblems ist Gegenstand einer Fixpunktiteration, die mit einem Extrapolationsverfahren beschleunigt werden kann. Kapitel 5 behandelt diese und die Berechnung der restlichen Einelektronenterme des zugehörigen Hamilton-Operators. Ein kurzer Ausblick auf eine mögliche Parallelisierung des Verfahrens wird in Kapitel 7 gegeben.

In Kapitel 6 wird das implementierte Verfahren validiert und auf zwei Beispiele aus der anorganischen Chemie angewandt. Das letzte Kapitel faßt die Vorgehensweise zusammen und liefert einen Ausblick auf mögliche Verbesserungen durch Ausnutzung der Struktur der Operatoren bei geeigneten Problemen für eine linear skalierende Lösung.

Kapitel 1

Physikalische Grundlagen

1.1 Quantenmechanik

Die Quantenmechanik beschreibt Strukturen auf atomarer Ebene, auf der die klassischen Newtonschen Gesetze die beobachteten Phänomene nicht adäquat erklären können. Sie wurde Anfang des vorigen Jahrhunderts von Schrödinger und Heisenberg entwickelt. Im Folgenden werden kurz die notwendigen Begriffe und Grundgleichungen der nichtrelativistischen Quantenmechanik erklärt. Eine weitergehende Behandlung des Themas findet sich in der Standardliteratur des Themas [Mes90, AF97, Mül00], die verwendeten mathematischen Begriffe werden in Anhang A definiert.

Das Kapitel beginnt mit einer axiomatischen Formulierung der Grundannahmen der Quantenmechanik. Nach den unmittelbar daraus folgenden Konsequenzen wird die wichtigste Gleichung der Quantenmechanik, die Schrödinger-Gleichung, abstrakt sowie in konkreter Darstellung, vorgestellt. Für die spätere numerische Behandlung der Dichtefunktionaltheorie in dieser Arbeit wird das Wasserstoffatom als analytisch lösbares Beispiel der stationären Schrödinger-Gleichung behandelt. Anschließend werden quantenmechanische Mehrteilchensysteme und Näherungen an die stationäre Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung beschrieben.

Axiome der Quantenmechanik

Ein *quantenmechanisches System* besteht aus einem separablen Hilbert-Raum $(\mathcal{H}, \langle \cdot, \cdot \rangle)$ ¹ über den komplexen Zahlen $\mathbb{C}$ und einem selbstadjungierten Operator $\hat{H}$ auf $\mathcal{H}$, und genügt den folgenden Axiomen:

1. Der Zustand des quantenmechanischen Systems zum Zeitpunkt t wird vollständig durch eine *Wellenfunktion*, ein normierbares Element $\Psi_t \in \mathcal{H}$, beschrieben. Komplexe Vielfache $\lambda \Psi_t$, $\lambda \neq 0$, von Ψ_t beschreiben denselben physikalischen Zustand und werden daher identifiziert.
2. Selbstadjungierte Operatoren $\hat{A}$, deren Definitionsbereich dicht in $\mathcal{H}$ ist, bilden die Observablen A des Systems. Eine Messung der Observablen A entspricht der

¹In der quantenmechanischen Literatur ist die *Dirac-Schreibweise* $\langle \cdot | \cdot \rangle$ für das Skalarprodukt im Hilbert-Raum der Zustandsfunktionen gebräuchlich, analog die Notation $\langle \Psi | \hat{A} | \Phi \rangle$ für das Skalarprodukt von Ψ mit dem Vektor $\hat{A} \Phi$, die die Symmetrie dieses Terms zum Ausdruck bringen soll.

Anwendung des Operators $\hat{A}$ auf eine Wellenfunktion Ψ , mögliche Meßwerte seinen Eigenwerten a :

$$(1.1) \quad \hat{A}\Psi = a\Psi, \quad \Psi \in \mathcal{H}.$$

3. Für einen selbstadjungierten Operator $\hat{A}$ mit zugehöriger Spektralschar $(\hat{E}_\lambda)_{\lambda \in \mathbb{R}}$ und eine normierte Wellenfunktion $\Psi \in \mathcal{H}$, $\langle \Psi, \Psi \rangle = 1$ ist

$$(1.2) \quad p(\Psi, A, I) = \langle \Psi, \hat{E}(I)\Psi \rangle = \int_I d(\|\hat{E}_\lambda \Psi\|^2)$$

die Wahrscheinlichkeit, daß der Meßwert der Observablen A im Intervall I liegt.

4. Die Dynamik des quantenmechanischen Systems wird durch eine einparametrische unitäre Gruppe $(\hat{U}(t))_{t \in \mathbb{R}}$ beschrieben:

$$(1.3) \quad \Psi_t = \hat{U}(t)\Psi_0.$$

Messung von Observablen

In einem quantenmechanischen System kann jede Observable A bei einmaliger Messung nur die Werte a annehmen, die im Spektrum des zugehörigen Operators $\hat{A}$ enthalten sind. Befindet sich das System in einem Eigenzustand von $\hat{A}$,

$$(1.4) \quad \hat{A}\Psi = a\Psi,$$

so ergibt jede Messung von A den Wert a .

Im allgemeinen Fall entspricht die Messung von A der Projektion auf einen Unterraum des Hilbert-Raumes $\mathcal{H}$: Da $\hat{A}$ selbstadjungiert ist, bildet die Spektralschar $\hat{E}_\lambda^2$ eine Zerlegung der Identität auf $\mathcal{H}$, einem vorgegebenen Intervall $I =]a, b]$ von Meßwerten kann damit der orthogonale Projektor $\hat{E}(I) := \hat{E}_b - \hat{E}_a$ zugeordnet werden. Axiom 3 besagt nun, daß das Auftreten eines Meßwerts innerhalb von I durch das Spektralmaß von $\hat{E}(I)$ gegeben ist.

Für eine Reihe von Messungen können aufgrund des dritten Axioms statistische Aussagen getroffen werden: Der Erwartungswert einer Meßreihe ergibt sich zu

$$(1.5) \quad \langle A \rangle_\Psi = \frac{\langle \Psi, \hat{A}\Psi \rangle}{\langle \Psi, \Psi \rangle},$$

die Streuung der Meßwerte errechnet sich nach

$$(1.6) \quad Str(A)_\Psi = \langle \Psi, (\hat{A} - \langle A \rangle_\Psi \mathbf{1})^2 \Psi \rangle.$$

Kommutator

Die gleichzeitige Messung zweier Observabler A und B entspricht der Anwendung zweier Operatoren auf den Zustand. Sie können daher genau dann gleichzeitig scharf gemessen werden, wenn der *Kommutator*

$$[\hat{A}, \hat{B}] := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

²Die $\hat{E}_\lambda : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ sind jeweils orthogonale Projektoren, siehe Anhang A für die Definition einer Spektralschar.

der zugehörigen selbstadjungierten Operatoren $\hat{\mathbf{A}}$ und $\hat{\mathbf{B}}$ verschwindet. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich gleichzeitig der Wert von A im Intervall I_A und der Wert von B im Intervall I_B befinden, beträgt damit

$$(1.7) \quad \left\| \hat{\mathbf{E}}_{A,I_A} \hat{\mathbf{E}}_{B,I_B} \Psi \right\|^2 = \langle \Psi, \hat{\mathbf{E}}_{A,I_A} \hat{\mathbf{E}}_{B,I_B} \Psi \rangle$$

bei zugehörigen Spektralscharen $\hat{\mathbf{E}}_A$ und $\hat{\mathbf{E}}_B$.

Kommutieren $\hat{\mathbf{A}}$ und $\hat{\mathbf{B}}$ nicht, so können A und B nicht gleichzeitig scharf gemessen werden, und es ergibt sich eine Unschärferelation zwischen den beiden Observablen. Dies ist einer der wesentlichen Unterschiede zur klassischen Newtonschen Dynamik, bei der die simultane scharfe Messung aller Observabler prinzipiell möglich ist. Ein Beispiel für zwei nicht kommutierende Operatoren liefert die *Heisenbergsche Unschärferelation* mit dem Orts- und dem Impulsoperator.³

1.1.1 Schrödinger-Gleichung

Nach Axiom 4 wird die Dynamik des quantenmechanischen Systems durch eine einparametrische unitäre Gruppe bestimmt:

$$\Psi_t = \hat{\mathbf{U}}(t) \Psi_0.$$

Sei nun $\hat{\mathbf{B}}$ der infinitesimale Erzeuger von $(\hat{\mathbf{U}}(t))_{t \in \mathbb{R}}$. Nach dem Satz von Stone⁴ existiert genau ein selbstadjungierter Operator $\hat{\mathbf{H}} = i\hbar \hat{\mathbf{B}}$, so daß

$$\Psi_t = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{H}} t} \Psi_0.$$

Für den infinitesimalen Erzeuger $\hat{\mathbf{B}}$ gilt

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi_t = \hat{\mathbf{B}} \Psi_t.$$

Einsetzen von $\hat{\mathbf{B}} = -\frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{H}}$ ergibt die *zeitabhängige Schrödinger-Gleichung*

$$(1.8) \quad \boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_t = \hat{\mathbf{H}} \Psi_t.}$$

Dabei ist der *Hamilton-Operator* $\hat{\mathbf{H}}$ der Operator der Energie, der analog zur klassischen Mechanik die Dynamik des Systems bestimmt. $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ist ein Vielfaches des *Planckschen Wirkungsquantums* h , einer universellen Konstante, die die Skalenverhältnisse der quantenmechanischen Effekte ausdrückt.⁵

Superpositionsprinzip

Aufgrund der Linearität der Schrödinger-Gleichung gilt das *Superpositionsprinzip*: Sind $\Psi_i \in \mathcal{H}$ erlaubte Zustände des quantenmechanischen Systems, so ist

$$(1.9) \quad \Psi = \sum_i a_i \Psi_i, \quad a_i \in \mathbb{C},$$

ebenfalls ein erlaubter Zustand.

³Siehe Abschnitt 1.1.1.

⁴Siehe Anhang A.1.

⁵Siehe Anhang C für physikalische Konstanten. Der Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik wird häufig mathematisch unsauber an einer Grenzwertbetrachtung $\hbar \rightarrow 0$ demonstriert.

Darstellungen der Schrödinger-Gleichung

Die *Ortsdarstellung* ist die von Schrödinger ursprünglich entwickelte konkrete Formulierung von Gleichung 1.8. Sie entspricht vom Standpunkt der klassischen Mechanik aus der natürlichsten Darstellung der Quantenmechanik. Bei einem System bestehend aus einem einzelnen Teilchen⁶ entsprechen die Wellenfunktionen $\mathcal{L}^2$ -integrierbaren Abbildungen

$$\begin{aligned} \Psi : \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R} &\rightarrow \mathbb{C}, \\ (\mathbf{x}, t) &\mapsto \Psi(\mathbf{x}, t). \end{aligned}$$

Für den Aufenthalt eines Teilchens ergibt sich folgende Interpretation: Die Wahrscheinlichkeit, daß sich das Teilchen im Volumen $V \subset \mathbb{R}^3$ befindet, beträgt

$$(1.10) \quad \mu_{\Psi, V} = \int_V |\Psi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}.$$

Kanonische Quantisierung

Für die Observablen der klassischen Mechanik werden dem quantenmechanischen System analoge Operatoren zugeordnet. Diese sogenannte *kanonische Quantisierung* sieht in der Ortsdarstellung für ein einzelnes Teilchen mit der Masse m wie folgt aus:⁷

1. Der klassischen Ortsvariablen $\mathbf{r}$ wird der *Ortsoperator* $\hat{\mathbf{r}}$, der Multiplikation mit $\mathbf{r}$, zugeordnet:

$$(1.11) \quad \hat{\mathbf{r}}\Psi := \mathbf{r}\Psi.$$

2. Der Impuls $\mathbf{p}$ geht über in den *Impulsoperator* $\hat{\mathbf{p}}$:

$$(1.12) \quad \hat{\mathbf{p}}\Psi := \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi.$$

3. Der kinetischen Energie T wird der *Operator der kinetischen Energie* $\hat{\mathbf{T}}$ zugeordnet:

$$(1.13) \quad \hat{\mathbf{T}}\Psi := -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi.$$

4. Die potentielle Energie $V(\mathbf{r})$ entspricht dem multiplikativen *Operator der potentiellen Energie*, der das äußere Feld beschreibt:

$$(1.14) \quad \hat{\mathbf{V}}(\mathbf{r})\Psi := V(\mathbf{r})\Psi.$$

5. Der Hamilton-Operator, der Operator der Gesamtenergie E , bildet sich aus der Summe von kinetischem und potentielltem Operator:

$$(1.15) \quad \hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}.$$

6. Dem Drehmoment entspricht der *Drehmomentoperator*

$$(1.16) \quad \hat{\mathbf{L}}\Psi := \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}\Psi = \frac{\hbar}{i} \mathbf{r} \times \nabla.$$

⁶Für die Betrachtung des Spins siehe Abschnitt 1.1.3, die Betrachtung mehrerer Teilchen erfolgt in 1.1.4.

⁷Die Gleichungen sind jeweils eingeschränkt auf ihren Definitionsbereich zu verstehen.

Anhand dieser Darstellung kann die Heisenbergsche Unschärferelation leicht demonstriert werden: Für eine Wellenfunktion Ψ gilt für die x -Komponenten von Ort und Impuls

$$\begin{aligned}
 [\hat{x}, \hat{p}_x]\Psi &= (\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})\Psi \\
 &= x \cdot \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} x \Psi \\
 &= x \cdot \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi - \frac{\hbar}{i} \Psi - x \cdot \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi \\
 &= -\frac{\hbar}{i} \Psi,
 \end{aligned}$$

also gilt für die Operatoren $\hat{x}$ und $\hat{p}_x$ ⁸

$$(1.17) \quad [\hat{x}, \hat{p}_x] = -\frac{\hbar}{i} \mathbf{1}.$$

Für eine Messung von Ort und Impuls bedeutet dies, daß sich bei genauerer Messung der einen Observablen die Unschärfe in der jeweils anderen Observablen erhöht, das Produkt bleibt konstant. Analoge Unschärferelationen existieren auch bei weiteren Observablen, deren Operatoren nicht kommutieren, beispielsweise Drehimpuls und Drehmoment.

Impulsdarstellung

Eine alternative Formulierung der quantenmechanischen Operatoren bildet die *Impulsdarstellung*. Hier entsprechen die Wellenfunktionen $\mathcal{L}^2$ -integrierbaren Abbildungen

$$\begin{aligned}
 \Psi : \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R} &\rightarrow \mathbb{C}, \\
 (\mathbf{p}, t) &\mapsto \Psi(\mathbf{p}, t).
 \end{aligned}$$

Der Impulsoperator enthält nun die Form eines multiplikativen Operators

$$(1.18) \quad \hat{\mathbf{p}}\Psi = \mathbf{p}\Psi,$$

der Ortsoperator besitzt die Darstellung

$$(1.19) \quad \hat{\mathbf{r}}\Psi = -\frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{p}} \Psi.$$

Für eine meßbare Teilmenge $V_{\mathbf{p}}$ des Impulsraums ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen Impuls $\mathbf{p} \in V_{\mathbf{p}}$ besitzt,

$$(1.20) \quad \mu_{\Psi, V_{\mathbf{p}}} = \int_{V_{\mathbf{p}}} |\Psi(\mathbf{p})|^2 d\mathbf{p}.$$

Die alternativen Darstellungen sind mathematisch äquivalent. Im Folgenden wird der Zweckmäßigkeit halber meist die Ortsdarstellung verwendet.

⁸Diese Relation gilt unabhängig von der gewählten Darstellung, allerdings nur auf dem Definitionsbereich der linken Seite. Eine weitergehende Behandlung von Kommutatoralgebren findet sich in [Sch94, Mül00].

Stationäre Schrödinger-Gleichung

Falls der Hamilton-Operator $\hat{H}$ nicht explizit von der Zeit abhängt, so läßt sich der zeitliche Anteil der Schrödinger-Gleichung separieren. Mit dem Produktansatz

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \phi(\mathbf{x})\theta(t)$$

ergibt die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung 1.8

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(\mathbf{x})\theta(t) = \hat{H}(\mathbf{x})(\phi(\mathbf{x})\theta(t)).$$

Da nun $\hat{H}$ nicht explizit von der Zeit und θ nicht vom Ort abhängt, kann dies umgeschrieben werden zu

$$\frac{i\hbar}{\theta(t)} \frac{\partial \theta(t)}{\partial t} = \frac{\hat{H}\phi(\mathbf{x})}{\phi(\mathbf{x})}.$$

Nun hängt die linke Seite nicht von $\mathbf{x}$ und die rechte Seite nicht von t ab, daher müssen beide Seiten gleich einer Konstanten E sein:

$$(1.21) \quad \hat{H}\phi = E\phi,$$

$$(1.22) \quad \frac{\partial \theta(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E\theta(t).$$

Gleichung 1.21 ist die *stationäre Schrödinger-Gleichung*, E der Energieeigenwert von $\hat{H}$. Der zeitliche Anteil wird durch eine gewöhnliche Differentialgleichung mit Lösung

$$\theta(t) = \theta(0)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

beschrieben.⁹ Eingesetzt in den Separationsansatz ergibt sich als Lösung für das zeitabhängige System

$$(1.23) \quad \Psi(\mathbf{x}, t) = \phi(\mathbf{x})e^{-\frac{i}{\hbar}Et}.$$

Der zeitabhängige Anteil beschreibt hierbei lediglich einen Phasenfaktor, $|\theta(t)| = 1$, der keinen Einfluß auf den Erwartungswert einer Observablen hat:

$$\langle \Psi, \hat{A}\Psi \rangle = e^{\frac{i}{\hbar}Et} e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \langle \phi, \hat{A}\phi \rangle = \langle \phi, \hat{A}\phi \rangle.$$

Erhaltungssätze

Falls der Hamilton-Operator selbst zeitunabhängig ist, so ergibt sich ein Satz von Erhaltungsgrößen analog zur klassischen Hamiltonschen Mechanik. Sei dazu $\hat{A} = \hat{A}(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$ ein zeitabhängiger Operator, dann gilt für den Erwartungswert eines normierten Zustands Ψ_t , der die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung erfüllt,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \Psi_t, \hat{A}\Psi_t \rangle &= \left\langle \frac{\partial \Psi_t}{\partial t}, \hat{A}\Psi_t \right\rangle + \left\langle \Psi_t, \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \Psi_t \right\rangle + \left\langle \Psi_t, \hat{A} \frac{\partial \Psi_t}{\partial t} \right\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \Psi_t, [\hat{H}, \hat{A}]\Psi_t \rangle + \left\langle \Psi_t, \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \Psi_t \right\rangle. \end{aligned}$$

Damit folgt, daß der Erwartungswert von A erhalten ist, falls $\hat{A}$ nicht explizit von der Zeit abhängt und mit dem Hamilton-Operator kommutiert. A heißt dann auch *Konstante der Bewegung*. Insbesondere folgt wegen $[\hat{H}, \hat{H}] = 0$ die Erhaltung der Gesamtenergie, falls der Hamilton-Operator zeitunabhängig ist.

⁹Üblicherweise wird $\theta(0) = 1$ gesetzt.

1.1.2 Wasserstoffatom

Die Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffatoms mit einem Elektron wird beispielhaft unter Ausnutzung der bisher gewonnenen Erkenntnisse behandelt. Das Wasserstoffatom ist eines der wenigen analytisch lösbaren Probleme der Quantenmechanik, seine Lösungen dienen später als Motivation zur Basiswahl des vorliegenden Verfahrens. Die im Verlauf der Lösung vorgestellten Kugelflächenfunktionen werden später bei Behandlung des Multipol-Verfahrens wieder aufgegriffen.

Weiterhin wird die Suche nach einer maximalen Menge paarweise kommutierender Operatoren dargestellt, mit deren Eigenfunktionen sich die Lösungen klassifizieren lassen.

Kugelsymmetrisches Potential

Gegeben sei ein kugelsymmetrisches Potential $V(\mathbf{r}) = V(r)$. Dann lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung in Polarkoordinaten für ein Teilchen der Masse m

$$(1.24) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi).$$

Der Laplaceoperator schreibt sich in Polarkoordinaten

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right],$$

wobei der radiale Anteil, der geklammerte Term, gerade dem negativen skalierten Quadrat $-\hat{\mathbf{L}}^2$ des Drehimpulsoperators entspricht,¹⁰ $\hat{\mathbf{L}} = \frac{1}{\hbar} \hat{\mathbf{L}} = -i\hat{\mathbf{r}} \times \nabla$. Mit dem Produktansatz

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \frac{R(r)}{r} Y(\theta, \phi)$$

läßt sich Gleichung 1.24 wie folgt schreiben:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2 R(r)}{dr^2} Y(\theta, \phi) - \frac{1}{r^2} R(r) \hat{\mathbf{L}}^2 Y(\theta, \phi) \right] + V(r) R(r) Y(\theta, \phi) = E R(r) Y(\theta, \phi).$$

Hierbei wird die Tatsache ausgenutzt, daß $\hat{\mathbf{L}}^2$ nicht nach der radialen Koordinate differenziert. Weil das Potential kugelsymmetrisch ist, kommutiert es mit dem Quadrat des Drehimpulsoperators,

$$[\hat{\mathbf{V}}(r), \hat{\mathbf{L}}^2] = 0,$$

aufgrund der Isotropie des Laplaceoperators kommutieren daher auch $\hat{\mathbf{H}}$ und $\hat{\mathbf{L}}^2$. Somit existiert eine Zerlegung in gemeinsame Eigenfunktionen der beiden Operatoren. Der Winkelanteil genügt der Differentialgleichung

$$(1.25) \quad \hat{\mathbf{L}}^2 Y(\theta, \phi) = \epsilon Y(\theta, \phi),$$

der Radialanteil erfüllt dann zu vorgegebenem ϵ die Eigenwertgleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\epsilon}{r^2} \right] + V(r) \right] R(r) = E R(r).$$

¹⁰Der radiale Anteil des Laplaceoperators wird auch *Legendre-Operator* genannt.

Für die Behandlung von Gleichung 1.25 führt ein erneuter Separationsansatz

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

mit der Variablensubstitution $s = \cos \theta$ zur Differentialgleichung von Legendre

$$\frac{d}{ds} \left((1-s^2) \frac{d\Theta}{ds} \right) + \left(\epsilon - \frac{m^2}{1-s^2} \right) \Theta = 0$$

mit $m \in \mathbb{N} \cup 0$ für den θ -Anteil und

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = \text{const.} \times \Phi$$

für den ϕ -Anteil. Damit läßt sich nun der Winkelanteil von 1.24 lösen:¹¹ Die zulässigen Werte für die skalare Konstante sind $\epsilon = l(l+1)$, $l \in \mathbb{N} \cup 0$, die Lösungen bestehen aus den *Kugelflächenfunktionen*

$$(1.26) \quad Y_l^m(\theta, \phi) = N_l^m P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi},$$

wobei

$$N_l^m = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}$$

ein Normierungsfaktor ist und

$$(1.27) \quad P_l^m(\cos \theta) = \frac{(-1)^{l+|m|}}{2^l l!} \sin^{|m|} \theta \frac{d^{l+|m|}}{d(\cos \theta)^{l+|m|}} \sin^{2l} \theta, \quad -l \leq m \leq l,$$

die *zugeordneten Legendreschen Polynome* sind. Die Kugelflächenfunktionen bilden zusammen mit der von $\mathbb{R}^3$ induzierten Metrik eine Orthonormalbasis auf dem Hilbert-Raum der $\mathcal{L}^2$ -integrierbaren Funktionen auf der Sphäre.

Damit kann der Winkelanteil nach den Eigenwerten der kommutierenden Operatoren $\hat{I}^2$ (indiziert mit l) und der z -Komponente des Drehimpulses $\hat{I}_z$ (indiziert mit m) klassifiziert werden. Einsetzen der Lösung in die Radialgleichung ergibt

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] + V(r) - E \right] R(r) = 0, \quad l \in \mathbb{N} \cup 0, \quad -l \leq m \leq l.$$

Coulombpotential eines Kerns

Das Potential des Wasserstoffatoms ist gegeben durch das Coulomb-Potential des Kerns¹²

$$(1.28) \quad V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

mit Kernladung $Z = 1$, Dielektrizitätskonstante ϵ_0 und Elementarladung e . Damit ergibt sich die Radialgleichung zu

$$(1.29) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right] R(r) = 0.$$

¹¹Die Lösung der Legendreschen Differentialgleichungen ist in einschlägiger Literatur über Quantenmechanik oder gewöhnliche Differentialgleichungen nachzulesen, vgl. etwa [AF97].

¹²Hierbei wird die klassische Näherung eines unendlich schweren, punktförmigen Kerns verwendet.

Gleichung 1.29 lässt sich mit Hilfe von Variablensubstitution in die *konfluente hypergeometrische Differentialgleichung* umformen, damit ergeben sich für vorgegebenes l normierte Lösungen zu¹³

$$(1.30) \quad R_{nl}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) e^{-\rho/2}, \quad n > l,$$

mit $\rho = \frac{2Z}{na}r$, $a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$ und den zugeordneten *Laguerre-Funktionen*

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

Mit dieser Lösung lassen sich nun die Eigenfunktionen des Hamilton-Operator des Wasserstoffatoms durch drei *Quantenzahlen* charakterisieren: Zu dem Tripel (n, l, m) aus *Hauptquantenzahl* n , *Nebenquantenzahl* l und *Magnetquantenzahl* m mit $n > l \geq 0$, $-l \leq m \leq l$, gehören die Energieeigenwerte

$$(1.31) \quad E_{nlm} = E_n = -\frac{m(Ze^2)^2}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

und die Eigenfunktionen

$$(1.32) \quad \Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \frac{R_{nl}(r)}{r} Y_l^m(\theta, \phi).$$

Die Eigenwerte sind n^2 -fach entartet. Wird der Spin in der Betrachtung des Wasserstoffatoms hinzugenommen, so ergibt sich eine $2n^2$ -fache Entartung, die zugehörigen Eigenfunktionen bestehen aus dem Produkt der Ψ_{nlm} mit den Eigenfunktionen des Spinoperators und werden auch *Orbitale* genannt.

1.1.3 Spin

Nicht alle quantenmechanischen Phänomene lassen sich mit der Formulierung der kanonischen Quantisierung erklären, der Zeeman-Effekt und der Stern-Gerlach-Versuch¹⁴ sprechen für eine Erweiterung des Modells um eine Art Eigendrehimpuls des quantenmechanischen Teilchens.¹⁵ Dieser Eigendrehimpuls wird *Spin* genannt, die physikalische Beschreibung einer Teilchensorte wird durch die *Spinquantenzahl* s charakterisiert, die halbzahliche Werte annehmen kann:

$$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

Teilchen mit halbzahligem Spin werden dabei als *Fermionen* bezeichnet, Teilchen mit ganzzahligem Spin als *Bosonen*. Elektronen sind Fermionen mit Spin $\frac{1}{2}$.

Für ein Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$ wird der Hilbert-Raum $\mathcal{H}_0 = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ um den Faktor $\mathbb{C}^2$, mit dem hermiteschen Skalarprodukt versehen, erweitert:

$$\mathcal{H} = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2.$$

¹³Siehe [AF97] für eine Herleitung der Lösung.

¹⁴Siehe [Mes90, Mül00] für eine Beschreibung der Phänomene.

¹⁵Diese Erweiterung wird auch als fünftes Axiom der Quantenmechanik bezeichnet.

Auf dem zusätzlichen Faktor operieren die *Pauli-Matrizen*

$$(1.33) \quad \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

zusammen mit der Einheitsmatrix $\sigma_0 = \mathbf{1}_{\mathbb{C}^2}$. Dann bilden die Operatoren $\frac{1}{2}\sigma_a$, $a = 1, 2, 3$, eine Darstellung der Drehimpulsalgebra. Der vektorwertige *Spinoperator* wird definiert durch $\vec{s} = \frac{1}{2}\vec{\sigma} = \frac{1}{2}(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$. Die Vektoren $\chi^+, \chi^- \in \mathbb{C}^2$,

$$\chi^+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi^- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

bilden dann ein System aus simultanen Eigenvektoren zu $(\vec{s})^2$ und s_3 :

$$\begin{aligned} (\vec{s})^2 \chi^\pm &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \chi^\pm, \\ s_3 \chi^\pm &= \pm \frac{1}{2} \chi^\pm. \end{aligned}$$

Somit können Elektronen die Spinquantenzahlen $-\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2}$ annehmen, der einzige Eigenwert von $(\vec{s})^2$ ist $\frac{3}{4}$. Allgemein besitzt der Spinoperator $(\vec{s})^2$ für ein Teilchen mit Spin s den Eigenwert $s(s+1)$.

1.1.4 Mehrteilchensysteme

Quantenmechanische Systeme mit mehreren Teilchen besitzen einen weiteren wichtigen Unterschied zur klassischen Mechanik: In der klassischen Mechanik können Massenpunkte aufgrund ihrer Diskretheit und der Stetigkeit der Trajektorien stets unterschieden werden. Bei quantenmechanischen Systemen ist prinzipiell keine Unterscheidung zwischen Exemplaren einer Teilchensorte möglich. Dieser fundamentale Sachverhalt drückt sich im Pauli-Prinzip aus. Quantenmechanische Teilchen heißen dabei *unterscheidbar*, falls sie sich in einer invarianten physikalischen Größe, etwa Masse, Ladung oder Spin, unterscheiden.¹⁶

Betrachte ein System aus N Teilchen mit Massen m_i , Ladungen e_i und Spins s_i sowie den Ortsvariablen $\underline{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ und den Spinvariablen $\underline{s} = (\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{s}_N)$. Dann wird der Hilbert-Raum $\mathcal{H}$ der Gesamtwellenfunktionen $\Psi(\underline{r}, \underline{s}, t)$ gebildet aus dem Tensorprodukt der Hilbert-Räume $\mathcal{H}_i$ der einzelnen Teilchen, also

$$(1.34) \quad \mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N.$$

Zu Orthonormalbasen $\{\psi_{\alpha_i}^i\}$ von $\mathcal{H}_i$ wird durch

$$\begin{aligned} \psi_{\alpha_1}^1 \otimes \dots \otimes \psi_{\alpha_N}^N : \mathcal{H}_1 \times \dots \times \mathcal{H}_N &\rightarrow \mathbb{C}, \\ (\phi_1, \dots, \phi_N) &\mapsto \langle \phi_1, \psi_{\alpha_1}^1 \rangle_{\mathcal{H}_1} \cdot \dots \cdot \langle \phi_N, \psi_{\alpha_N}^N \rangle_{\mathcal{H}_N} \end{aligned}$$

ein linear unabhängiges System S von Elementen von $\mathcal{H}$ definiert. Durch die kanonische Definition des Skalarprodukts auf $\mathcal{H}$,

$$\langle \phi_1 \otimes \dots \otimes \phi_N, \psi_1 \otimes \dots \otimes \psi_N \rangle_{\mathcal{H}} = \langle \phi_1, \psi_1 \rangle_{\mathcal{H}_1} \cdot \dots \cdot \langle \phi_N, \psi_N \rangle_{\mathcal{H}_N},$$

¹⁶Auf relativistische Effekte wird in diesem Zusammenhang nicht eingegangen.

wird S zu einem Orthonormalsystem, das einen dichten Unterraum von $\mathcal{H}$ aufspannt. Im Folgenden wird die Zeitabhängigkeit der Funktionen der Übersichtlichkeit halber ignoriert und für die Koordinaten $(\mathbf{r}_i, \mathbf{s}_i)$ das Symbol i benutzt. Integration über die i -Koordinate bedeutet dabei also stets Lebesgue-Integration über die Ortskoordinate $\mathbf{r}$ und Summation über die Spinwerte s .

Bei identischen Teilchen gilt $\mathcal{H}_1 = \dots = \mathcal{H}_N =: \mathcal{H}_0$. Die Forderung nach physikalischer Ununterscheidbarkeit verlangt nun, daß die Observablen des Systems invariant unter Vertauschung der Teilchen sein müssen. Der *Transpositionoperator* $\hat{T}_{ij}$ vertauscht die Faktoren i und j in Gleichung 1.34:

$$\begin{aligned} \hat{T}_{ij}(\phi_1 \otimes \dots \otimes \phi_i \otimes \dots \otimes \phi_j \otimes \dots \otimes \phi_N) \\ := \phi_1 \otimes \dots \otimes \phi_j \otimes \dots \otimes \phi_i \otimes \dots \otimes \phi_N. \end{aligned}$$

Die Transpositionen $\hat{T}_{ij}$ sind selbstadjungiert und unitär und erzeugen eine Darstellung der Permutationsgruppe S_N auf $\mathcal{H}$. Es folgt:

1. Die den Observablen zugeordneten Operatoren kommutieren mit den Vertauschungen $\hat{T}_{ij}$.
2. Der Raum der Gesamtwellenfunktionen zerfällt unter der Darstellung der Permutationsgruppe in das *total symmetrische Tensorprodukt*

$$\mathcal{H}_s = \{\Psi \in \mathcal{H} \mid \forall i < j : \hat{T}_{ij}\Psi = \Psi\},$$

das *total antisymmetrische Tensorprodukt*

$$\mathcal{H}_a = \{\Psi \in \mathcal{H} \mid \forall i < j : \hat{T}_{ij}\Psi = -\Psi\}$$

und weitere invariante Teilräume:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_s \oplus \mathcal{H}_a \oplus \dots$$

Die Unterräume sind zueinander orthogonal und invariant unter den Observablen.

Physikalische Experimente zeigen, daß sich alle beobachteten Systeme identischer Teilchen mit den Hilbert-Räumen $\mathcal{H}_s$ und $\mathcal{H}_a$ beschreiben lassen, den Zusammenhang liefert das Pauli-Prinzip.

Pauli-Prinzip

Identische Teilchen mit ganzzahligem Spin werden durch symmetrische Funktionen beschrieben und gehorchen der *Bose-Einstein-Statistik*, identische Teilchen mit halbzahligem Spin werden durch antisymmetrische Funktionen beschrieben und genügen der *Fermi-Dirac-Statistik*.¹⁷ Daraus folgt für Elektronen das *Pauli- oder Ausschlussprinzip*.¹⁸ In einem quantenmechanischen System von Fermionen kann jeder erlaubte Zustand von höchstens einem Fermion besetzt sein. Bosonische Systeme besitzen keine derartige Einschränkung.

¹⁷Klassische Punktteilchen gehorchen der *Maxwell-Boltzmann-Statistik*, vgl. etwa [AT87].

¹⁸Pauli formulierte dieses Prinzip ursprünglich speziell für die Zustände eines Atoms.

Slater-Determinante

Für N Fermionen besteht der Hilbert-Raum $\mathcal{H}_a^N$ aus dem N -fachen total antisymmetrischen Tensorprodukt

$$\mathcal{H}_a^N = \mathcal{H}_0 \wedge \mathcal{H}_0 \wedge \dots \wedge \mathcal{H}_0$$

des Grundraums $\mathcal{H}_0$. Aus N Einteilchenfunktionen $\phi_i \in \mathcal{H}_0, 1 \leq i \leq N$, läßt sich durch Antisymmetrisierung ein Element aus $\mathcal{H}_a^N$ bilden, die *Slater-Determinante*

$$\begin{aligned} \Psi_{\phi_1, \dots, \phi_N}^{SD}(1, \dots, N) &:= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\tau \in S_N} \text{sgn}(\tau) \phi_{\tau(1)} \otimes \dots \otimes \phi_{\tau(N)} \\ (1.35) \qquad &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \dots & \phi_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}, \end{aligned}$$

wobei $\text{sgn}(\tau)$ das Signum der Permutation τ bezeichnet. Falls $\{\phi_\alpha\}_\alpha$ eine Basis von $\mathcal{H}_0$ ist, so ist

$$\{\Psi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}^{SD} \mid \alpha_1 < \dots < \alpha_N\}$$

eine Basis von $\mathcal{H}_a^N$.

1.1.5 Zweite Quantisierung

Die bisher entwickelte Vielteilchentheorie läßt sich im Rahmen der zweiten Quantisierung¹⁹ formulieren, die mit dem Fock-Raum Systeme mit unbestimmter oder sogar veränderlicher Teilchenzahl beschreiben kann. Die Einteilchenoperatoren lassen sich im Rahmen dieser Formulierung allgemein auf Vielteilchensysteme erweitern. In der folgenden Beschreibung wird dabei wieder von identischen Fermionen mit Spin $\frac{1}{2}$ ausgegangen, obwohl die Theorie analog für bosonische und auch gemischt bosonische und fermionische Systeme entwickelt werden kann.

Der *Fock-Raum* zum Hilbert-Raum $\mathcal{H}$ eines einzelnen Teilchens besteht aus der direkten Summe der zugehörigen total antisymmetrischen N -Teilchen-Räume

$$(1.36) \qquad \mathcal{F}(\mathcal{H}) = \mathcal{H}^{(0)} \oplus \mathcal{H}^{(1)} \oplus \mathcal{H}_a^{(2)} \oplus \mathcal{H}_a^{(3)} \oplus \dots,$$

wobei $\mathcal{H}^{(0)} := \mathbb{C}$ den Hilbert-Raum eines *Nullteilchensystems* oder *Vakuumzustands* beschreibt.²⁰ Die einzelnen Summanden heißen auch *Sektoren*. Die Slater-Determinante definiert über die Abbildung

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_N : \quad \mathcal{H} \otimes \dots \otimes \mathcal{H} &\rightarrow \mathcal{H}_a^{(N)}, \\ \phi_1 \otimes \dots \otimes \phi_N &\mapsto \Psi_{\phi_1, \dots, \phi_N}^{SD} \end{aligned}$$

den *Antisymmetrisierungsoperator* $\mathcal{A}_N$. $\mathcal{A}_N$ ist ein Projektor.

¹⁹Der Name *Zweite Quantisierung* rührt von der in Abschnitt 1.1.1 behandelten kanonischen oder ersten Quantisierung der klassischen Observablen her.

²⁰Es gilt $\mathcal{H}_a^{(0)} = \mathcal{H}^{(0)}$ und $\mathcal{H}_a^{(1)} = \mathcal{H}^{(1)}$.

Als nächstes werden der *Erzeugungsoperator* $\hat{a}^*$ und der *Vernichtungsoperator* $\hat{a}$ definiert:

$$\begin{aligned}\hat{a}(f) &: \mathcal{H}^{(0)} \rightarrow \{0\}, \\ \hat{a}(f) &: \mathcal{H}^{(N)} \rightarrow \mathcal{H}^{(N-1)}, \quad n \in \mathbb{N}, \\ \hat{a}(f) \mathcal{A} \phi_1 \otimes \cdots \otimes \phi_N &:= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \langle f, \phi_j \rangle \mathcal{A}_{N-1} \phi_1 \otimes \cdots \phi_{j-1} \otimes \phi_{j+1} \cdots \otimes \phi_N, \\ \hat{a}^*(f) &: \mathcal{H}^{(N)} \rightarrow \mathcal{H}^{(N+1)}, \quad N \in \mathbb{N}_0, \\ \hat{a}^*(f) 1 &:= f, \quad N = 0, \\ \hat{a}^*(f) \mathcal{A}_N \phi_1 \otimes \cdots \otimes \phi_N &:= \sqrt{N+1} \mathcal{A}_{N+1} f \otimes \phi_1 \otimes \cdots \otimes \phi_N, \quad N \in \mathbb{N}.\end{aligned}$$

Lineare Erweiterung dieser Relationen und die kanonischen Einbettungen $\mathcal{H}_a^{(M)} \hookrightarrow \mathcal{H}_a^{(N)}$ für $M \leq N$ und $\mathcal{H}_a^{(N)} \hookrightarrow \mathcal{F}_a(\mathcal{H})$ ergeben Operatoren auf $\mathcal{F}_a(\mathcal{H})$. Es gelten folgende Eigenschaften:²¹

1. Auf $\mathcal{F}_a(\mathcal{H})$ sind $\hat{a}$ und $\hat{a}^*$ zueinander adjungiert.
2. Für $f, g \in \mathcal{H}$ gelten die Antikommutator-Relationen

$$\begin{aligned}(1.37) \quad \{\hat{a}(f), \hat{a}(g)\} &= 0, \\ \{\hat{a}^*(f), \hat{a}^*(g)\} &= 0, \\ \{\hat{a}(f), \hat{a}^*(g)\} &= \langle f, g \rangle 1_{\mathcal{F}}.\end{aligned}$$

Dabei wird der *Antikommutator* zweier Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ definiert durch

$$(1.38) \quad \{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}.$$

Die anschauliche Vorstellung zu diesen Operatoren ist die, daß $\hat{a}^*(f)$ ein Teilchen im Zustand f erzeugt und $\hat{a}(f)$ ein Teilchen im Zustand f vernichtet. Das Pauli-Prinzip entspricht nun der Tatsache, daß die mehrmalige Anwendung desselben Erzeugungsoperators Null ergibt:

$$(\hat{a}^*(f))^2 = 0.$$

Betrachte nun eine Orthonormalbasis $\{\phi_l\}_{l \in \mathbb{N}}$ von $\mathcal{H}$. Dieser wird im Fock-Raum ein System von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

$$\hat{a}_l := \hat{a}(\phi_l), \quad \hat{a}_l^* := \hat{a}^*(\phi_l), \quad l \in \mathbb{N},$$

zugeordnet, die nun aufgrund der Gleichungen 1.37 und der Orthonormalität der ϕ_l

$$\{\hat{a}_k, \hat{a}_l\} = 0, \quad \{\hat{a}_k^*, \hat{a}_l^*\} = 0, \quad \{\hat{a}_k, \hat{a}_l^*\} = \delta_{kl} 1_{\mathcal{F}}$$

erfüllen. Eine Basis des Fock-Raums läßt sich daraus folgendermaßen konstruieren: Sei

$$\underline{n} = (n_1, n_2, \dots)$$

eine Folge von *Besetzungszahlen* mit

$$n_l \in \{0, 1\} \quad \text{und} \quad \sum_{l=1}^{\infty} n_l < \infty,$$

²¹Ein Beweis dazu ist in [Mül00] nachzulesen.

$\Omega := (1, 0, 0, \dots) \in \mathcal{F}_a(\mathcal{H})$ der Vakuumvektor, dann bilden die zu den Besetzungszahlen $\underline{n}$ korrespondierenden Vektoren im Fock-Raum

$$\Psi_{\underline{n}} = (\hat{\mathbf{a}}_1^*)^{n_1} (\hat{\mathbf{a}}_2^*)^{n_2} \dots \Omega$$

eine Orthonormalbasis von $\mathcal{F}(\mathcal{H})$.

Damit können nun Operatoren auf dem Fock-Raum definiert und die Einteilchenoperatoren verallgemeinert werden. Ein System von Teilchen, die untereinander nicht wechselwirken, wird dabei durch die Erweiterung der Einteilchenoperatoren gegeben. Physikalische Erfahrung zeigt nun, daß es für die Modellierung allgemeiner wechselwirkender Systeme genügt, Zweiteilchenoperatoren, also Operatoren auf $\hat{\mathbf{H}}^{(2)}$, hinzuzunehmen.

Der *Teilchenzahloperator* für den Einteilchenzustand ϕ_l wird definiert durch

$$\hat{\mathbf{N}}_l := \hat{\mathbf{a}}_l^* \hat{\mathbf{a}}_l,$$

ein orthogonaler Projektor. Der *Operator der Gesamtteilchenzahl* bildet sich aus der Summe der Teilchenzahloperatoren

$$\hat{\mathbf{N}} := \sum_{l=1}^{\infty} \hat{\mathbf{N}}_l.$$

Betrachte nun ein nicht wechselwirkendes System von identischen Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen und der Einfachheit halber einen Einteilchen-Hamilton-Operator mit rein diskretem Spektrum. Dann ergibt sich der Hamilton-Operator des Gesamtsystems aus der Summe der Hamiltonoperatoren zu den einzelnen Teilchenkoordinaten: Für die Orthonormalbasis

$$\{\phi_l\}_{l \in \mathbb{N}} \subset \mathcal{H}, \quad \mathcal{H}\phi_l = \epsilon_l \phi_l, \quad \epsilon_l \leq \epsilon_{l+1}, \quad l \in \mathbb{N},$$

läßt sich der zugehörige Hamilton-Operator im Fock-Raum mit den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren zu der Basis schreiben als

$$\hat{\mathbf{H}} = \sum_{l=1}^{\infty} \epsilon_l \hat{\mathbf{a}}_l^* \hat{\mathbf{a}}_l = \sum_{l=1}^{\infty} \epsilon_l \hat{\mathbf{N}}_l.$$

Damit kommutieren $\hat{\mathbf{H}}$ und $\hat{\mathbf{N}}$, und die Zerlegung in eine Orthonormalbasis aus gemeinsamen Eigenvektoren lautet

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}\Psi_{\underline{n}} &= \left(\sum_{l=1}^{\infty} n_l \epsilon_l \right) \Psi_{\underline{n}}, \\ \hat{\mathbf{N}}\Psi_{\underline{n}} &= \left(\sum_{l=1}^{\infty} n_l \right) \Psi_{\underline{n}}. \end{aligned}$$

Ein Operator $\hat{\mathbf{A}}_1$ im Einteilchenraum läßt sich mit der Orthonormalbasis von $\mathcal{H}$ analog übertragen: Aufgrund der Darstellung von $\hat{\mathbf{A}}_1$ in der Basis,

$$\hat{\mathbf{A}}_1 \phi_l = \sum_k \phi_k \langle \phi_k, \hat{\mathbf{A}}_1 \phi_l \rangle, \quad l \in \mathbb{N},$$

gilt nun

$$\hat{\mathbf{A}} = \sum_{k,l} \langle \phi_k, \hat{\mathbf{A}}_1 \phi_l \rangle \hat{\mathbf{a}}_k^* \hat{\mathbf{a}}_l.$$

Die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen werden nun durch Zweiteilchenoperatoren modelliert. In Analogie zu den Zweiteilchen-Potentialen klassischer Punktteilchen sei $\hat{\mathbf{W}}_2$ ein *Relativpotential*, also ein symmetrischer multiplikativer Operator

$$\hat{\mathbf{W}}_2 : \mathcal{H}_a^{(2)} \rightarrow \mathcal{H}_a^{(2)}, \quad \hat{\mathbf{W}}_2 = w(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|).$$

Dann liefert die obige Darstellung im Fock-Raum den Operator²²

$$\hat{\mathbf{W}} = \sum_{i,j,k,l} \hat{\mathbf{a}}_j^* \hat{\mathbf{a}}_i^* w_{ij,kl} \hat{\mathbf{a}}_k \hat{\mathbf{a}}_l.$$

Um die Koeffizienten $w_{ij,kl}$ in der Basis der Slater-Determinanten von $\mathcal{H}_a^{(2)}$,

$$\psi(k, l) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_k \otimes \phi_l - \phi_l \otimes \phi_k), \quad k, l \in \mathbb{N},$$

zu berechnen, wird die Forderung

$$\langle \hat{\mathbf{a}}_i^* \hat{\mathbf{a}}_j^* \Omega, \hat{\mathbf{W}} \hat{\mathbf{a}}_k^* \hat{\mathbf{a}}_l^* \Omega \rangle_{\mathcal{F}} = \langle \psi(i, j), \hat{\mathbf{W}}_2 \psi(k, l) \rangle_{\mathcal{H}_a^{(2)}}$$

verwendet. Damit ergibt sich schließlich

$$w_{ij,kl} = \frac{1}{2} \langle \phi_i \otimes \phi_j, \hat{\mathbf{W}}_2 \phi_k \otimes \phi_l \rangle_{\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}}.$$

Feldquantisierung

Das betrachtete Vielfermionensystem lässt sich mit Hilfe eines Feldoperators vollständig charakterisieren. Zur betrachteten Basis $\{\phi_l\}$ wird der *Feldoperator* mit Hilfe der Vernichtungsoperatoren $\hat{\mathbf{a}}_l$ definiert durch

$$(1.39) \quad \Psi_\alpha(\mathbf{r}) := \sum_{l=1}^{\infty} (\phi_l)_\alpha(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{a}}_l, \quad \alpha \in \{+, -\}.$$

Wegen 1.37 und der Vollständigkeit der Basis genügen der Feldoperator und der dazu adjungierte Operator $\Psi_\alpha^*(\mathbf{r})$ den Antikommutator-Relationen

$$\begin{aligned} \{\Psi_\alpha(\mathbf{r}), \Psi_\beta(\mathbf{r}')\} &= 0, \\ \{\Psi_\alpha^*(\mathbf{r}), \Psi_\beta^*(\mathbf{r}')\} &= 0, \\ \{\Psi_\alpha(\mathbf{r}), \Psi_\beta^*(\mathbf{r}')\} &= \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \end{aligned}$$

Der Feldoperator ist eine operatorwertige Distribution, die obige Definition ist unabhängig von der Wahl der Basis. Mit Hilfe des Feldoperators lassen sich beliebige Einteilchen-Operatoren in den Fock-Raum übertragen, so gilt etwa für den Teilchenzahloperator und den Hamilton-Operator

$$(1.40) \quad \hat{\mathbf{N}} = \sum_{\alpha \in \{+, -\}} \int \Psi_\alpha^*(\mathbf{r}) \Psi_\alpha(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r},$$

$$(1.41) \quad \hat{\mathbf{H}} = \sum_{\alpha, \beta \in \{+, -\}} \int \Psi_\alpha^*(\mathbf{r}) (H)_{\alpha\beta} \Psi_\beta(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}.$$

²²Die linken Indizes sind aufgrund der Transposition vertauscht.

1.1.6 Hamilton-Operator eines Moleküls

Es wird nun ein Beispiel für den Hamilton-Operator eines Vielteilchensystems gegeben. Moleküle bestehen aus Kernen, die hier quantenmechanisch nicht näher spezifiziert werden²³ sowie Elektronen. Zusätzlich zur Verallgemeinerung der Einteilchenoperatoren der kinetischen Energie wird zwischen Teilchen jeweils paarweise die *Coulomb-Wechselwirkung*

$$(1.42) \quad w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

spezifiziert. Der Einfachheit halber wird der Spin in der Formulierung nicht berücksichtigt.

Der Hamilton-Operator eines Moleküls aus K Kernen mit Massen M_α und Ladungen $Z_\alpha e$ sowie N Elektronen mit jeweiliger Masse m_e und Ladung e lautet

$$(1.43) \quad \hat{\mathbf{H}} = - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2}_{\hat{\mathbf{T}}_K} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}}_{\hat{\mathbf{V}}_{KK}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{\hat{\mathbf{T}}_e} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i, \alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|}}_{\hat{\mathbf{V}}_{eK}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{\mathbf{V}}_{ee}}.$$

Die einzelnen Terme beschreiben, in der Reihenfolge, die kinetische Energie der Kerne, die Kern-Kern-Wechselwirkung, die kinetische Energie der Elektronen, die Kern-Elektron-Wechselwirkung und die Wechselwirkung der Elektronen untereinander, die Kernkoordinaten sind durch $\underline{\mathbf{R}} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_K)$, die Koordinaten der Elektronen durch $\underline{\mathbf{r}} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ gegeben.

1.1.7 Born-Oppenheimer-Näherung

In diesem Abschnitt wird die statische Born-Oppenheimer-Näherung für die Separation von Kern- und elektronischen Koordinaten beschrieben. Die Born-Oppenheimer-Näherung läßt sich auch für die dynamische Schrödinger-Gleichung herleiten, diese wird aber im weiteren Verlauf der Arbeit nicht verwendet.²⁴

Der Hamilton-Operator eines Moleküls, Gleichung 1.43, beschreibt im Rahmen der Schrödinger-Gleichung 1.8 eine lineare Differentialgleichung in $3(N + K)$ Koordinaten, die sich schon für $N + K > 2$ nicht mehr analytisch oder mit Methoden der Störungstheorie lösen läßt. Um numerische Methoden auf das Problem anwenden zu können, muß die Abhängigkeit von der Dimension reduziert werden. Ein erster Schritt in diese Richtung bildet dabei die Separation der Teilchenarten. Aufgrund der quantenmechanischen Unterscheidbarkeit von Kernen und Elektronen gibt es hier keine Nebenbedingungen an die Tensorprodukte zwischen den Teilchensorten.

Die entscheidende Idee für die Born-Oppenheimer-Näherung ist die unterschiedlich große Masse von Kernen und Elektronen.²⁵ Anschaulich bewegen sich die Elektronen sehr viel schneller als die Kerne und befinden sich daher aus der Sicht der

²³Eine Behandlung der Wechselwirkung innerhalb von Atomkernen erfordert relativistische Betrachtung.

²⁴Eine Herleitung für den dynamischen Fall findet sich etwa in [Ham02, p. 26ff.].

²⁵Der leichteste Kern, das Wasserstoff-Proton, ist etwa 1836 mal so schwer wie ein Elektron.

Kerne stets im Grundzustand. Betrachte also die Aufspaltung des Hamilton-Operators aus 1.43 in Kern- und Elektronenanteile,

$$(1.44) \quad \hat{\mathbf{H}}(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{r}}) = \hat{\mathbf{T}}_K(\underline{\mathbf{R}}) + \hat{\mathbf{H}}_e(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{r}}),$$

$$(1.45) \quad \hat{\mathbf{H}}_e(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{r}}) = \hat{\mathbf{T}}_e(\underline{\mathbf{r}}) + \underbrace{\hat{\mathbf{V}}_{KK}(\underline{\mathbf{R}}) + \hat{\mathbf{V}}_{eK}(\underline{\mathbf{r}}) + \hat{\mathbf{V}}_{ee}(\underline{\mathbf{r}})}_{\hat{\mathbf{V}}_e(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{r}})},$$

und den Produktansatz

$$(1.46) \quad \Psi(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) = \Psi_e(\underline{\mathbf{r}}, \underline{\mathbf{R}}) \cdot \Psi_K(\underline{\mathbf{R}})$$

im Produktraum $\mathcal{H}_e \otimes \mathcal{H}_K$. Bei festgehaltenen Kernen ergibt sich damit eine parameterabhängige stationäre Gleichung für den elektronischen Anteil

$$(1.47) \quad \boxed{\hat{\mathbf{H}}_e(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{r}}) \Psi_e(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{r}}) = E_e(\underline{\mathbf{R}}) \Psi_e(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{r}})},$$

die *elektronische Schrödinger-Gleichung*. Diese Gleichung besitzt eine vollständigen Satz von parameterabhängigen Lösungen $\psi_m(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{r}})$ mit zugehörigen Eigenwerten $\epsilon_m(\underline{\mathbf{R}})$, nach denen sich die Lösung des Gesamtsystems entwickeln läßt

$$(1.48) \quad \Psi(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{r}}) = \sum_m \phi_m(\underline{\mathbf{R}}) \psi_m(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{r}}).$$

Um die Koeffizienten $\phi_m(\underline{\mathbf{R}})$ zu berechnen, wird diese Identität in die Schrödinger-Gleichung zum Hamilton-Operator aus Gleichung 1.45 eingesetzt:

$$(1.49) \quad \begin{aligned} \hat{\mathbf{T}}_K \sum_m \phi_m(\underline{\mathbf{R}}) \psi_m(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{r}}) + \sum_m \epsilon_m(\underline{\mathbf{R}}) \phi_m(\underline{\mathbf{R}}) \psi_m(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{r}}) \\ = E \sum_m \phi_m(\underline{\mathbf{R}}) \psi_m(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{r}}). \end{aligned}$$

Mit der Voraussetzung, daß die Kerne viel schwerer sind als die Elektronen, folgt, daß die Funktionen $\psi_m(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{r}})$ in der Nähe des elektronischen Grundzustands $\underline{\mathbf{R}}_0$, definiert durch

$$(1.50) \quad \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \epsilon_m(\underline{\mathbf{R}}) \big|_{\mathbf{R}_\alpha = \mathbf{R}_{0,\alpha}} = 0, \quad 1 \leq \alpha \leq K,$$

nur schwach von $\underline{\mathbf{R}}$ abhängen. In der Entwicklung 1.49 werden daher erste und höhere Ableitungen von ψ_m nach $\underline{\mathbf{R}}$ vernachlässigt:

$$(1.51) \quad \hat{\mathbf{T}}_K \sum_m \phi_m(\underline{\mathbf{R}}) \psi_m(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{r}}) \approx \sum_m \left[\hat{\mathbf{T}}_K \phi_m(\underline{\mathbf{R}}) \right] \psi_m(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{r}}).$$

Mit der Orthonormalität der ψ_m folgt nun aus dieser Näherung und Gleichung 1.49 die *Born-Oppenheimer-Näherung* für die Kernkoordinaten:

$$(1.52) \quad \hat{\mathbf{T}}_K \phi_m(\underline{\mathbf{R}}) + \epsilon_m \phi_m(\underline{\mathbf{R}}) = E \phi_m(\underline{\mathbf{R}}).$$

Klassische Behandlung der Kerne

Für den weiteren Verlauf der Arbeit soll lediglich die elektronische Schrödinger-Gleichung betrachtet werden, die Kerne werden als starr und näherungsweise als klassische Punktteilchen betrachtet.

1.1.8 Variationsformulierung

Für die stationäre Schrödinger-Gleichung läßt sich ein Variationsprinzip formulieren. Dies ist Grundlage für die Variationsmethode von Rayleigh-Ritz, welche eine Methode zur approximativen numerischen Lösung der Gleichung liefert.

Satz 1.1.1 (Variationsprinzip). *Sei $\hat{\mathbf{H}}$ der Hamilton-Operator eines quantenmechanischen Systems und $E = E[\Psi]$ der Erwartungswert der Energie, $\Psi \in \mathcal{H}$, $\Psi \neq 0$, normierbar. Dann ist genau jeder Eigenvektor des diskreten Spektrums von $\hat{\mathbf{H}}$ stationärer Punkt von*

$$(1.53) \quad E[\Psi] = \frac{\langle \Psi, \hat{\mathbf{H}}\Psi \rangle}{\langle \Psi, \Psi \rangle}.$$

Beweis. Die Variation des Funktionals $E[\Psi]$ berechnet sich zu

$$\begin{aligned} \langle \Psi, \Psi \rangle \delta E &= \delta(\langle \Psi, \hat{\mathbf{H}}\Psi \rangle) - E\delta(\langle \Psi, \Psi \rangle) \\ &= \langle \delta\Psi, (\hat{\mathbf{H}} - E)\Psi \rangle + \langle \Psi, (\hat{\mathbf{H}} - E)\delta\Psi \rangle. \end{aligned}$$

Bei komplexer Variation und endlicher Norm von Ψ ergeben sich daraus durch Linearkombination die Gleichungen

$$\begin{aligned} \langle \delta\Psi, (\hat{\mathbf{H}} - E)\Psi \rangle &= 0, \\ \langle \Psi, (\hat{\mathbf{H}} - E)\delta\Psi \rangle &= 0. \end{aligned}$$

Damit folgt wegen der Hermitizität von $\hat{\mathbf{H}}$, daß genau jeder Eigenvektor von $\hat{\mathbf{H}}$ Gleichung 1.53 stationär werden läßt. $\square$

Lemma 1. *Der selbstadjungierte Operator $\hat{\mathbf{H}}$ sei nach unten beschränkt, der kleinste Spektralwert E_0 gehöre zum diskreten Spektrum, dann gilt*

$$(1.54) \quad \forall \Psi \in D(\hat{\mathbf{H}}) : \frac{\langle \Psi, \hat{\mathbf{H}}\Psi \rangle}{\langle \Psi, \Psi \rangle} \geq E_0,$$

$$(1.55) \quad \min_{\Psi \in D(\hat{\mathbf{H}})} \frac{\langle \Psi, \hat{\mathbf{H}}\Psi \rangle}{\langle \Psi, \Psi \rangle} = E_0.$$

Beweis. Seien $E_0 \leq E_1 \leq \dots$ die Eigenwerte von $\hat{\mathbf{H}}$, und $P_0, P_1, \dots$ die zugehörigen Projektionsoperatoren auf die Unterräume. Dann gilt

$$E[\Psi] - E_0 = \frac{\langle \Psi, (\hat{\mathbf{H}} - E_0)\Psi \rangle}{\langle \Psi, \Psi \rangle} = \sum_n (E_n - E_0) \frac{\langle \Psi, P_n \Psi \rangle}{\langle \Psi, \Psi \rangle},$$

wegen der positiven Summanden auf der rechten Seite folgt

$$E[\Psi] \geq E_0.$$

$\square$

Daraus folgt nun das *Variationsprinzip von Rayleigh-Ritz*: Die beste Approximation des Minimierungsproblems 1.55 in einem endlichdimensionalen Unterraum ist äquivalent zur Suche nach den n niedrigsten Eigenwerten des diskretisierten Hamilton-Operators.

Moleküldynamik

Als *Moleküldynamik* wird die klassische²⁶ Modellierung der zwischen Atomen und Molekülen herrschenden Wechselwirkungen bezeichnet. Die zugehörigen empirischen Potentialfunktionen ergeben sich aus geeigneten Näherungen der hier und im Abschnitt über Dichtefunktionaltheorie betrachteten Modelle.

Für die Herleitungen von *Ehrenfest-Moleküldynamik*, *Born-Oppenheimer-Moleküldynamik* und *Car-Parrinello-Moleküldynamik* aus den quantenmechanischen Grundgleichungen wird auf eine weitere Arbeit am Institut verwiesen [Ham02], die Grundlagen der Moleküldynamik lassen sich in einschlägigen Monographien nachlesen [AT87, Rap95].

1.1.9 Hartree-Fock-Gleichungen

Aufbauend auf die Born-Oppenheimer-Näherung und das Variationsprinzip existieren mehrere Verfahren zur Lösung der resultierenden Gleichungen. Beispielhaft werden hier kurz das Hartree- und das Hartree-Fock-Verfahren besprochen, letzteres dient sowohl theoretisch als Ausgangspunkt für Dichtefunktionalmethoden, als auch praktisch als Grundlage einer Implementierung einer Dichtefunktionalmethode.

Das *Hartree-Fock-Verfahren* ist ein Näherungsverfahren für die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung 1.47, bei dem nach der besten Lösung gesucht wird, deren Gesamtwellenfunktion sich mit Hilfe einer einzigen Slater-Determinante darstellen läßt. Das Problem wird eindeutig, falls die Nebenbedingung der Orthonormalität der zugehörigen Einteilchenfunktionen verlangt wird.

Betrachte dazu den Grundzustand $\Psi_{\phi_{k_1}, \dots, \phi_{k_N}}^{SD}$. Die Gesamtenergie dieses Zustands ist ein Funktional der Einteilchenfunktionen

$$(1.56) \quad E_0 = \langle \Psi^{SD}, \hat{H} \Psi^{SD} \rangle = E(\{\phi_l\}),$$

das zugehörige Variationsproblem lautet

$$(1.57) \quad \delta \left[E(\{\phi_l\}) - \sum_{ij} \lambda_{k_i k_j} \langle \phi_{k_i}, \phi_{k_j} \rangle \right] = 0$$

mit Lagrange-Multiplikatoren $\lambda_{k_i k_j}$. Nun sind einige Vereinfachungen möglich: Da E reell ist, liefert der Abzug der konjugiert komplexen Gleichung die Relation

$$(1.58) \quad \sum_{ij} (\lambda_{k_i k_j} - \lambda_{k_j k_i}^*) \delta \langle \phi_{k_i}, \phi_{k_j} \rangle = 0,$$

also ist die Matrix $\Lambda = (\lambda_{mn})_{mn}$ hermitesch. Mit Hilfe einer unitären Transformation S der Basis läßt sich Λ auf Diagonalform bringen, dann ändert sich die Lösung der Gleichung zu

$$(1.59) \quad \tilde{\Psi}^{SD} = \det(S) \Psi^{SD},$$

und wegen $|\det(S)| = 1$ stellt dies nur eine für die physikalische Bedeutung irrelevante Phase dar. Somit wird das Variationsproblem ohne Beschränkung der Allgemeinheit durch

$$(1.60) \quad \delta E - \sum_i \epsilon_i \delta \langle \phi_i, \phi_i \rangle = 0$$

²⁶Klassisch im Sinne der klassischen Newtonschen Mechanik diskreter Punktteilchen.

beschrieben.

Im Folgenden wird die komplexe Variation des Hamilton-Operators

$$(1.61) \quad \hat{\mathbf{H}} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\mathbf{r}_i) \right] + \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

in atomaren Einheiten²⁷ in der Ortsraumdarstellung mit Spin angegeben.

Die einzelnen Terme für die kinetische Energie und die potentielle Energie sowie der Zwei-Elektronen-Wechselwirkungsanteil, der in *Hartree-Energie* und *Austausch-Energie* aufgeteilt wird, lauten

$$(1.62) \quad E_T = \sum_i \int \phi_{k_i}^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \phi_{k_i}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r},$$

$$(1.63) \quad E_V = \sum_i \int \phi_{k_i}^*(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \phi_{k_i}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r},$$

$$(1.64) \quad E_H = \sum_{ij} \iint \frac{\phi_{k_i}^*(\mathbf{r}) \phi_{k_j}^*(\mathbf{r}') \phi_{k_j}(\mathbf{r}') \phi_{k_i}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}',$$

$$(1.65) \quad E_X = \sum_{ij} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \iint \frac{\phi_{k_i}^*(\mathbf{r}) \phi_{k_j}^*(\mathbf{r}') \phi_{k_i}(\mathbf{r}') \phi_{k_j}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}'.$$

Hierbei bezeichnet σ_i die Spinrichtung des Zustands ϕ_{k_i} . Anschaulich entspricht der Hartree-Term der klassischen Coulomb-Wechselwirkung, der Austausch-Term beschreibt die Ununterscheidbarkeit der Elektronen, die aus dem Pauli-Prinzip resultiert.

Komplexe Variation dieser Terme liefert nun unter Berücksichtigung der Gleichung 1.60 und der Tatsache, daß ϕ_k und ϕ_k^* bei der Variation als voneinander unabhängig behandelt werden,

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) + \sum_j \int \frac{|\phi_{k_j}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r}' \phi_k(\mathbf{r}) \\ - \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\phi_{k_j}^*(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}') \phi_{k_j}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r}' = \epsilon_k \phi_k(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Mit der *Elektronendichte*

$$(1.66) \quad n(\mathbf{r}) = \sum_j^N |\phi_{k_j}(\mathbf{r})|^2$$

und dem *Hartree-Potential*

$$(1.67) \quad v_H[n](\mathbf{r}) := \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r}'$$

ergeben sich die *Hartree-Fock-Gleichungen*

$$(1.68) \quad \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) \\ - \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\phi_{k_j}^*(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r}' \phi_{k_j}(\mathbf{r}) = \epsilon_k \phi_k(\mathbf{r}).$$

²⁷Vgl. Anhang C.

Die Hartree-Fock-Gleichungen stellen ein System nichtlinearer Integro-Differentialgleichungen dar, das iterativ mit dem *Selbstkonsistenz-Verfahren* (self-consistent field, SCF), welches in Abschnitt 2.3 besprochen wird, gelöst werden kann.

Mit Ausnahme der nichtlinearen Hartree- und Austauschsterme stellen die Hartree-Fock-Gleichungen ein der Schrödinger-Gleichung ähnelndes Eigenwertsystem dar. Dies legt die Interpretation von Eigenwerten als Energieniveaus dar: Die ϵ_k liefern grobe Näherungen an die Ionisierungsenergien der gebundenen Elektronen. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die Hartree-Fock-Approximation zu andersartigen Orbitalen und Energieniveaus führt als die Schrödinger-Gleichung. Multiplikation von 1.68 mit ϕ_k^* , Integration über $\mathbf{r}$ und Summation über die besetzten Zustände ergibt

$$(1.69) \quad E_T + E_V + 2(E_H + E_X) = \sum_k^{\text{besetzt}} \epsilon_k.$$

Der notwendige Faktor verdeutlicht die Tatsache, daß die Bedeutung der Eigenwerte von 1.68 nicht mit der der Schrödinger-Gleichung übereinstimmt.

Zu den spinabhängigen Hartree-Fock-Gleichungen (unrestricted Hartree-Fock, UHF) existiert eine spinunabhängige Formulierung (restricted Hartree-Fock, RHF), die jeweils die doppelte Besetzung der $N/2$ niedrigsten Zustände verlangt. Falls die Zahl der Elektronen gerade ist und der Grundzustand der spinabhängigen Lösung lediglich aus doppelt besetzten Hartree-Fock-Orbitalen besteht, sind die Lösungen der RHF- und der UHF-Gleichungen äquivalent.

Das Hartree-Fock-Verfahren wird in der Chemie häufig und erfolgreich angewendet, die Variationalität ermöglicht eine Abschätzung des Fehlers. Allerdings ist der in Kauf genommene Fehler nicht für jede Anwendung akzeptabel, manche Bindungsverhältnisse werden durch die Hartree-Fock-Lösungen nicht korrekt wiedergegeben [SO96, JGP93a].

Hartree-Verfahren

Weiterhin läßt sich noch das *Hartree-Verfahren* erwähnen, ein Vorläufer des Hartree-Fock-Verfahrens, bei dem im Wesentlichen der Austauschterm E_X vernachlässigt wird. Dies führt zu einer Vereinfachung der notwendigen Berechnungen, aber auch zu nicht-orthogonalen Einteilchen-Funktionen. Es hat sich herausgestellt, daß diese Approximation für sinnvolle Berechnungen die Schrödinger-Gleichung nicht genügend gut annähert [Mes90, SO96].

1.1.10 Konfigurationswechselwirkung

Das Hartree-Fock-Verfahren versucht, die beste Näherung an die Lösung der Schrödinger-Gleichung zu finden, die sich mit Hilfe einer einzigen Slater-Determinante darstellen läßt. Bei den *Konfigurations-Wechselwirkungs-Methoden* (Configuration Interaction, CI) werden mehrere Determinanten zur Darstellung herangezogen [SO96]:

$$(1.70) \quad \Psi^{CI} = \sum_k c_k \Psi_k^{SD}.$$

Durch Wahl der Anzahl zugelassener Determinanten wird nun eine Folge von Verfahren definiert, die die volle Schrödinger-Gleichung approximieren.

Bei dem Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren mit n -fach zugelassenem Anregungsgrad (*Truncated CI*) ergibt sich für die Gesamtwellenfunktion der Ansatz

$$(1.71) \quad \Psi_0^{CI} = c_0 \Psi_0^{SD} + \sum_{i_1, j_1} c_{j_1}^{i_1} \Psi_{j_1}^{i_1} + \cdots + \sum_{\substack{i_1 < \cdots < i_n \\ j_1 < \cdots < j_n}} c_{j_1 \dots j_n}^{i_1 \dots i_n} \Psi_{j_1 \dots j_n}^{i_1 \dots i_n},$$

wobei in der Ansatzfunktion $\Psi_{j_1 \dots j_k}^{i_1 \dots i_k}$ jeweils das j_k -te besetzte Orbital durch das i_k -te unbesetzte, *virtuelle Orbital* ersetzt wurde.

Aus N Einelektronen-Wellenfunktionen lassen sich $\binom{N}{n}$ verschiedene Kombinationen zur Anregung auswählen, bei einer Basis, bestehend aus M Elementen ergeben sich $\binom{M-N}{n}$ Möglichkeiten, die entsprechenden virtuellen Orbitale zu wählen, insgesamt also

$$(1.72) \quad \binom{N}{n} \binom{M-N}{n}$$

Möglichkeiten für n -fache Anregungen, also Summanden in der n -ten Teilsumme von 1.71, bei *Rang- n -CI* (Rank n CI).

Es kann nun gezeigt werden [Fri99], daß die Verfahren wohldefinierte Lösungen besitzen und diese Lösungen mit $n \rightarrow \infty$ gegen die Lösung der Schrödinger-Gleichung konvergieren, falls die Gesamtladung der Kernkonfiguration Z größer als $N - 1$ ist.

Die Konfigurationswechselwirkungs-Methoden modellieren im Gegensatz zur Hartree-Fock-Methode neben dem Austausch-Potential auch die Korrelation der Elektronen untereinander. Praktische Berechnungen mit Konfigurationswechselwirkungs-Methoden sind wegen der großen Zahl an Determinanten²⁸ und der formal hohen Abhängigkeit von der Zahl der Ansatzfunktionen nur bei kleineren Problemen möglich. Weiterhin sind Truncated-CI-Ansätze nicht größenkonsistent, damit sind Ergebnisse nur schlecht auf andere Probleme übertragbar.²⁹

²⁸Üblicherweise werden bis zu 10^6 Determinanten zur Berechnung verwendet.

²⁹*Größenkonsistenz* bedeutet, daß die Energie von n gleichen Systemen im Grenzfall der n -fachen Energie eines Systems entspricht. Mit der *Coupled Cluster-Methode*, die allerdings kein Variationsprinzip erfüllt, läßt sich dieser Nachteil umgehen.

1.2 Dichtefunktionaltheorie

Die Schrödinger-Gleichung beschreibt quantenmechanische Systeme mit Hilfe einer nicht direkt physikalisch meßbaren Größe, der Wellenfunktion, einer Abbildung in einem hochdimensionalen Raum. Um quantenmechanische Probleme besser berechnen zu können, bietet sich eine reduzierte Modellierung wie die Born-Oppenheimer-Näherung an. Eine weitere fundamentale Approximation des Modells, die nicht die prinzipbedingten Nachteile der Hartree-Fock-Methode besitzt, wird in diesem Abschnitt mit der Dichtefunktionaltheorie vorgestellt.

Die Tatsache, daß sich sämtliche physikalische Information eines elektronischen Problems bereits in der Elektronendichte³⁰ wiederfindet, wird in den Theoremen von Hohenberg-Kohn [HK64] präzisiert. Mathematisch handhabbar wird diese Erkenntnis durch die Kohn-Sham-Gleichungen [KS65], die einerseits eine Reduktion der Komplexität der Schrödinger-Gleichung auf ein mit den Hartree-Fock-Gleichungen vergleichbares Maß ausdrücken, andererseits zu einem hochgradig nichtlinearen Problem mit essentiell unbekanntem Funktional führen.

Für das Dichtefunktional existieren Näherungen aus empirischen Betrachtungen von Elektronengasen, die eine praktische, approximative Berechnung ermöglichen, wobei die dabei in Kauf genommenen Fehler kritisch betrachtet werden müssen. Die Dichtefunktionaltheorie wurde mittlerweile auf angeregte Zustände, Zustände mit veränderlicher Teilchenzahl, relativistische quantenmechanische Probleme, bosonische Systeme und dynamische Zeitentwicklung erweitert. Klassische Elektronen-Struktur-Methoden wie die Hartree-Fock-Methode lassen sich als Grenzfall der Dichtefunktionaltheorie darstellen. Das Thema kann in der Literatur vertieft werden [PY89, DG90, Esc96, Lie83].

1.2.1 Hohenberg-Kohn-Theorem

Im Folgenden wird ein stationäres System von N Fermionen in einem äußeren Potential $v = v(\mathbf{r})$ und mit Coulomb-Wechselwirkung $w = w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ betrachtet. Der Hamilton-Operator aus Gleichung 1.47 läßt sich im Rahmen der Zweiten Quantisierung und in atomaren Einheiten³¹ schreiben als

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}} = & -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \hat{\psi}_{\sigma}^{*}(\mathbf{r}) \nabla^2 \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{\sigma} \int \hat{\psi}_{\sigma}^{*}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \tau} \iint \hat{\psi}_{\sigma}^{*}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\tau}^{*}(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\psi}_{\tau}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \end{aligned}$$

Im Folgenden werden Orts- und Spinkomponenten zusammengefaßt.

Zunächst beschränken wir uns auf äußere Potentiale $\hat{\mathbf{V}}$, bei denen das zugehörige Eigenwertproblem

$$(1.73) \quad \hat{\mathbf{H}}\Phi = (\hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}} + \hat{\mathbf{W}})\Phi = E\Phi$$

einen nicht-entarteten N -Teilchen-Grundzustand Ψ mit

$$(1.74) \quad \hat{\mathbf{H}}\Psi = E_{gs}\Psi$$

³⁰Genauer gesagt in der elektronischen Spindichte.

³¹Siehe Anhang C.

besitzt. Der Raum der *zulässigen Potentialfunktionen* wird mit

$$\mathcal{V}_N := \{v \in \mathcal{L}^p \text{ für ein } p \in \mathbb{N} \cup \{\infty\} \mid \hat{\mathbf{H}}(v) \text{ besitzt } N\text{-Teilchen-Grundzustand}\}$$

bezeichnet.³² Durch Lösung der Schrödinger-Gleichung wird nun eine surjektive Abbildung

$$(1.75) \quad f : \mathcal{V}_N \rightarrow \Psi_N$$

von der Menge der Potentiale in die Menge der möglichen N -Teilchen-Grundzustände $\Psi \in \Psi_N$ definiert. Zu einem normierten Grundzustand Ψ definieren wir mit Hilfe des Teilchenzahloperators aus Abschnitt 1.1.5 die *Elektronendichte*³³

$$(1.76) \quad n(\mathbf{r}) := \langle \Psi, \hat{\mathbf{N}}\Psi \rangle = N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N.$$

Aufgrund der Normierung von Ψ gilt

$$\int_{\mathbb{R}^3} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N.$$

Der Teilchenzahloperator definiert somit eine zweite Surjektion

$$(1.77) \quad g : \Psi_N \rightarrow \mathcal{A}_N$$

von der Menge der Grundzustände auf die Menge

$$\mathcal{A}_N := \{n \mid n \text{ ist Elektronendichte zu einem } N\text{-Teilchen-Grundzustand}\}$$

der *zulässigen Grundzustandsdichten*. Hohenberg und Kohn bewiesen nun die Bijektivität von f und g , falls Potentiale, die sich nur um eine Konstante unterscheiden, identifiziert werden:

Theorem 1 (Hohenberg-Kohn). *Für jede zulässige Dichte $n \in \mathcal{A}_N$ existiert bis auf Konstante höchstens ein Potential, für das n die Dichte des Grundzustands ist:*

$$(1.78) \quad v = v[n].$$

Beweis. Abbildung f : Seien $\hat{\mathbf{V}}, \hat{\mathbf{V}}' \in \mathcal{V}_N$, $\hat{\mathbf{V}} \neq \hat{\mathbf{V}}' + \text{const}$, dann gilt für die Grundzustände Ψ, Ψ' der entsprechenden Schrödinger-Gleichungen

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}} + \hat{\mathbf{W}})\Psi &= E_{gs}\Psi, \\ (\hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}' + \hat{\mathbf{W}})\Psi' &= E'_{gs}\Psi'. \end{aligned}$$

Mit der Annahme $\Psi = \Psi'$ folgt daraus durch Subtraktion der beiden Gleichungen

$$(1.79) \quad (\hat{\mathbf{V}} - \hat{\mathbf{V}}')\Psi = (E_{gs} - E'_{gs})\Psi.$$

Weil die Potentiale multiplikativ sind, folgt daraus

$$(1.80) \quad \hat{\mathbf{V}} - \hat{\mathbf{V}}' = E_{gs} - E'_{gs},$$

³²Die mathematische Theorie zum Dichtefunktional-Formalismus ist aufwendig und noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. Lieb [Lie83] verwendet $\mathcal{V}_N = \mathcal{L}^{3/2} + \mathcal{L}^\infty$, das Coulomb-Potential der Kerne liegt in diesem Banachraum.

³³Diese und folgende Gleichungen sind jeweils im mathematisch schwachen Sinn zu verstehen.

falls Ψ auf einer Menge mit positivem Maß von 0 verschieden ist. Dies gilt aber für Lösungen der Gleichung 1.73 mit Funktionen $v \in \mathcal{L}^p$.³⁴

Abbildung g : Seien $\Psi \neq \Psi' \in \Psi_N$ die Grundzustände zu $\hat{\mathbf{V}}$ und $\hat{\mathbf{V}}'$. Aufgrund der Grundzustands-Eigenschaft 1.74 gilt

$$\begin{aligned}
 E_{gs} &= \langle \Psi, \hat{\mathbf{H}} \Psi \rangle \\
 &< \langle \Psi', \hat{\mathbf{H}} \Psi' \rangle \\
 (1.81) \quad &= \langle \Psi', (\hat{\mathbf{H}}' + \hat{\mathbf{V}} - \hat{\mathbf{V}}') \Psi' \rangle \\
 &= E'_{gs} + \int n'(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \, d\mathbf{r},
 \end{aligned}$$

und analog gilt mit vertauschten Argumenten

$$(1.82) \quad E'_{gs} < E_{gs} + \int n(\mathbf{r})[v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \, d\mathbf{r}.$$

Addition von 1.81 und 1.82 ergibt unter der Annahme $n = n'$ den Widerspruch

$$(1.83) \quad E_{gs} + E'_{gs} < E_{gs} + E'_{gs}.$$

□

Das Hohenberg-Kohn-Theorem liefert damit einen nicht-konstruktiven Beweis für die Existenz einer Umkehrabbildung zu $f \circ g$. Mit anderen Worten, die Grundzustandsdichte enthält bereits alle Information über das externe Potential. Im folgenden Theorem wird dies formalisiert und die Variationseigenschaft des Funktionals gezeigt.

Theorem 2 (Hohenberg-Kohn-Funktional). *Zu einem Potential $v_0 \in \mathcal{V}_N$ mit zugehöriger Grundzustandsdichte n_0 und -energie E_0 genügt das Energiefunktional*

$$(1.84) \quad E_{v_0}[n] := \langle \Psi[n], (\hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{W}} + \hat{\mathbf{V}}_0) \Psi[n] \rangle, \quad n \in \mathcal{A}_N,$$

der Variationseigenschaft

$$(1.85) \quad E_0 = \min_{n \in \mathcal{A}_N} E_{v_0}[n].$$

Das Hohenberg-Kohn-Funktional

$$(1.86) \quad F_{HK}[n] := E_{v[n]} - \int v[n]n \, d\mathbf{r}, \quad n \in \mathcal{A}_N,$$

ist wohldefiniert, das heißt unabhängig von v .

Beweis. Für $n \in \mathcal{A}_N$ läßt sich F_{HK} folgendermaßen schreiben:

$$(1.87) \quad F_{HK}[n] = \langle \Psi_0[n], (\hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{W}}) \Psi_0[n] \rangle, \quad n \in \mathcal{A}_N.$$

Die weiteren Eigenschaften folgen nun unmittelbar aus dem vorhergehenden Theorem und dem Variationsprinzip von Ritz. □

Damit ergibt sich nun die Existenz eines Dichtefunktionals für die Grundzustandsenergie des Elektronengases. Unbekannt bleiben allerdings weiterhin die Menge der

³⁴Dies folgt aus dem Fortsetzungstheorem, vgl. [Lie83].

zulässigen Potentialfunktionen $\mathcal{V}_N$, die Menge der zulässigen Grundzustandsdichten $\mathcal{A}_N$ sowie die Form des Funktional F_{HK} . Kenntnis des letzteren würde ermöglichen, mit Hilfe eines Variationsverfahrens die Grundzustandsdichte als Lösung der Gleichung

$$(1.88) \quad E_0 = \min_n E[n] = \min_n \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + F_{HK}[n]$$

zu berechnen. Dabei ist das Hohenberg-Kohn-Funktional

$$(1.89) \quad F_{HK} = \langle \Psi_0, (\hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{W}}) \Psi_0 \rangle$$

universell in dem Sinne, daß es unabhängig vom äußeren Potential v ist.³⁵

Zur Herleitung der Gleichungen wurde bislang Entartung ausgeschlossen. Das Hohenberg-Kohn-Funktional 1.89 läßt sich allerdings auch auf entartete Grundzustände und gemischte Ensemble-Zustände verallgemeinern [Esc96].

1.2.2 Kohn-Sham-Gleichungen

Die Kohn-Sham-Gleichungen liefern eine Vorschrift für die approximative Berechnung des Hohenberg-Kohn-Funktional für Grundzustände, die sich aus einer Determinantendarstellung der Grundzustandsdichte bilden lassen. Dadurch und durch empirische Näherungen der kinetischen Energie des Elektronengases ergibt sich eine konkrete Berechnungsmöglichkeit für das Dichtefunktional.

Zunächst wird dazu der interaktionsfreie Fall $\hat{\mathbf{W}} \equiv 0$ betrachtet. Dann besteht das Hohenberg-Kohn-Funktional aus der kinetischen Energie

$$(1.90) \quad T[n] := E^0[v^0[n]] - \int v^0[n]n \, d\mathbf{r}, \quad n \in \mathcal{A}_N^0,$$

des N -Teilchen-Zustands, dessen Form durch diese Gleichung definiert wird. In der folgenden Formulierung wird das Funktional auf die Menge

$$(1.91) \quad \mathcal{A}_N^0 = \{n \in \mathcal{A}_N \mid n \text{ ist Dichte einer Slater-Determinante}\}$$

beschränkt.³⁶ Die Existenz des auf $\mathcal{A}_N^0$ eingeschränkten Funktional läßt sich aus Theorem 1 ebenfalls herleiten.

Für eine Slater-Determinante Ψ mit Einteilchen-Funktionen ϕ_i gilt

$$(1.92) \quad n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}),$$

$$(1.93) \quad E_{kin}^0 = \langle \Psi, T\Psi \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i, \nabla^2 \phi_i \rangle.$$

³⁵Lieb [Lie83] verwirft den Ansatz von Hohenberg und Kohn aufgrund der unbekannten Mengen $\mathcal{V}_N$ und $\mathcal{A}_N$ und der Tatsache, daß das oben beschriebene Funktional nicht konvex ist, und beschreibt ein universelles Funktional auf $\mathcal{L}^3 \cap \mathcal{L}^1$ (wegen $\nabla n^{1/2} \in \mathcal{L}^2$) als Legendre-Transformation des Energie-Funktional, das die gewünschten Eigenschaften erfüllt.

³⁶Diese Einschränkung ist problematisch für den entarteten Fall, da sich die Dichte einer Linearkombination entarteter Determinanten-Grundzustände im Allgemeinen nicht wieder durch einen einzelnen Determinanten-Grundzustand darstellen läßt. Für eine rigorose Behandlung des komplexen Themas wird auf [Lie83, DG90] verwiesen.

Variation der kinetischen Energie nach ϕ_i^* ergibt

$$(1.94) \quad -\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{kin}^0}{\delta\phi_i^*(\mathbf{r})} = \int \frac{\delta T}{\delta n(\mathbf{r}')} \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta\phi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta T}{\delta n(\mathbf{r})}\phi_i(\mathbf{r}).$$

Einsetzen dieser Gleichung in die Variation von 1.88 für den wechselwirkungsfreien Fall, Multiplikation mit $\frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta\phi_i^*(\mathbf{r})}$ und Integration über $\mathbf{r}'$ ergeben

$$\begin{aligned} \int \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r}')} \left\{ T[n] + \int n(\mathbf{r}'')v(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}'' - \epsilon_i \left(\int n(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}'' - N \right) \right\} \frac{\delta n(\mathbf{r}')}{\delta\phi_i^*(\mathbf{r})} \\ = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) - \epsilon_i \right) \phi_i = 0 \end{aligned}$$

mit Lagrange-Multiplikatoren ϵ_i . Die Lagrange-Multiplikatoren drücken hierbei die Nebenbedingung der festen Teilchenzahl N aus.³⁷

Nach Multiplikation mit $\phi_i^*(\mathbf{r})$ und Integration über $\mathbf{r}$ ergibt sich schließlich aus 1.93 und den Eigenschaften der Slater-Determinanten

$$(1.95) \quad E^0[v] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i, \quad \epsilon_i \leq \epsilon_{i+1}, \quad 1 \leq i.$$

Hierbei wird das Minimum von 1.88 bei den kleinsten N Eigenwerten ϵ_i angenommen.³⁸

Im allgemeinen Wechselwirkungsfall $\hat{\mathbf{W}} \neq 0$ wird das Hohenberg-Kohn-Funktional in die kinetische Energie, die Energie des Hartree-Potentials aus Gleichung 1.67,

$$(1.96) \quad v_H(\mathbf{r}) = \int n(\mathbf{r}')w(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) d\mathbf{r}',$$

und den Rest E_{XC} , die Austausch- und Korrelationsenergie, zerlegt:

$$(1.97) \quad E_{HK}[n] = T[n] + E_H[n] + E_{XC}[n], \quad n \in \mathcal{A}_N \cap \mathcal{A}_N^0.$$

Mit der analogen Rechnung zum Referenzfall ergeben sich nun die *Kohn-Sham-Gleichungen*

$$(1.98) \quad \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v + v_H + v_{XC} \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}).$$

Dabei ist das *Austausch- und Korrelationspotential* definiert durch

$$(1.99) \quad v_{XC}(\mathbf{r}) := \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r})}.$$

Insgesamt ergibt sich damit nun die Situation, daß die Kohn-Sham-Gleichungen eine konkrete Bedingung an die Lösung einer Dichtefunktionalmethode liefern. Jede mit 1.98 berechnete Lösung liegt allerdings in $\mathcal{A}_N^0$.³⁹ Der Tatsache, daß v_{XC} allgemein unbekannt ist, widmet sich Abschnitt 1.2.4.

³⁷Die hier dargestellte Herleitung ist mathematisch etwas unsauber. Eine exakte Darstellung findet sich etwa in [PY89].

³⁸Bei Entartung ist die Wahl der ϵ_i nicht eindeutig.

³⁹Es gilt $\mathcal{A}_N^0 \subseteq \mathcal{A}_N$, es ist aber unklar, ob jede Dichte $n \in \mathcal{A}_N$ als Lösung von 1.98 erhalten werden kann.

Weiterhin stellt 1.98 wegen der Abhängigkeit der Terme v_H und v_{XC} von den ϕ_i ein hochgradig nichtlineares System von Eigenwertgleichungen dar, welches iterativ zu lösen ist. Die Form gleicht bis auf die Austausch- und Korrelationsterme der Form der Hartree-Fock-Gleichungen 1.68, daher wird der zugehörige Operator ebenfalls als Hamilton-Operator bezeichnet. Die Gleichungen können wiederum mit dem *Verfahren des selbstkonsistenten Feldes*⁴⁰ (self-consistent field, SCF) iterativ gelöst werden.

1.2.3 Spinabhängige Formulierung

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme und der Kohn-Sham-Formalismus lassen sich in natürlicher Weise auf spinabhängige Probleme verallgemeinern. Dazu wird der Hamilton-Operator aus 1.73 mit der Notation aus Abschnitt 1.2.1 geschrieben als

$$(1.100) \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{W},$$

wobei das Einteilchen-Potential $\hat{U}$ durch

$$(1.101) \quad \hat{U} := \int \left[v(\mathbf{r})\hat{N}(\mathbf{r}) - \hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r}$$

gegeben ist. Hierbei bezeichnet $\hat{N}$ den Operator der Gesamtdichte

$$\hat{N}(\mathbf{r}) := \hat{N}^+(\mathbf{r}) + \hat{N}^-(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r})\psi_{\alpha}(\mathbf{r}),$$

und der zweite Term in $\hat{U}$ ist bei Behandlung eines externen Magnetfeldes das Skalarprodukt aus dem vektorwertigen *Magnetfeldoperator* $\hat{\mathbf{B}}$ und dem *magnetischen Spinmoment*

$$(1.102) \quad \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) := -\mu_B \sum_{\alpha\beta} \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r})\sigma_{\alpha\beta}\psi_{\beta}(\mathbf{r}),$$

mit den Pauli-Matrizen $\sigma_{\alpha\beta}$ aus Gleichung 1.33 und dem *Bohrschen Magneton* μ_B .⁴¹

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme gelten nun weiterhin, falls statt der skalaren Elektronendichte die *Spindichtematrix* des Grundzustands

$$(1.103) \quad n_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \langle \Psi, (\psi_{\alpha}^*(\mathbf{r})\psi_{\beta}(\mathbf{r}))\Psi \rangle,$$

oder äquivalent, das Paar bestehend aus Grundzustandsdichte und -magnetisierung,

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \langle \Psi, \hat{N}(\mathbf{r})\Psi \rangle \\ \mathbf{m}(\mathbf{r}) &= \langle \Psi, \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r})\Psi \rangle, \end{aligned}$$

betrachtet werden und Klassen von Paaren von äußeren Potentialen $(v, \hat{\mathbf{B}})$, die zu derselben Grundzustands-Spindichte führen, identifiziert werden. Bei verschwindendem Magnetfeld ergibt sich die Eineindeutigkeit der Abbildungen f und g zwischen den Grundzustands-Spindichten und den äußeren Potentialen v analog zu Theorem 1.

Da im Verlauf dieser Arbeit externe Magnetfelder nicht weiter vertieft werden, läßt sich die Spinabhängigkeit auf eine Komponente, etwa die Projektion auf die z-Achse

$$\hat{m}_z(\mathbf{r}) = -\mu_B \left(\hat{N}^+(\mathbf{r}) - \hat{N}^-(\mathbf{r}) \right)$$

reduzieren. Für die weitere Behandlung von Magnetfeldern im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie wird auf die Literatur verwiesen [DG90].

⁴⁰Vgl. Abschnitt 2.3.

⁴¹Vgl. Anhang C.

1.2.4 Austausch- und Korrelationsterme

Die Kohn-Sham-Gleichungen 1.98 liefern eine Berechnung der Lösung eines Dichtefunktional, wobei im Allgemeinen der hochgradig nichtlineare Austausch- und Korrelationsterm, der neben dem Hartree-Term die Wechselwirkung der Elektronen untereinander beschreibt, unbekannte Form hat. Aus diesem Grund beschränken sich praktische Berechnungen auf eine meist räumlich lokale Näherung dieses Operators. Empirische Messungen und theoretische Betrachtungen am homogenen Elektronengas mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung sowie der Hartree-Fock-Approximation liefern dazu die Grundlage.

Homogenes Elektronengas

Als *homogenes Elektronengas* wird ein System mit konstantem Potential $v(\mathbf{r}) = v_0$ bezeichnet. In diesem Fall sind die Hartree-Fock-Gleichungen für das System analytisch lösbar, die Lösungen werden durch ebene Wellen⁴² gegeben. Thomas und Fermi [Esc96] berechneten daraus die Grundzustandsenergie pro Elektron, die sich aus einem kinetischen und einem Austauschterm zusammensetzt,

$$(1.104) \quad \varepsilon = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n(\mathbf{r}))^{2/3} - \frac{3}{2} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{3}{\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{1/3}$$

mit der Elektronendichte n .

Lokale-Spindichte-Näherung

Die *Lokale-Dichte-Näherung* (Local Density Approximation, LDA) stellt eine Taylor-Approximation 0. Ordnung in der Ortskoordinate an die funktionale Abhängigkeit der Austausch- und Korrelationsenergie ε_{XC} von der Dichte dar:

$$\begin{aligned} E_{XC}[n] &\approx E_{XC}^{LDA}(n) := \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \\ v_{XC}[n](\mathbf{r}) &\approx v_{XC}^{LDA}(n(\mathbf{r})) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r})}. \end{aligned}$$

Falls der Spin der Elektronen in die Betrachtung einfließt, bietet sich die allgemeinere spinabhängige Formulierung an. Diese *Lokale-Spindichte-Näherung* (Local Spin Density Approximation, LSDA) wird üblicherweise statt in den Spindichten (n^+, n^-) in den äquivalenten Größen Gesamtdichte n und Spinpolarisation ζ angegeben,

$$(1.105) \quad n := n^+ + n^-, \quad \zeta := \frac{n^+ - n^-}{n}.$$

Damit ergeben sich für die Energie und das Potential die Gleichungen

$$\begin{aligned} E_{XC}[n, \zeta] &\approx E_{XC}^{LDA}(n, \zeta) := \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \\ v_{XC}[n, \zeta](\mathbf{r}) &\approx v_{XC}^{LDA}(n(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r})). \end{aligned}$$

⁴²Siehe Abschnitt 2.4.2 für eine Definition ebener Wellen.

Das Korrelationsfunktional erhält dann nach 1.99 die Form

$$(1.106) \quad v_{XC}^{\pm} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n^{\pm}(\mathbf{r})} = \varepsilon_{XC} + \frac{\delta \varepsilon_{XC}}{\delta n} \pm (1 \mp \zeta) \frac{\varepsilon_{XC}}{\delta \zeta}.$$

Für das homogene Elektronengas ist die Spindichte

$$n^+ = \frac{3}{4\pi r_s^3},$$

wobei r_s , der *Wigner-Seitz-Radius*, den Radius der Sphäre beschreibt, die eine Ladungseinheit umschließt. Die Austauschenergie für die Thomas-Fermi-Approximation ergibt sich in atomaren Einheiten zu

$$(1.107) \quad \varepsilon_X = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}.$$

Im Rahmen der Lokalen Spindichte-Approximation existieren eine Reihe weiterer Ergebnisse, unter anderem der Slater-Austauschterm [Sla74] und Untersuchungen geeigneter Korrelationsfunktionale von Ceperley und Alder [CA80], Gunnarson und Lundqvist [GL76], Vosko, Wilk und Nusair [VWN80], auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen wird. Die resultierenden Formeln der implementierten Funktionale sind in Anhang B.1 zusammengestellt.

Gradientenkorrektur

Eine Verbesserung der Lokalen-Dichte-Approximation kann durch Terme höherer Ordnung erreicht werden. Die *Gradientenkorrektur* verwendet neben den Spindichten $n^{\pm}$ auch die ersten Ableitungen $\nabla n^{\pm}$ der Spindichten, wobei die Isotropie des Funktionals erhalten werden soll, daher genügt es, die *Invarianten der Spingradienten*

$$(1.108) \quad \gamma^{++} := \nabla n^+ \cdot \nabla n^+, \quad \gamma^{+-} := \nabla n^+ \cdot \nabla n^-, \quad \gamma^{--} := \nabla n^- \cdot \nabla n^-,$$

zu betrachten. Die allgemeine Form lautet damit

$$(1.109) \quad E_{XC} = \int \varepsilon_{XC}(n^+, n^-, \gamma^{++}, \gamma^{+-}, \gamma^{--}) \, d\mathbf{r},$$

für das Potential gilt dann für $\alpha \neq \beta \in \{+, -\}$

$$(1.110) \quad v_{XC}^{\alpha} = \frac{\partial \varepsilon_{XC}}{\partial n^{\alpha}} - 2\nabla \cdot \left(\frac{\partial \varepsilon_{XC}}{\partial \gamma^{\alpha\alpha}} \nabla n^{\alpha} \right) - \nabla \cdot \left(\frac{\partial \varepsilon_{XC}}{\partial \gamma^{\alpha\beta}} \nabla n^{\beta} \right).$$

In der Praxis hat sich herausgestellt, daß die Lokale-Dichte-Approximation für die Beschreibung gebundener Atome oft ausreichend ist, für Systeme mit externen magnetischen Feldern und die Bestimmung von Bindungsenergien die Gradientenkorrektur eine signifikante Verbesserung erzielt. Die in dieser Arbeit implementierten gradientenkorrigierten Funktionale von Becke [Bec88a, Bec93] sowie Lee, Yang und Parr [LYP88] werden im Anhang B.1 wiedergegeben.

1.2.5 Dichtematrix

In Verallgemeinerung der elektronischen Spindichte-Funktion läßt sich eine Matrix-Darstellung, die wiederum alle benötigten Informationen des Systems enthält, ableiten. In diesem Abschnitt werden Spinkomponenten σ und Ortskomponenten $\mathbf{r}$ zusammengefaßt.

Die zum N -Elektronen Grundzustand Ψ gehörige *Einteilchen-Dichtematrix*⁴³ ist definiert durch

$$(1.111) \quad n_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') := N \int \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N.$$

Die Einteilchen-Dichtematrix ist hermitesch in ihren Argumenten,

$$(1.112) \quad n_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = n_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}'),$$

und idempotent,

$$(1.113) \quad n_1^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') := \int n_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') n_1(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' = n_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}').$$

Für die in 1.76 definierte Elektronendichte gilt

$$(1.114) \quad n(\mathbf{r}) = n_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}),$$

und bei einer Slater-Determinante $\Psi_{\phi_1, \dots, \phi_N}^{SD}$ ergibt sich die Identität

$$(1.115) \quad n_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}').$$

Nun läßt sich das Energiefunktional 1.88 auch als Funktional der Dichtematrix n_1 schreiben:

$$(1.116) \quad E = \int [\nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}'} n_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} + v(\mathbf{r}) n_1(\mathbf{r})] d\mathbf{r}.$$

Die Darstellung mit der Dichtematrix besitzt einige für die numerische Anwendung bedeutsame Vorteile bei speziellen Problemen: Bei unendlichen nichtleitenden Coulomb-Systemen, etwa gebundenen Elektronen in Molekülen, zeigt die Dichtematrix exponentielles Abfallverhalten [Koh96, Hay96, SCHG96]:

$$(1.117) \quad n_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sim e^{-\sqrt{G}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|},$$

mit G proportional zum Abstand der Eigenwerte, die zum höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Orbital gehören (*HOMO-LUMO-Gap*). Bei metallischen Systemen dagegen fallen die Einträge der Dichtematrix lediglich polynomial mit dem Abstand zur Diagonalen $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ ab,

$$(1.118) \quad n_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sim |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-d},$$

wobei d die Raumdimension bezeichnet.

⁴³Es handelt sich wegen der kontinuierlichen Argument nicht um eine Matrix im eigentlichen Sinn, diese Analogie ist jedoch hilfreich, wenn statt Summation Integration über eine Ortskomponente verwendet wird.

Bei endlichen Systemen wird ein Abfall wie

$$(1.119) \quad n_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sim e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|/l}$$

vermutet, in numerischen Experimenten bei kleineren Molekülen und Proteinen ein exponentieller Abfall beobachtet [SCHG96].

Analog lassen sich auch Mehr-Partikel-Dichtematrizen definieren, etwa die Zwei-Partikel-Dichtematrix

$$n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) := \frac{N(N-1)}{2!} \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N.$$

Es gibt Ansätze, die Kohn-Sham-Gleichungen auf Basis der Einteilchen-Dichtematrix zu diskretisieren und zu lösen [Cha99].

1.2.6 Zusammenfassung

Die Dichtefunktionaltheorie erlaubt mit einem der Hartree-Fock-Theorie vergleichbaren Aufwand prinzipiell eine genauere Approximation an die elektronische Schrödinger-Gleichung, da die Elektronenkorrelation unter Vermeidung der für Konfigurationswechselwirkungsmodelle typischen höheren Skalierung mit der Systemgröße ebenfalls berücksichtigt wird. In der Praxis liefern übliche Austausch- und Korrelationsfunktionale schlechtere Ergebnisse als die Konfigurationswechselwirkungsmethoden, jedoch bessere als die Hartree-Fock-Methode. Es existieren Ansätze, den Hartree-Fock-Austauschterm und Dichtefunktionale in einer *hybriden Hartree-Fock/Dichtefunktionaltheorie* zu mischen [Cha00].

Kapitel 2

Diskrete Formulierung

Im vorhergehenden Kapitel wurden die theoretischen Erkenntnisse über die Dichtefunktionaltheorie sowie mit dem Variationsprinzip und der Ritz-Methode ein Weg zur numerischen Umsetzung erläutert. Eine diskrete Formulierung in einem endlichdimensionalen Ansatzraum wird nun durch die Wahl einer für das Problem geeigneten Basis beschrieben.

Dazu wird zunächst das Problem in der Ortsraumdarstellung auf einen endlichdimensionalen Ansatzraum beschränkt und in Form einer nichtlinearen Eigenwertgleichung dargestellt. Die Methode des selbstkonsistenten Feldes zur iterativen Lösung dieser Gleichung wird skizziert. Anschließend werden mehrere gebräuchliche Basen dargestellt und die in dieser Arbeit verwendete Basiswahl von Gauß-Funktionen erläutert. Dabei und in den nächsten Kapiteln werden Strategien zur effizienten Lösung der Gleichungen, deren Ausdrücke formal mit der vierten Potenz der Zahl der Ansatzfunktionen skalieren, erörtert.

2.1 Diskrete Kohn-Sham-Gleichungen

Die diskrete Form der Kohn-Sham-Gleichungen wird für den Fall ohne Spin hergeleitet. Diese Form ist anwendbar für Grundzustände, in denen jeder Einelektronenzustand paarweise von Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt ist. In Abschnitt 2.1.2 wird die allgemeine spinabhängige Form angegeben.

2.1.1 Spinunabhängige Darstellung

Betrachte eine Basis $(\phi_a)_{a=1}^M$ von Einteilchenfunktionen ϕ_a , die einen Unterraum des Einteilchen-Hilbert-Raumes $\mathcal{H}$ aufspannen, in der Ortsraumdarstellung:

$$(2.1) \quad \phi_a : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}, \quad 1 \leq a \leq M.$$

In diesem Abschnitt wird nicht vorausgesetzt, daß die ϕ_a orthogonal zueinander sind. Die Metrik ist daher gegeben durch die Matrix der Skalarprodukte der Basisfunktionen, die *Massen-* oder *Überlappungs-Matrix*

$$(2.2) \quad S_{ab} := \langle \phi_a, \phi_b \rangle = \int \phi_a^*(\mathbf{r}) \phi_b(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}.$$

Die Ansatzfunktionen für Einteilchenzustände sind

$$(2.3) \quad \psi_i := \sum_{a=1}^M c_{ia} \phi_a,$$

die Ansatzfunktionen für die Gesamtwellenfunktion sind die Slater-Determinanten, die sich aus den ψ_i bilden lassen. Die Elektronendichte nach Gleichung 1.92 berechnet sich dann aus der Koeffizienten c_{ia} der Ansatzfunktionen. Im spinunabhängigen Fall besteht der Grundzustand jeweils aus doppelt besetzten Orbitalen, daher genügt es, zu N Elektronen jeweils $N/2$ Orbitale zu betrachten, und es ergibt sich

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = \sum_{a,b=1}^M 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{ia}^* c_{ib} \phi_a^*(\mathbf{r}) \phi_b(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{a,b=1}^M P_{ab} \phi_a^*(\mathbf{r}) \phi_b(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

mit der diskreten *Dichtematrix*

$$(2.4) \quad P_{ab} := 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{ia}^* c_{ib}.$$

Die Dichtematrix ist das diskrete Analogon der kontinuierlichen Dichtematrix aus Abschnitt 1.2.5 und genügt zur Beschreibung der physikalischen Eigenschaften des Systems. Es gilt

$$(2.5) \quad N = \int n(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = \sum_{a,b=1}^M P_{ab} S_{ab}.$$

Für die elektronische Energie des Systems ergibt sich aus 1.88 die Gleichung

$$(2.6) \quad E_0 = \sum_{a,b=1}^M P_{ab} \left(h_{ab} + \frac{1}{2} \sum_{c,d=1}^M P_{cd} (ab|cd) \right) + E^{XC},$$

wobei

$$(2.7) \quad h_{ab} := \langle \phi_a, (\hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}) \phi_b \rangle = \int \phi_a^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right] \phi_b(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$$

den *Einteilchenanteil des Hamilton-Operators* und

$$(2.8) \quad (ab|cd) := \iint \phi_a^*(\mathbf{r}_i) \phi_b(\mathbf{r}_i) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \phi_c^*(\mathbf{r}_j) \phi_d(\mathbf{r}_j) \, d\mathbf{r}_i \, d\mathbf{r}_j$$

ein *Zweielektronenintegral*¹ bezeichnet. Die Austausch- und Korrelationsenergie wird im Rahmen der gradientenkorrigierten Lokalen-Dichte-Näherung als Integral über eine

¹Auch Elektronenabstoßungsintegral (Electron Repulsion Integral, ERI); die Notation suggeriert die Ähnlichkeit mit einem Skalarprodukt. Auf diese Eigenschaft wird in Kapitel 3 näher eingegangen.

Funktion, die von der Dichte und des Normquadrats des Dichte-Gradienten $\gamma := |\nabla n|^2$ abhängt, dargestellt:

$$(2.9) \quad E^{XC} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon^{XC}(n(\mathbf{r}), \gamma(\mathbf{r})) d\mathbf{r}.$$

Die schwache Formulierung der Kohn-Sham-Gleichungen 1.98 liefert nun eine nichtlineare verallgemeinerte Eigenwertgleichung

$$(2.10) \quad F^{KS} C = S C E,$$

wobei die *Steifigkeits-* oder *Fock-Matrix*

$$(2.11) \quad F_{ab}^{KS} := h_{ab} + \sum_{c,d=1}^M P_{cd}(ab|cd) + F_{ab}^{XC}$$

durch die Dichtematrix P und die *Austausch- und Korrelationsmatrix*

$$(2.12) \quad F_{ab}^{XC} := \int \left[\frac{\partial \varepsilon^{XC}}{\partial n} \phi_a \phi_b + \left(\frac{\partial \varepsilon^{XC}}{\partial \gamma} \nabla n \right) \cdot \nabla (\phi_a \phi_b) \right] d\mathbf{r}$$

von den Koeffizienten c_{ia} abhängt. Die Bezeichnungen sind an die entsprechenden Terme aus der Hartree-Fock-Theorie angelehnt. Der Vektor der Eigenwerte wird mit $E := (\epsilon_i)_{i=1}^{N/2}$ und die Matrix der Koeffizienten der Eigenvektoren mit

$$(2.13) \quad C := (c_{ia})_{i=1, a=1}^{N/2, M}$$

zusammengefaßt.

Die Form der Ableitungen in Gleichung 2.12 erlaubt eine Auswertung der Austausch- und Korrelationsmatrix ohne explizite Berechnung der Hesseschen der Dichte.

2.1.2 Spindarstellung

Bei ungerader Anzahl Elektronen oder einem unsymmetrischem Problem, bei dem nicht alle Grundzustands-Orbitale doppelt besetzt sind, zum Beispiel beim Brechen einfacher kovalenter Atombindungen, stimmen die Spinzustände nicht paarweise überein. In diesen Fällen ist eine spinabhängige Formulierung des Problems erforderlich.²

Dazu werden die Ansatzfunktionen nun zusätzlich in eine Orthonormalbasis (χ^+, χ^-) des Spinraums entwickelt:

$$(2.14) \quad \psi_i^\alpha := \sum_{a=1}^M c_{ia}^\alpha \phi_a \otimes \chi^\alpha.$$

Zu Spin $\alpha \in \{+, -\}$ betrachte ein quantenmechanisches System mit N^α Elektronen vom Spin α , $N = N^+ + N^-$ Elektronen insgesamt, dann ergibt sich die diskrete *Spin-*

²Bei einem explizit spinabhängigen Hamilton-Operator, etwa bei Vorhandensein eines externen Magnetfeldes, ist die Einbeziehung des Spins ebenfalls erforderlich. Dieser Fall wird im weiteren nicht betrachtet, vgl. jedoch dazu [Gar98].

dichte zu

$$\begin{aligned} n^\alpha(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^{N^\alpha} |\psi_i^\alpha(\mathbf{r})|^2 = \sum_{a,b=1}^M \sum_{i=1}^{N^\alpha} (c_{ia}^\alpha)^* c_{ib}^\alpha \phi_a^*(\mathbf{r}) \phi_b(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{a,b=1}^M P_{ab}^\alpha \phi_a^*(\mathbf{r}) \phi_b(\mathbf{r}), \quad \alpha \in \{+, -\}, \end{aligned}$$

und die Gesamtdichte zu

$$(2.15) \quad n = n^+ + n^-,$$

wobei

$$(2.16) \quad P_{ab}^\alpha = \sum_{i=1}^{N^\alpha} (c_{ia}^\alpha)^* c_{ib}^\alpha$$

die *Spindichtematrix* bezeichnet. Die Matrix der Gesamtdichte ist

$$(2.17) \quad P = P^+ + P^-.$$

Mit diesen Bezeichnungen erhält die Kohn-Sham-Energie dieselbe Form wie Gleichung 2.6, und die Diskretisierung der spinabhängigen Kohn-Sham-Gleichungen ergibt ein Paar gekoppelter nichtlinearer verallgemeinerter Eigenwertgleichungen

$$(2.18) \quad F^{KS,\alpha} C^\alpha = S C^\alpha E^\alpha, \quad \alpha \in \{+, -\},$$

mit den zugehörigen Fock-Matrizen

$$(2.19) \quad F_{ab}^{KS,\alpha} = h_{ab} + \sum_{c,d=1}^M P_{cd}(ab|cd) + F_{ab}^{XC,\alpha}.$$

Die Austausch- und Korrelationsmatrix ist abhängig von den Spindichten n^α und den Invarianten der Gradienten

$$(2.20) \quad \gamma^{++} = \nabla n^+ \cdot \nabla n^+, \quad \gamma^{+-} = \nabla n^+ \cdot \nabla n^-, \quad \gamma^{--} = \nabla n^- \cdot \nabla n^-,$$

analog zu Gleichung 2.12 ergibt sich mit $\alpha \neq \beta \in \{+, -\}$

$$F_{ab}^{XC,\alpha} = \int \left[\frac{\partial \varepsilon^{XC}}{\partial n^\alpha} \phi_a \phi_b + \left(2 \frac{\partial \varepsilon^{XC}}{\partial \gamma^{\alpha\alpha}} \nabla n^\alpha + \frac{\partial \varepsilon^{XC}}{\partial \gamma^{\alpha\beta}} \nabla n^\beta \right) \cdot \nabla (\phi_a \phi_b) \right] d\mathbf{r}.$$

Die Energie des Grundzustands läßt sich damit auch folgendermaßen schreiben:

$$(2.21) \quad E_0 = \sum_{a,b=1}^M \left[P_{ab} h_{ab} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \in \{+,-\}} P_{ab}^\alpha F_{ab}^{KS,\alpha} \right] + E^{XC},$$

wobei

$$(2.22) \quad E^{XC} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon^{XC}(n^+(\mathbf{r}), n^-(\mathbf{r}), \Gamma(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

und $\Gamma := (\gamma^{++}, \gamma^{+-}, \gamma^{--})$.

Es läßt sich zeigen, daß die Minima der Energie bei spinabhängiger und spinunabhängiger Formulierung übereinstimmen, falls das System eine gerade Anzahl an Elektronen besitzt und der Grundzustand des spinabhängigen Problems³ aus jeweils doppelt besetzten Einteilchen-Spinzuständen besteht.

³Im entarteten Fall wird gefordert, daß sämtliche mögliche Grundzustände aus doppelt besetzten Spinor-bitalen bestehen.

2.2 Diskrete Hartree-Fock-Gleichungen

Die formale Analogie der Hartree-Fock-Gleichungen 1.68 zu den Kohn-Sham-Gleichungen 1.98 überträgt sich auch auf die endlichdimensionale Darstellung. Der Vollständigkeit halber wird daher die Diskretisierung der Hartree-Fock-Gleichungen angegeben.

2.2.1 Roothaan-Hall-Gleichungen

Die spinunabhängige diskrete Form der Hartree-Fock-Energie zur Basis $(\phi_a)_{a=1}^M$ ergibt sich mit den Bezeichnungen des Abschnitts 2.1.1 zu

$$(2.23) \quad E_0 = \sum_{a,b=1}^M P_{ab} \left(h_{ab} + \frac{1}{2} \sum_{c,d=1}^M P_{cd} \left[(ab|cd) - \frac{1}{2}(ad|cb) \right] \right).$$

Variation führt nun zu den *Roothaan-Hall-Gleichungen*

$$(2.24) \quad F^{HF} C = S C E$$

mit der Fock-Matrix

$$(2.25) \quad F_{ab}^{HF} = h_{ab} + \sum_{c,d=1}^M P_{cd} \left[(ab|cd) - \frac{1}{2}(ad|cb) \right].$$

Ein Vergleich mit Gleichung 2.11 zeigt, daß sich die beiden Theorien nur in den Austausch- und Korrelationsmatrizen unterscheiden. Die Eigenschaften der Hartree-Fock-Austauschmatrix

$$(2.26) \quad K_{ab}^{HF} := \sum_{c,d=1}^M P_{cd} (ad|bc)$$

und ein Algorithmus zu effizienten Berechnung dieser Matrix werden in [SCHG96] beschrieben.

2.2.2 Pople-Nesbet-Gleichungen

Mit den Bezeichnungen aus Abschnitt 2.1.2 lautet die allgemeine spinabhängige Form der Hartree-Fock-Energie zur Spindichtematrix P^α

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^M \left\{ P_{ab} h_{ab} + \sum_{\alpha \in \{+, -\}} P_{ab}^\alpha F_{ab}^{HF, \alpha} \right\} \\ &= \sum_{a,b=1}^M \left\{ P_{ab} h_{ab} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \in \{+, -\}} P_{ab}^\alpha \sum_{c,d=1}^M [P_{cd} (ab|cd) - P_{cd}^\alpha (ad|cb)] \right\}, \end{aligned}$$

Variation ergibt die *Pople-Nesbet-Gleichungen*

$$(2.27) \quad F^{HF, \alpha} C^\alpha = S C^\alpha E^\alpha, \quad \alpha \in \{+, -\},$$

wobei die zugehörigen Fock-Matrizen die Form

$$(2.28) \quad F_{ab}^{HF,\alpha} = h_{ab} + \sum_{c,d=1}^M [P_{cd}(ab|cd) - P_{cd}^\alpha(ad|cb)], \quad \alpha \in \{+, -\},$$

besitzen.

2.3 Selbstkonsistente Lösung

Die Form der Gleichungen 2.10 und 2.18 läßt sich mit einer Fixpunktiteration, der Methode des *selbstkonsistenten Feldes* (self consistent field, SCF), approximativ lösen. Dazu werden ausgehend von einer Startkonfiguration

$$(2.29) \quad \Psi^{SD,(0)} := \Psi_{\psi_1^{(0)}, \dots, \psi_N^{(0)}}^{SD}$$

die Elemente der Fock-Matrix berechnet und die verallgemeinerte Eigenwertgleichung aufgestellt und gelöst. Die Koeffizienten $(c_{ia}^{(1)})_a$ der Eigenvektoren $\psi_i^{(1)}$, die zu den N niedrigsten Eigenwerten $\epsilon_1^{(1)} \leq \dots \leq \epsilon_N^{(1)}$ gehören, werden berechnet und dienen als Ausgangspunkt für die nächste Konfiguration $\Psi^{SD,(1)}$. Dieses Verfahren kann bis zur Selbstkonsistenz

$$(2.30) \quad \Psi^{SD,(k+1)} \approx \Psi^{SD,(k)}$$

iteriert werden [Kel99]. Als Konvergenzkriterium dient die Differenz der Dichtematrizen⁴

$$(2.31) \quad \Delta P^{(k+1)} = P^{(k+1)} - P^{(k)}, \quad P_{ab}^{(k)} = \sum_{i=1}^N \left(c_{ia}^{(k)} \right)^* c_{ib}^{(k)}.$$

Bei dieser Methode ist aufgrund der Variationalität der Kohn-Sham-Gleichungen gesichert, daß ein Fixpunkt der Iteration auch eine Lösung von 2.18 darstellt. Die Selbstkonsistenziteration konvergiert, falls der Anfangswert genügend nahe an der Lösung liegt und die Fock-Matrix genügend genau berechnet wird.

In der praktischen Umsetzung werfen diese notwendigen Voraussetzungen und die kubisch skalierende Eigenwertlösung allerdings einige Probleme auf:

1. Um einen geeigneten Anfangswert für die Iteration zu erhalten, wird üblicherweise die Lösung eines linear skalierenden approximativen Verfahrens verwendet, etwa das *erweiterte Hückel-Verfahren* (extended Hückel theory, [SO96]).⁵ Bei einfachen Problemen genügt es, den interaktionsfreien Zustand $\Psi^{SD,(0)} = 0$ oder eine Mittelung über die Lösung von Teilsystemen als Startwert zu verwenden.
2. Bei einer spinabhängigen Berechnung mit gerader Anzahl an Elektronen ist mit geeigneter kleiner Störung dafür zu sorgen, daß der Anfangswert keine Symmetrie enthält, die durch die Iteration erhalten wird.

⁴Die Koeffizienten $c_{ia}^{(k)}$ können nicht direkt zur Konvergenzbestimmung herangezogen werden, da die Zuordnung zu den $\Psi^{SD,(k)}$ im Allgemeinen nicht injektiv ist, vgl. Kapitel 1.2.

⁵Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein solches Verfahren nicht implementiert.

3. Das Verfahren divergiert oder stagniert bei ungenügendem Anfangswert. Dies kann durch Mischen von neuen und alten Dichtematrizen

$$(2.32) \quad P^{(k+1)} \leftarrow \tau P^{(k+1)} + (1 - \tau) P^{(k)}$$

mit $0 \leq \tau \leq 1$ behoben werden, führt aber zu einer möglicherweise erheblichen Verschlechterung der Konvergenzrate.

4. In der Nähe des Grundzustandes kann die Iteration durch ein Zusatzfunktional beschleunigt werden, in dem die letzten j Fock-Matrizen geeignet gemischt werden. In Abschnitt 5.3.1 wird ein Extrapolationsverfahren zur Konvergenzbeschleunigung beschrieben.
5. Die Eigenwertlösung ist für große Probleme zu aufwendig. In Abschnitt 8.2 werden dazu mögliche Lösungsansätze beschrieben, die die Kohn-Sham-Gleichungen durch ein nichtlineares Minimierungsproblem ersetzen.

2.4 Basiswahl

Wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt, beinhaltet die diskrete Form der Kohn-Sham-Gleichungen Terme mit vier Basisfunktionen, die Berechnung skaliert also formal mit der vierten Potenz der Größe der Basis. Weiterhin wird die Lösung eines verallgemeinerten Eigenwertproblems in jedem Schritt der Selbstkonsistenziteration benötigt, eine formal kubisch skalierende Operation. Um auch größere Probleme effizient behandeln zu können, ist es daher erforderlich, auf eine andere Darstellung auszuweichen oder eine Basis zu wählen, in der sich die Operatoren schnell auswerten lassen und die eine effiziente Eigenwertlösung oder Minimierung erlauben.

Es existieren mehrere Lösungsansätze zu dieser Problematik, die hier kurz vorgestellt werden sollen. Für periodische Systeme werden die aus der Physik gebräuchlichen Ebenen Wellen als Ansatzfunktionen verwendet [MH00, Ham02]. Mit Hilfe der schnellen Fourier-Transformation lassen sich die Operatoren effizient auswerten, die Eigenwertgleichung wird durch eine Minimierung mit Nebenbedingungen ersetzt.

In der Chemie finden Gauß-Funktionen häufige Verwendung. Ihre analytischen Eigenschaften ermöglichen die schnelle Auswertung einzelner Terme, und die essentiell beschränkte Ausdehnung ermöglicht eine Ausdünnung der Operatoren [CSA96b, CS96, Cha00]. Die notwendige Eigenwertlösung kann durch eine ausgedünnte Variante oder durch eine direkte Minimierung der Dichtematrix mit Nebenbedingungen ersetzt werden [Cha99].⁶ Gauß-Funktionen entziehen sich allerdings bislang einer numerischen Konvergenztheorie.

Es existieren Ansätze zur Verwendung von Wavelets [MNKJ96, BCM99], rein numerischen Basen [Gar98, Del90] sowie Mischungen aus Gauß- und numerischen Basisfunktionen [Gra99] zur numerischen Berechnung von Elektronen-Struktur-Methoden.

2.4.1 Gauß-Funktionen

Die in dieser Arbeit verwendete Basis besteht aus Gauß-Funktionen.

⁶Diese Varianten sind in der vorliegenden Arbeit nicht umgesetzt worden.

Linear Combination of Atomic Orbitals

Ausgehend von den Lösungen des Wasserstoffatoms⁷ werden im Rahmen des Aufbauprinzips Basisfunktionen für Elektronen in Molekülen an einzelnen Atomen oder zwischen ihnen zentriert. Die Ansatzfunktionen werden bei der Methode der *Linear-kombination von Atomorbitalen* (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO) zu Molekülorbitalen zusammengesetzt. Diese Technik stammt aus der Störungstheorie für kleinere Moleküle.

Slater-Funktionen

Ursprünglich wurden die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms aus Gleichung 1.32 als Ansatzfunktionen für die Atomorbitale verwendet. Die *Slater-Funktion* (Slater Type Orbital, STO) mit Exponent ζ und Monomgrad α um den Koordinatenursprung lautet

$$(2.33) \quad \varphi(\mathbf{r}) := N_0 |\mathbf{r}|^{\alpha-1} e^{-\zeta|\mathbf{r}|} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

mit den in Gleichung 1.26 definierten Kugelflächenfunktionen und einer Normierungskonstante N_0 .

Slater-Funktionen nähern die Rumpf-Elektronen in einem Atom gut an, besitzen die für gebundene Elektronen charakteristischen Asymptoten für $|\mathbf{r}| \rightarrow 0$ und $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$, die zu berechnenden Terme in den Hartree-Fock- und Kohn-Sham-Gleichungen sind aber zu aufwendig für eine effiziente Implementierung: Die Berechnung eines Elektronenabstoßungsintegrals (ERI) nach Gleichung 2.8 erfordert 6-dimensionale numerische Integration.

Gauß-Funktionen

Um die Nachteile der Slater-Funktionen auszugleichen, werden stattdessen Funktionen mit Gaußschem Abfallverhalten verwendet: Eine *Gauß-Funktion* oder *Gauß-Orbital* (Gaussian Type Orbital, GTO) um den Mittelpunkt $\mathbf{P} \in \mathbb{R}^3$, Monomgraden α_i und Exponent ζ ist gegeben durch

$$(2.34) \quad \varphi_{\alpha}^{\mathbf{P}, \zeta}(\mathbf{r}) := \left(\prod_{i=1}^3 N_i(\alpha_i, \zeta) (r_i - P_i)^{\alpha_i} \right) e^{-\zeta|\mathbf{r}-\mathbf{P}|^2},$$

wobei

$$N_i(\alpha, \zeta) := \left(\frac{2\zeta}{\pi} \right)^{1/4} (4\zeta)^{\alpha_i/2} [(2\alpha_i - 1)!!]^{-1/2},$$

eine Normalisierung darstellt, so daß $\int_{\mathbb{R}^3} \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$ gilt. Üblicherweise werden zu einem Polynomgrad l aus Symmetriegründen alle Gauß-Funktionen vom Grad l mit demselben Exponenten der Basis hinzugefügt. In Analogie zu den l^2 Kugelflächenfunktionen bei den Wasserstoff-Orbitalen werden die $\binom{l+3}{3}$ Gauß-Funktionen vom Grad l ebenfalls als Orbitale bezeichnet.⁸ Die Gauß-Funktionen werden in der Regel an den Kernkoordinaten zentriert, pro Elektron einige Gauß-Funktionen mit festen Exponenten. Um empirisch ermittelte Formen besser anzunähern, ohne die Zahl

⁷Vgl. Abschnitt 1.1.2.

⁸Die größere Zahl an Gauß-Funktionen bei Grad $l > 0$ ist bedingt durch eine Symmetrie in den Kugelflächenfunktionen, vgl. Abschnitt 1.1.2.

der Freiheitsgrade zu erhöhen, werden *Kontraktionen* gebildet, feste Summen

$$(2.35) \quad \phi_{\alpha}^{\mathbf{P}} := \sum_{k=1}^K d_k \varphi_{k,\alpha}^{\mathbf{P},\zeta_k}$$

von Gauß-Funktionen, die eine Ansatzfunktion bilden. Vorteile dieser Basisfunktionen sind unter anderem:

1. Gauß-Funktionen sind glatt.
2. Coulomb- und Einelektronenintegrale können aufgrund des Gaußschen Produkttheorems⁹ und der McMurchie-Davidson-Rekursion in Abschnitt 3.1.1 im Allgemeinen schnell analytisch berechnet werden.
3. Gauß-Funktionen können sowohl Rumpf- als auch Valenzelektronen in geeigneter Weise genähert darstellen,¹⁰ sie ähneln den Lösungen des Wasserstoffatoms.¹¹
4. Schon einige wenige Basisfunktionen pro Elektron erlauben oft eine relativ gute Näherung an den Grundzustand.
5. Unter geeigneten Voraussetzungen an die Problemstellung ergibt sich eine dünn besiedelte Dichtematrix und eine dünn besiedelte Hamiltonmatrix. Falls die verwendete Basis den Grundzustand genügend genau annähern kann, so überträgt sich das Abfallverhalten der kontinuierlichen Dichtematrix aus 1.117 auf die diskrete Darstellung von P in Gleichung 2.4.

Die Verwendung von Gauß-Funktionen hat allerdings auch entscheidende Nachteile:

1. Die Basis erlaubt keine einfache systematische Verfeinerung, numerische Grenzbetrachtungen sind schwierig.
2. Die Basis ist nicht orthogonal.
3. Bei einer großen Basis sind Stabilitätsprobleme möglich.
4. In der Praxis werden Zahl, Exponenten und Kontraktionen an Beispielrechnungen gefittet oder in einer gesonderten Optimierungsaufgabe ermittelt. Dieses ad-hoc-Vorgehen sowie die unreflektierte Übertragung auf andere Konfigurationen lassen sich numerisch nicht begründen. Die mit einer bestimmten Basis erzielbare Genauigkeit ist nicht berechenbar, sondern abhängig von chemischem Vorwissen.
5. Bei einer Erweiterung des Verfahrens auf dynamische Prozesse müssen die durch die partielle Ableitung der bewegten Basisfunktionen nach den Kernkoordinaten entstehenden künstlichen Kräfte, die *Pulay-Kräfte*, kompensiert werden.

Nichtsdestotrotz werden Gauß-Funktionen in Elektronen-Struktur-Methoden seit Jahrzehnten häufig und erfolgreich verwendet, was zumindest eine numerische Untersuchung interessant macht.

⁹Siehe Abschnitt 2.4.1.

¹⁰Die Darstellung aller Atomelektronen wird etwa bei der Bestimmung von Fermi-Kontaktgrößen für NMR und ESR Observablen benötigt, da sich diese bei Verwendung von Pseudopotentialen nur schwer ermitteln lassen.

¹¹Siehe Abschnitt 1.1.2.

Gaußsches Produkttheorem

Grundlage für die Berechnung einzelner Integrale zur Aufstellung der Fock-Matrix 2.11 ist der folgende einfache Satz:

Satz 2.4.1 (Gaußsches Produkttheorem). *Das Produkt zweier Gauß-Funktionen*

$$e^{-\zeta_a |\mathbf{r}-\mathbf{A}|^2} \quad \text{und} \quad e^{-\zeta_b |\mathbf{r}-\mathbf{B}|^2}$$

läßt sich als Gauß-Funktion um $\mathbf{P} = \frac{1}{\zeta_p}(\zeta_a \mathbf{A} + \zeta_b \mathbf{B})$ mit Exponent $\zeta_p = \zeta_a + \zeta_b$ darstellen:

$$(2.36) \quad e^{-\zeta_a |\mathbf{r}-\mathbf{A}|^2} e^{-\zeta_b |\mathbf{r}-\mathbf{B}|^2} = e^{-\xi |\mathbf{A}-\mathbf{B}|^2} e^{-\zeta_p |\mathbf{r}-\mathbf{P}|^2}, \quad \xi = \frac{\zeta_a \zeta_b}{\zeta_a + \zeta_b}.$$

Der McMurchie-Davidson-Algorithmus, der in Abschnitt 3.1.1 beschrieben wird, verallgemeinert diese Darstellung auf Produkte von Gauß-Funktionen mit Polynomen in $\mathbf{r}$.

2.4.2 Ebene Wellen

Der Vollständigkeit halber werden kurz die weiteren gebräuchlichen Diskretisierungen für die Kohn-Sham-Gleichungen erwähnt. Ebene Wellen spielen in gewisser Weise eine den Gauß-Funktionen entgegengesetzte Rolle, da sie die Lösungen der freien Schrödinger-Gleichung beschreiben, während Gauß-Funktionen von atomgebundenen Elektronen ausgehen.

Ebene Wellen bilden Ansatzfunktionen auf einem Torus, bei Modellierung eines periodischen Systems zu einem aus $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 \in \mathbb{R}^3$ aufgespannten Gitters haben sie die Form

$$\begin{aligned} \chi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r}), \\ \chi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r} + \sum_i n_i \mathbf{a}_i) &= \chi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3, \end{aligned}$$

wobei die Einheitszelle das Volumen $V = \det h$ zur Matrix $h := [\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]$ besitzt. Die ebenen Wellen zu den diskreten Vektoren $\mathbf{G} = 2\pi(h^t)^{-1}\mathbf{g}$, $\mathbf{g} \in \mathbb{Z}^3$, bilden eine Orthonormalbasis von Eigenfunktionen des Laplace-Operators auf dem Spat und entsprechen den Koeffizienten der Fourier-Transformation auf diesem Gebiet.

Eine effiziente Lösung der in Ebenen Wellen diskretisierten Kohn-Sham-Gleichungen erfolgt mit Hilfe der schnellen Fourier-Transformation, durch die die explizite Aufstellung der Operator-Matrizen vermieden wird. Ein Nachteil bei dieser Methode stellt die große Zahl an benötigten Basisfunktionen dar, um die starke Variation in der Elektronendichte in Kernnähe auflösen zu können. Abhilfe bietet hier die Pseudopotentialmethode, die Atomkerne und Rumpfelektronen als unveränderlich approximiert und somit ein effektives Potential für die interessanteren Valenzelektronen erzeugt.

Bei M Basisfunktionen, K Kernen und N Elektronen ergibt sich für eine Berechnung des elektronischen Grundzustands in $NKM \log M$ Aufwand und mit NM Speicher, wobei M üblicherweise wesentlich größer als K und N ist. Die Pseudopotentialmethode, bei der auch empirische Information in den Ansatz einfließt, erlaubt eine wesentliche Beschleunigung des Verfahrens [TPA89, PTA⁺92, MH00, Ham02]. Bei dynamischen Berechnungen mit ebenen Wellen treten aufgrund der Unabhängigkeit von den Kernkoordinaten im Fall einer starren Einheitszelle keine Pulay-Kräfte auf.

2.4.3 Weitere Basen

Es existieren Ansätze, die Kohn-Sham-Gleichungen mit Hilfe von Wavelets [BCM99] und Finite-Element-Methoden auf rein numerischen Gittern zu diskretisieren [Del90], so daß die Verfahren im günstigsten Fall linear skalieren und keine Pulay-Kräfte auftreten.

2.5 Zusammenfassung

Slater- und Gauß-Funktionen eignen sich sehr gut zur Approximation von gebundenen Elektronen, vor allem der relativ starren Rumpfelektronen. Gauß-Funktionen haben dabei den entscheidenden Vorteil, daß die Berechnung eines großen Teils der Terme durch Rekursionsformeln und exakte Integrale vereinfacht wird. Es ist allerdings schwieriger, delokalisierte Elektronen zu modellieren, freie Elektronen können kaum approximiert werden.

Ebene-Wellen-Basen können freie und stark delokalisierte Elektronen gut approximieren. Zusammen mit der Pseudopotentialmethode, die die starke Variation in Kernnähe kompensiert, bilden sie eine gute Basis für Berechnungen mit periodischen Randbedingungen. Es ist mit Gauß-Funktionen ebenfalls möglich, periodische Randbedingungen zu modellieren, allerdings muß dafür zusätzlicher Aufwand betrieben werden [CWHG97].

In den folgenden Kapiteln werden die Aufstellung des Coulomb- und des Austausch- und Korrelationsoperators sowie die Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen mit Gauß-Funktionen, wie in Algorithmus 1 dargestellt, beschrieben. Es werden Probleme ohne Randbedingungen betrachtet.

In Kapitel 3 wird die Auswertung des Coulomb-Operators beschrieben. Die Berechnung der Austausch- und Korrelationsterme mit numerischer Integration und baum-artigen Algorithmen wird in Kapitel 4 beschrieben. Kapitel 5 erläutert die Implementierung der Eielektronenterme sowie die Lösung des Eigenwertproblems. Hierbei wird auch auf eine Konvergenzbeschleunigung mit Hilfe von Extrapolation eingegangen.

Algorithmus 1 Selbstkonsistenziteration

Require: Kernkonfiguration $\underline{\mathbf{R}} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_K)$ und Ladung des Gesamtsystems

Require: Wahl einer Basis $\{\phi_\alpha^{\mathbf{P}}\}$

Require: Wahl der Berechnung (HF oder DFT, mit oder ohne Spin)

Require: Wahl eines Dichtefunctionals

Require: Startwert für die Dichtematrix P_{ab}^0

Berechnung der Eielektronenintegrale h_{ab}, S_{ab}

Cholesky-Zerlegung $S = LL^t$

repeat

 Aufstellung der Coulomb-Matrix J_{ab}

 Berechnung der Austausch- und Korrelationsmatrix K_{ab}

 Aufbau der Fock-Matrix $F = h + J + K$

if Kommutator genügend klein $|FPS - SPF| < \delta$ **then**

 DIIS-Extrapolation $F = \sum_k c^k F^k$

end if

 Reduktion auf gewöhnliches Eigenwertproblem mit L

 Eigenwertlösung $FC = SCE$

 Berechnung der Zustände und Aufbau der neuen Dichtematrix $P = CC^t$

until Konvergenz $|\Delta P| < \epsilon$

Ausgaben, Visualisierung

Kapitel 3

Behandlung des Coulomb-Operators

Bei Hartree-Fock- und Dichtefunktionalmethoden, die ausgedehnte Ladungsverteilungen behandeln, skaliert die Auswertung des Coulomb-Potentials formal mit der vierten Potenz der Ansatzfunktionen. In den folgenden Abschnitten werden zunächst Algorithmen behandelt, die die bei Gauß-Funktionen auftretenden Integrale effizient mit Hilfe von Rekursionsformeln berechnen. Anschließend wird durch Ausnutzung der Tatsache, daß bei einer Approximation eines N -Elektronen-Problems in einem M -dimensionalen Einteilchen-Ansatzraum nur $\mathcal{O}(M)$ Elemente zur Dichte beitragen, ein im Wesentlichen quadratisch skalierendes Verfahren erarbeitet.

3.1 Berechnung der Coulomb-Integrale

In der Basisdarstellung berechnet sich die Coulomb-Matrix nach der Formel

$$\begin{aligned} J_{ab} &= \sum_{cd} P_{cd}(ab|cd) \\ (3.1) \quad &= \sum_{cd} P_{cd} \iint \phi_a^*(\mathbf{r}_i) \phi_b(\mathbf{r}_i) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \phi_c^*(\mathbf{r}_j) \phi_d(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j. \end{aligned}$$

Zunächst werden Berechnungsverfahren für einzelne *Elektronenabstoßungsintegrale* (Electron Repulsion Integral, ERI) der Form $(ab|cd)$ behandelt, die sich mit Hilfe von Rekursionsformeln auf die Auswertung der reduzierten, unvollständigen Gammafunktion zurückführen lassen.

3.1.1 McMurchie-Davidson

Das *McMurchie-Davidson-Verfahren* [MD78] liefert eine Vorschrift zur Berechnung der Ein- und Zweielektronenintegrale, die bei Anwendung von Gauß-Funktionen auftreten. Während das Gaußsche Produkttheorem 2.4.1 lediglich eine Aussage über den Exponentialterm ohne Polynome trifft, ermöglicht dieses Verfahren die Umentwicklung der Polynomfaktoren um den neuen Mittelpunkt bei gleichzeitiger Behandlung aller Gauß-Funktionen mit demselben Exponenten. In diesem Abschnitt werden der

Übersichtlichkeit halber stets einzelne nicht kontrahierte¹ Gauß-Funktionen betrachtet.

Seien dazu ϕ_a und ϕ_b um $\mathbf{A}$ und $\mathbf{B}$ zentrierte Gauß-Funktionen, $\mathbf{r}_A := \mathbf{r} - \mathbf{A}$, $\mathbf{r}_B := \mathbf{r} - \mathbf{B}$. Definiere das Polynom Λ_L zu $\mathbf{r}_P := \mathbf{r} - \mathbf{P}$ durch

$$(3.2) \quad \Lambda_L(x_P, \zeta_P) e^{-\zeta_P x_P^2} := \left(\frac{\partial}{\partial P_x} \right)^L e^{-\zeta_P x_P^2}.$$

Ein Vergleich mit der Definition der Hermite-Polynome H_N durch die Rekursionsformel

$$(3.3) \quad tH_L(t) = LH_{L-1}(t) + \frac{1}{2}H_{L+1}(t), \quad L > 0, \quad H_0(t) = 1,$$

zeigt

$$(3.4) \quad \Lambda_L(x_P, \zeta_P) = \zeta_P^{L/2} H_L(\zeta_P^{1/2} x_P).$$

Die Hermite-Polynome besitzen die Form

$$(3.5) \quad H_L(x) = \sum_{s=0}^{[L/2]} \frac{(-1)^s L!}{s!(L-2s)!} (2x)^{L-2s}.$$

Mit Hilfe der Hermite-Polynome läßt sich das Produkt der Monome x_A^l und $x_B^{l'}$ als Summe in den Λ_N schreiben:

$$(3.6) \quad x_A^l x_B^{l'} = \sum_{L=0}^{l+l'} d_L^{l,l'} \Lambda_L(x_P, \zeta_P),$$

und aus Gleichung 3.4 folgen durch Einsetzen die *McMurchie-Davidson-Rekursionsformeln*

$$(3.7) \quad \begin{aligned} d_L^{l+1,l'} &= (2\zeta_P)^{-1} d_{L-1}^{l,l'} + (P_x - A_x) d_L^{l,l'} + (L+1) d_{L+1}^{l,l'}, \\ d_L^{l,l'+1} &= (2\zeta_P)^{-1} d_{L-1}^{l,l'} + (P_x - B_x) d_L^{l,l'} + (L+1) d_{L+1}^{l,l'}, \\ d_0^{0,0} &= 1. \end{aligned}$$

Die Entwicklung in Hermite-Gauß-Funktionen vereinfacht die Berechnung der benötigten Integrale, da sich auf Grund von Gleichung 3.4 Ladungsverteilungen als partielle Ableitungen nach den Koordinaten des Mittelpunkts $\mathbf{P}$ schreiben lassen. Aufgrund der Unabhängigkeit von $\mathbf{r}$ können diese partiellen Ableitungen außerhalb der Integrale über die elektronischen Koordinaten genommen werden.

Insgesamt gilt in drei Dimensionen für ein *Dichte-Element*

$$\begin{aligned} \rho_{ab}(\mathbf{r}) &:= \phi_a(\mathbf{r}) \phi_b(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{L=0}^{l_a+l_b} \sum_{M=0}^{m_a+m_b} \sum_{N=0}^{n_a+n_b} e_{LMN}^{ab} \Lambda_{LMN}^p(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

wobei

$$(3.8) \quad \begin{aligned} \Lambda_{LMN}^p(\mathbf{r}) &:= \frac{\partial^L}{\partial P_x^L} \frac{\partial^M}{\partial P_y^M} \frac{\partial^N}{\partial P_z^N} e^{-\zeta_P |\mathbf{r}-\mathbf{P}|^2} \\ &= \zeta_P^{(L+M+N)/2} H_L[\zeta_P^{1/2}(x - P_x)] H_M[\zeta_P^{1/2}(y - P_y)] \\ &\quad \times H_N[\zeta_P^{1/2}(z - P_z)] e^{-\zeta_P |\mathbf{r}-\mathbf{P}|^2} \end{aligned}$$

¹Siehe Gleichung 2.35, vgl. auch Abschnitt 3.1.2 für weitere Methoden.

eine *Hermite-Gauß-Funktion* (Hermite Gaussian Type Orbital, HGTO) mit Exponent ζ_p um $\mathbf{P}$ darstellt, und

$$(3.9) \quad e_{LMN}^{ab} := d_L^{l_a, l_b} e_M^{m_a, m_b} f_N^{n_a, n_b} e^{-\xi_p |\mathbf{A}-\mathbf{B}|^2}$$

die Entwicklungskoeffizienten von ρ_{ab} , falls (d, e, f) die Koeffizienten analog zu Gleichung 3.6 sind, und ξ_p wie in Gleichung 2.36.

Coulomb-Integral von s -Orbitalen

Zunächst werden mit Hilfe der Hermite-Gauß-Funktionen die Elektronenabstoßungsintegrale von s -Orbitalen berechnet. Mit Λ_{000}^p und Λ_{000}^q wie in 3.8 definiert gilt

$$\begin{aligned} (\Lambda_{000}^p | \Lambda_{000}^q) &= \frac{2\pi^{5/2}}{\zeta_p \zeta_q \sqrt{\zeta_p + \zeta_q}} F_0(t) \\ &= \left(\frac{\pi}{\zeta_p}\right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{\zeta_q}\right)^{3/2} \sqrt{\theta} \sqrt{\frac{4}{\pi}} F_0(t), \end{aligned}$$

wobei $t = \theta |\mathbf{P} - \mathbf{Q}|^2$ den skalierten Abstand zwischen Λ_{000}^p und Λ_{000}^q , $\theta = \frac{\zeta_p \zeta_q}{\zeta_p + \zeta_q}$ den Gauß-Exponenten des Produkts der Funktionen und

$$(3.10) \quad F_m(t) := \int_0^1 u^{2m} e^{-tu^2} du$$

die *reduzierte unvollständige Gammafunktion*² bezeichnet. Werden die Gesamtladungen, das sind die $\mathcal{L}^2$ -Normen, von Λ_{LMN}^p und Λ_{LMN}^q , mit $S_p := \left(\frac{\pi}{\zeta_p}\right)^{3/2}$ und $S_q := \left(\frac{\pi}{\zeta_q}\right)^{3/2}$ bezeichnet, läßt sich das Integral schreiben als

$$(3.11) \quad (\Lambda_{000}^p | \Lambda_{000}^q) = S_p S_q \sqrt{\theta} \sqrt{\frac{4}{\pi}} F_0(t).$$

Coulomb-Integral allgemeiner Orbitale

Für allgemeine Hermite-Gauß-Funktionen $\Lambda_{LMN}^p, \Lambda_{L'M'N'}^q$ lassen sich nach Gleichung 3.8 die partiellen Ableitungen aus dem Mehrfachintegral herausziehen, es folgt

$$\begin{aligned} &(\Lambda_{LMN}^p(\mathbf{r}) | \Lambda_{L'M'N'}^q(\mathbf{r})) \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial P_x} \right]^L \left[\frac{\partial}{\partial P_y} \right]^M \left[\frac{\partial}{\partial P_z} \right]^N \left[\frac{\partial}{\partial Q_x} \right]^{L'} \left[\frac{\partial}{\partial Q_y} \right]^{M'} \left[\frac{\partial}{\partial Q_z} \right]^{N'} (\Lambda_{000}^p | \Lambda_{000}^q) \\ &= (-1)^{L'+M'+N'} S_p S_q \sqrt{\frac{4\theta}{\pi}} R_{L+L', M+M', N+N'}. \end{aligned}$$

Die hierbei auftretenden Hilfsfunktionen R_{LMN} lassen sich als partielle Ableitungen von F_0 darstellen, mit $t = \theta(a^2 + b^2 + c^2)$ gilt

$$(3.12) \quad R_{LMN} = \frac{\partial^L}{\partial a^L} \frac{\partial^M}{\partial b^M} \frac{\partial^N}{\partial c^N} \int_0^1 e^{-tu^2} du.$$

²Diese wird im folgenden Kontext vereinfachend auch Gammafunktion genannt. Die Auswertung der reduzierten unvollständigen Gammafunktion wird in Abschnitt 3.1.3 besprochen.

Wenn diese Hilfsfunktionen mit der Integraldarstellung

$$R_{LMNj} := (-\theta^{1/2})^{L+M+N} (-2\theta)^j \int_0^1 u^{L+M+N+2j} \\ \times H_L(\theta^{1/2}au) H_M(\theta^{1/2}bu) H_N(\theta^{1/2}cu) e^{-tu^2} du$$

eines größeren Satzes von Funktionen verallgemeinert werden, so gilt $R_{LMN} = R_{LMN0}$ und

$$(3.13) \quad R_{000j} = (-2\theta)^j F_j(t),$$

und aus den Rekursionsformeln für die Hermite-Polynome 3.4 folgen die Rekursionsformeln

$$(3.14) \quad \begin{aligned} R_{0,0,N+1,j} &= c R_{0,0,N,j+1} + N R_{0,0,N-1,j+1}, \\ R_{0,M+1,N,j} &= b R_{0,M,N,j+1} + M R_{0,M-1,N,j+1}, \\ R_{L+1,M,N,j} &= a R_{L,M,N,j+1} + L R_{L-1,M,N,j+1}. \end{aligned}$$

Darstellung in Hermite-Gauß-Funktionen

Insgesamt ergibt sich die Coulomb-Matrix, dargestellt in Hermite-Gauß-Funktionen, für Indizes $(ab) \in q$

$$J_{ab} = \sum_q \sum_{(cd) \in q} P_{cd} u_{pq} \sum_{L=0}^{l_a+l_b} \sum_{M=0}^{m_a+m_b} \sum_{N=0}^{n_a+n_b} e_{LMN}^{ab} \\ \times \sum_{L'=0}^{l_c+l_d} \sum_{M'=0}^{m_c+m_d} \sum_{N'=0}^{n_c+n_d} (-1)^{L'+M'+N'} e_{L'M'N'}^{cd} R_{L+L',M+M',N+N'}^{pq},$$

wobei mit q die zu dem Paar $(\mathbf{Q}, \zeta_q)$ gehörigen Basisfunktionen bezeichnet werden.

In einer Implementierung lassen sich die Summierung über die Koeffizienten e_{LMN}^{ab} und $e_{L'M'N'}^{cd}$ der Umrechnung von kartesischer und Hermite-Darstellung außerhalb der innersten Schleifen anwenden. Weiterhin genügt es, die Wertetabellen für R_{LMN0} einmal für eine Familie von Integralen zu dem Tupel $(\mathbf{P} - \mathbf{Q}, \zeta_p, \zeta_q)$ aufzustellen:

$$(3.15) \quad \begin{aligned} J_{ab} &= \sum_{LMN} e_{LMN}^{ab} \mathcal{J}_{p,LMN}, \quad (ab) \in p, \\ \mathcal{J}_{p,LMN} &:= \sum_q u_{pq} \sum_{L'M'N'} (-1)^{L'+M'+N'} \\ &\quad \times E_{L'M'N'}^q R_{L+L',M+M',N+N'}^{pq}. \end{aligned}$$

Hierbei wurde die Dichte zunächst in eine Hermite-Darstellung

$$(3.16) \quad E_{L'M'N'}^q := \sum_{cd \in q} P_{cd} e_{L'M'N'}^{cd}$$

transformiert. Die Hermite-Koeffizienten zum Polynomgrad $\mathcal{L}$ können mit der Umrechnung

$$(3.17) \quad LMN := \binom{L+M+N+2}{3} + \binom{M+N+1}{2} + N + 1$$

auf die Indizes $1 \leq LMN \leq \binom{\mathcal{L}+4}{4}$ abgebildet werden.

3.1.2 Weitere Rekursionsformeln

In der Literatur über die Berechnung der Coulomb-Integrale finden sich vielfältige Ansätze zur Verbesserung der Konstanten des angegebenen McMurchie-Davidson-Algorithmus, die in der vorliegenden Arbeit nicht umgesetzt wurden. Der Vollständigkeit halber werden im Folgenden einige davon erwähnt.

Suchbaum für R -Rekursion

Die Berechnung der R_{LMN} aus den Rekursionsformeln 3.14 erfordert bei gegebenem $\mathcal{L} = L + M + N$ jeweils $\binom{\mathcal{L}+4}{4}$ Berechnungsschritte, in denen alle Zwischenwerte R_{LMNj} für $0 \leq j \leq \mathcal{L}$ benötigt werden. Die Rekursionsformeln enthalten allerdings eine gewisse Redundanz, die bei wachsendem $\mathcal{L}$ stärker ausgeprägt ist. Die Suche nach einem optimalen Algorithmus zur Berechnung der R_{LMN} entspricht der Suche nach einem minimalen spannenden Baum in einem gerichteten Graphen [JGP91, JGP93b].

Durch Lösung dieses graphentheoretischen Problems läßt sich der Aufwand für der Rekursionsformeln für große $\mathcal{L}$ in der Praxis um bis zu einem Faktor 1.6 verringern. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Rekursionsformeln 3.14 iterativ wiederholungsfrei verwendet, ohne einen Suchbaum aufzustellen.

Zusammenfassung der Integrale

Zahlreiche Untersuchungen widmen sich der optimalen Zusammenfassung der Teilschritten in Gleichung 3.15, um bei speziellen Problemtypen teilweise große Verbesserungen in den Konstanten des Algorithmus zu erzielen. Hier sind vor allem der *PRISM-Algorithmus* [GHGP89, GJP91, GP91, JGPF93], der *ACE-Algorithmus* [Ish96] und die *horizontale Rekursionsformel* (Horizontal Recurrence Relation [OS86, RLL91]) zu nennen. Dabei werden kontrahierte Gauß-Funktionen betrachtet und anhand der Zahl der Summanden eine optimale Reihenfolge der Zusammenfassung bestimmt.

Da durch teilweise erheblichen Implementierungsaufwand lediglich eine Verbesserung um eine Konstante erzielt werden kann, wurde von einer Umsetzung in dieser Arbeit abgesehen.

3.1.3 Auswertung der Gammafunktion

Eine Methode zur schnellen Auswertung der Basisintegrale für den Coulomb-Operator innerhalb der McMurchie-Davidson-Rekursion mittels Tschebyscheff-Interpolation wird vorgestellt.

Für zwei Hermite-Gauß-Funktionen $\Lambda_{000}^p = e^{-\zeta_p |\mathbf{r}-\mathbf{P}|^2}$ und $\Lambda_{000}^q = e^{-\zeta_q |\mathbf{r}-\mathbf{Q}|^2}$ hat das Coulomb-Integral die Form

$$\begin{aligned} (\Lambda_{000}^p | \Lambda_{000}^q) &= \frac{2\pi^{5/2}}{\zeta_p \zeta_q \sqrt{\zeta_p + \zeta_q}} F_0(t) \\ &= \left(\frac{\pi}{\zeta_p}\right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{\zeta_q}\right)^{3/2} \sqrt{\theta} \sqrt{\frac{4}{\pi}} F_0(t), \end{aligned}$$

wobei $t := \theta |\mathbf{P} - \mathbf{Q}|^2 =: \theta R^2$ den skalierten Abstand zwischen Λ^p und Λ^q und $\theta := \frac{\zeta_p \zeta_q}{\zeta_p + \zeta_q}$ den Gauß-Exponenten des Produkts der beiden Funktionen bezeichnet. Die Hilfsfunktion

$$F_m(t) = \int_0^1 u^{2m} e^{-tu^2} du$$

bezeichnet die reduzierte unvollständige Gammafunktion. Integrale zwischen Hermite-Gauß-Funktionen höheren Grades greifen mittels der McMurchie-Davidson-Rekursion auf die Werte

$$R_{000j} = (-2\theta)^j F_j(t)$$

zurück.

Für die Hilfsfunktion F_m gilt [AS70, p. 260ff.]

$$(3.18) \quad F_m(t) = \begin{cases} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{t}} \operatorname{erf} \sqrt{t}, & m = 0 \\ -\frac{d}{dt} F_{m-1}(t), & m > 0 \end{cases}$$

mit der *Fehlerfunktion*

$$\operatorname{erf}(x) := \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt.$$

Aufgrund der Glattheit der F_m in einem Intervall $[0, t_{\text{lim}}]$ bietet sich ein an die Tschebyscheff-Interpolation angelehntes Schema zur effizienten Auswertung an [GJP91].

Modifizierte Tschebyscheff-Interpolation

Gegeben sei eine m -mal stetig differenzierbare Funktion $f : I \rightarrow \mathbb{R}$, $I = [a, b]$, gesucht ein approximierendes Polynom A_n n -ter Ordnung an f auf I , das den Fehler in der Maximumsnorm

$$(3.19) \quad E_n = \|f - A_n\|_{\infty}$$

minimiert. Dann gelten für eine Zerlegung $a = x_0 < x_1 < \dots < x_N = b$ mit Feinheit Δ und die stückweise Taylor-Entwicklung von f um $X_k = (x_k + x_{k+1})/2$

$$A_n^k(x) = \sum_{i=0}^n \frac{(x - X_k)^i}{i!} f^{(i)}(X_k)$$

und die Abschätzung

$$(3.20) \quad E_n \leq \frac{\Delta^{n+1}}{(n+1)!} \|f^{(n+1)}\|_{\infty}.$$

Die für diese Problemstellung optimalen Minimax-Polynome sind aufwendig zu berechnen, aber eine Entwicklung in Tschebyscheff-Polynome liefert eine bessere Abschätzung als 3.20. Betrachte dazu ein Teilintervall $I_k = [x_k, x_{k+1}]$. Die Entwicklung von f in Tschebyscheff-Polynome um $X \in I_k$,

$$A_n^{TS}(t) = \sum_{i=0}^n a_i T_i(t),$$

ergibt sich als Lösung des Minimierungsproblems

$$(3.21) \quad \int_{I_k} \frac{[A_n^{TS}(t) - f(X + t)]^2}{\sqrt{1-t^2}} dt \rightarrow \min.$$

Für der Fehler dieser Entwicklung gilt die Abschätzung

$$(3.22) \quad E_n^{TS} \approx a_{n+1} \approx \frac{\Delta^{n+1}}{2^n (n+1)!} \|f^{(n+1)}\|_{\infty}.$$

Die a_i berechnen sich nach³

$$(3.23) \quad a_i = (2 - \delta_{i0}) \left(\frac{\Delta}{2} \right) \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{\Delta}{2} \right)^{2m} \frac{f^{(i+2m)}(X)}{m!(i+m)!},$$

bei vorgegebenem Fehler $\epsilon > 0$ ergibt sich die Gitterweite aus der Formel

$$(3.24) \quad \Delta = \left[\frac{2^n (n+1)!}{\|f^{(n+1)}\|_{\infty}} \epsilon \right]^{1/(n+1)}.$$

Anwendung auf die Hilfsfunktion

Sei $[0]^{(m)} := U(2\theta)^{(m+1/2)} \sqrt{\frac{2}{\pi}} F_m(t)$, mit den Abkürzungen $t := \theta R^2 = \theta |\mathbf{P} - \mathbf{Q}|^2$ und $U := \left(\frac{\pi}{\zeta_p} \right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{\zeta_q} \right)^{3/2}$, und sei $\Delta > 0$. Dann gilt für große t die asymptotische Formel [AS70]

$$(3.25) \quad \sqrt{\frac{2}{\pi}} F_m(t) \approx \frac{(2m-1)!!}{(2t)^{m+1/2}},$$

damit also⁴

$$(3.26) \quad [0]^m \approx (2m-1)!! \frac{U}{R^{2m+1}}.$$

Sei also $t_{\lim} \gg 0$, $t < t_{\lim}$, zerlege das Intervall $[0, t_{\lim}]$ in die Teilintervalle $I_k = [k\Delta, (k+1)\Delta]$. Dann lassen sich die Integrale schreiben als

$$(3.27) \quad [0]^{(m)} = (2m-1)!! U \left(\frac{\theta}{2\Delta} \right)^{m+1/2} G_m(t),$$

$$(3.28) \quad G_m(t) := \frac{(4\Delta)^{m+1/2}}{(2m-1)!!} \sqrt{\frac{2}{\pi}} F_m(t),$$

und für die Hilfsfunktionen G_m gilt die Rekursionsformel

$$(3.29) \quad G_m(t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{(4\Delta)^{m+1/2}}{(2m+1)!!} e^{-t} + \frac{t}{2\Delta} G_{m+1}(t).$$

Implementierung

Vor Beginn der Integral-Berechnung werden G_m und die Exponentialfunktion auf einem äquidistanten Gitter $x_k = k\Delta$ nach Gleichung 3.27 berechnet und nach Gleichung 3.23 interpoliert:

$$(3.30) \quad G_m(t) \approx \sum_{i_0}^n a_{m,k,i} T_{k,i}(t), \quad t \in I_k.$$

³Für die Herleitung, die sich aus den Orthogonalitätsrelationen der Tschebyscheff-Polynome ergibt, siehe [GJP91].

⁴Der Grenzwert wird später im Zusammenhang mit der Multipolentwicklung bedeutsam.

Dabei wird die Summe in 3.23 geeignet abgeschnitten. Die Koeffizienten $a_{m,k,i}$ der Tschebyscheff-Polynome werden umentwickelt in die Koeffizienten $g_{m,k,j}$ der entsprechenden Taylorpolynome und tabellarisch abgespeichert.

Bei Auswertung eines Integrals wird das Horner-Verfahren auf die $g_{m,k,j}$ angewendet und die Rekursionsformel 3.29 für die Berechnung von G_m verwendet. Für Werte außerhalb des Interpolationsintervalls wird die asymptotische Formel 3.25 verwendet. Diese Arbeit implementiert kubische Interpolation.

3.2 Kompression der Coulomb-Matrix

Die Aufstellung der Coulomb-Matrix nach Gleichung 3.1,

$$J_{ab} = \sum_{cd} P_{cd}(ab|cd) = \sum_{cd} P_{cd} \iint \phi_a^*(\mathbf{r}_i) \phi_b(\mathbf{r}_i) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \phi_c^*(\mathbf{r}_j) \phi_d(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j$$

skaliert formal mit der vierten Potenz der Basisfunktionen und stellte daher in frühen Implementierungen [MD78] das größte Problem dar, die sich auch durch Ausnutzung der Symmetrien der Elektronenabstoßungsintegrale,

$$(3.31) \quad (ab|cd) = (ba|cd), \quad (ab|cd) = (ab|dc), \quad (ab|cd) = (cd|ab),$$

nur um einen Faktor 8 verringern läßt. Wenn die früher übliche Praxis, die Integrale vor Beginn der eigentlichen Selbstkonsistenziteration zu berechnen und abzuspeichern (Conventional SCF), durch die Neuberechnung der Integrale in jedem Iterationsschritt ersetzt wird (Direct SCF), so läßt sich durch Kompression der Coulomb-Matrix die Komplexität verbessern [AKFK82, HA89, GJP94, AA95].⁵

Weiterhin besteht die Möglichkeit, im Rahmen der Selbstkonsistenziteration statt der Neuberechnung der Coulomb-Matrix in jedem Schritt nur die Differenzen von Dichte- und Coulomb-Matrix zum vorherigen Iterationsschritt aufzustellen. Dies beschleunigt besonders im Konvergenzbereich der Selbstkonsistenziteration die Berechnung, es ist allerdings eine Modifizierung der Abschätzungen aufgrund der Fehlerfortpflanzung erforderlich [HA89, SCHG96].

Wesentlich für die Kompression sind die Tatsachen, daß die Dichtematrix bei genügend feiner Basis von der Diagonalen entfernt schnell abfällt und die Elektronenabstoßungsintegrale die Eigenschaften eines Skalarprodukts besitzen. Die positive Definitheit folgt aus den Eigenschaften des Coulomb-Kerns

$$(3.32) \quad f(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

die weiteren Bedingungen sind leicht ersichtlich.

Ziel ist es zunächst, den Fehler in einem Matrix-Element

$$(3.33) \quad J_{ab} = (\rho_{ab}|\rho) = \left(\rho_{ab} \left| \sum_{cd} P_{cd} \rho_{cd} \right. \right)$$

unter Vernachlässigung von Termen zweiter Ordnung,

$$(3.34) \quad (\epsilon_1|\rho) + (\rho_{ab}|\epsilon_2) \leq \epsilon,$$

⁵Der Übersichtlichkeit halber sind die Rechnungen in dieser Arbeit ohne den Differenzdichte-Aufbau angegeben, zumal sich dieser nur auf den Coulomb- und den Hartree-Fock-Austausch-Operator anwenden läßt, und nicht auf den Kohn-Sham-Austausch- und Korrelationsterm.

zu beschränken. Dabei ergibt sich durch Vernachlässigung von ϵ_1 mit der *Hölder-Ungleichung* ein Fehler

$$(3.35) \quad (\epsilon_1|\rho) \leq N_{el} \int \frac{1}{|\mathbf{r}|} \epsilon_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

wobei $N_{el} := \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ die Gesamtzahl der Elektronen ist. Für s -Orbitale folgt daraus

$$(3.36) \quad \frac{2\pi}{\zeta_p} \exp \left[-\frac{\zeta_a \zeta_b}{\zeta_a + \zeta_b} |\mathbf{A} - \mathbf{B}|^2 \right] \leq \frac{\epsilon}{N_{el}}.$$

Bei Aufbau der Differenz-Coulomb-Matrix kann hier die Zahl der Elektronen N_{el} durch die *Differenzdichte*

$$(3.37) \quad N'_{el} := \sum_{ab} \Delta P_{ab} S_{ab}$$

ersetzt werden. Dies kann im Konvergenzbereich der Dichtematrix den Aufbau der Coulomb-Matrix erheblich beschleunigen.

Unter der Annahme, daß es N signifikante Dichte-Elemente gibt, entspricht das Weglassen eines Dichte-Elementes einem Fehler-Element

$$(3.38) \quad \epsilon_2 \approx N P_{cd} \rho_{cd}.$$

Damit und aus der *Cauchy-Schwarz-Ungleichung*

$$(3.39) \quad |(\rho_{ab}|\epsilon_2)| \leq (\epsilon_2|\epsilon_2)^{1/2} (\rho_{ab}|\rho_{ab})^{1/2}$$

läßt sich das Kriterium

$$(3.40) \quad \zeta_q^{-5/4} \exp \left[-\frac{\zeta_c \zeta_d}{\zeta_c + \zeta_d} |\mathbf{C} - \mathbf{D}|^2 \right] \max_{cd \in q} (|P_{cd}|) \leq \left(\frac{\sqrt{2} \zeta_{\min}^{5/4}}{\pi^{5/2} N} \right) \epsilon$$

ableiten, wobei $(\rho_{ab}|\rho_{ab})^{1/2} \approx 2^{1/4} \left(\frac{\pi}{\zeta_{\min}} \right)^{5/4}$ gilt und $\zeta_{\min}$ der kleinste verwendete Gauß-Exponent ist. Auch hier kann $\max_{cd} (|P_{cd}|)$ bei inkrementellem Aufbau durch $\max_{cd} (|\Delta P_{cd}|)$ ersetzt werden.

Implementierung

Gleichungen 3.36 und 3.40 lassen sich auf die Hermite-Darstellung in Gleichung 3.15 übertragen. Bei der Umrechnung der Dichte in die Hermite-Darstellung nach Gleichung 3.16

$$E_{L'M'N'}^q = \sum_{cd \in q} P_{cd} e_{L'M'N'}^{cd}$$

werden kleine Dichte-Elemente vernachlässigt, so daß aufgrund des exponentiellen Abfalls der Gauß-Vorfaktoren des Produktes nach dem Gaußschen Produkttheorem

$$(3.41) \quad \exp \left(-\frac{\zeta_c \zeta_d}{\zeta_c + \zeta_d} |\mathbf{C} - \mathbf{D}|^2 \right)$$

lediglich $\mathcal{O}(M)$ Dichte-Elemente in der Darstellung verbleiben, sofern die Gauß-Funktionen quasi-uniform verteilt sind und die Gauß-Exponenten nach unten beschränkt sind.

Analog ist eine Reduktion der nichtverschwindenden Coulomb-Matrix-Einträge durch Gleichung 3.36 möglich. Hierbei wird in der Hermite-Darstellung der Coulomb-Matrix jeweils ein Block, gehörend zu einem Satz von Hermite-Gauß-Funktionen, gleichzeitig betrachtet. Bei quasi-uniformer Verteilung der Basisfunktionen und beschränktem

$$(3.42) \quad \zeta_p = \zeta_a + \zeta_b$$

ergibt sich daraus eine dünne Blockstruktur für die Coulomb-Matrix.⁶

In der Praxis führt die Anwendung der Abschätzungen zu einem Verfahren, das bei dreidimensionalen Konfigurationen etwa mit Exponent 2.7 in der Zahl der Basisfunktionen skaliert.⁷ In Tabelle 3.1 werden beispielhaft die Berechnungszeiten und Energien bei einer Serie von Wasser-Clustern⁸ aufgelistet. Auf eine quadratisch skalierende Behandlung des Hartree-Fock-Austausch-Operators wird in dieser Arbeit nicht eingegangen. Die Dichte-Elemente können hier analog zum Coulomb-Operator in einer reduzierten Hermite-Darstellung verwendet werden. Die Berechnung des Coulomb-Operators ist bei den Kohn-Sham-Gleichungen und den Hartree-Fock-Gleichungen identisch.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Aufstellung des Coulomb-Operators etwa mit der Ordnung 2.3 in der Größe des Systems skaliert, bei genaueren Rechnungen ergibt sich beinahe kubische Abhängigkeit. Dies ist hauptsächlich auf die dichte Packung der Strukturen zurückzuführen, die dazu führt, daß nach Anwendung von Gleichung 3.40 mehr als $\mathcal{O}(M)$ Elemente in der Darstellung der Dichte verbleiben, bei den genaueren Rechnungen spielt die Prä-Asymptotik noch eine Rolle.

Über die Genauigkeit der Berechnungen können an dieser Stelle bislang nur wenige Aussagen getroffen werden, da der durch die endliche, in diesem Fall relativ kleine Basis⁹ entstehende Fehler wesentlich größer ist als der durch die Kompression der Coulomb-Matrix bedingte.

Die angegebenen Iterationsschritte der Rechnungen, die mit Hilfe der in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Extrapolationsmethode durchgeführt wurden, zeigen, daß die Selbstkonsistenziteration im Wesentlichen eine von der reinen Größe des Problems unabhängige Konvergenzrate besitzt.

⁶Die Dünnbesiedelung wird für die Lösung der Selbstkonsistenzgleichungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht ausgenutzt.

⁷Bei ebenen Problemen wie etwa Graphitflächen oder bei fast linearen Problemen, etwa einer Helix, ist eine leicht verbesserte Komplexität zu erwarten.

⁸Die Datensätze für die Wasser-Moleküle wurden von <http://www.tl2.lanl.gov/home/mchalla/> bezogen.

⁹Vgl. auch Kapitel 6.

$N_{\text{H}_2\text{O}}$	$-\log_{10} \epsilon$	$E_{\text{ges}} [\text{E}_\text{H}]$	$t_{\text{coul}} [\text{sec}]$	$t_X [\text{sec}]$	Iterationen
10	6	-755.996654444	10.507988	77.847439	5+12
10	7	-755.996671255	12.116079	115.788561	5+12
10	8	-755.996670138	15.113054	159.635800	5+12
10	9	-755.996670411	17.967056	208.414355	5+12
10	10	-755.996670511	21.208494	261.671806	5+12
20	6	-1512.00470294	53.585060	274.956904	6+12
20	7	-1512.00472791	62.592730	444.169871	6+12
20	8	-1512.00472710	80.538402	660.868816	6+12
20	9	-1512.00472751	100.758543	922.936118	6+12
20	10	-1512.00472761	123.939134	1226.765736	6+12
30	6	-2268.06128740	136.407903	542.238269	6+12
30	7	-2268.06132130	165.093834	917.595321	6+12
30	8	-2268.06132320	217.485376	1422.844125	6+12
30	9	-2268.06132420	278.968878	2063.423974	6+12
30	10	-2268.06132434	350.116813	2835.805535	6+12
60	6	-4536.35100797	646.196655	1485.301476	6+12
60	7	-4536.35103444	786.755028	2725.120696	6+12
60	8	-4536.35104365	1172.546216	5111.853447	6+12
60	9	-4536.35104608	1505.855566	7904.221861	6+12
60	10	-4536.35104617	1854.970701	11489.299917	6+12

$-\log_{10} \epsilon$	t_{coul} $\mathcal{O}(N_{\text{H}_2\text{O}})$	t_X $\mathcal{O}(N_{\text{H}_2\text{O}})$
6	2.29	1.65
7	2.33	1.76
8	2.43	1.93
9	2.47	2.02
10	2.67	2.11

Tabelle 3.1: Berechnung des Coulomb-Operators bei unterschiedlich großen Wasser-Clustern mit Hartree-Fock (RHF/3-21G-Methode). Angegeben sind der Cutoff, die Gesamt- und Zweielektronen-Energie, die Ausführungszeiten für Coulomb- und Austausch-Operator pro Iterationsschritt sowie die Zahl der SCF-Schritte.

Startwert für die Iteration war die Überlagerung der Lösung eines einzelnen H_2O -Moleküls, die SCF-Iteration wurde mit dem Faktor 0.3 gedämpft. Angegeben ist die Zahl der SCF-Iterationen ohne Extrapolation und die anschließende Zahl der DIIS-Extrapolationsschritte.

Die Berechnungen wurden auf einem *Pentium-II*-Rechner mit 400 MHz durchgeführt.

Kapitel 4

Austausch- und Korrelations-Operator

Das Austausch-Korrelations-Funktional der Dichtefunktionalmethode lässt sich im Allgemeinen nicht analytisch berechnen. Die Diskretisierung mit Gauß-Funktionen erfordert numerische Integration, um die Austausch-Korrelations-Energie und die Matrix des zugehörigen Operators zu ermitteln. In diesem Kapitel werden verschiedene Integrationsverfahren, die zur Integration des Funktionalen verwendet werden, vorgestellt.

Da die Austausch- und Korrelations-Energie

$$(4.1) \quad E^{xc} = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \epsilon^{xc}[\rho^\alpha](\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$$

im Rahmen der lokalen und der gradientenkorrigierten Spindichte-Approximation

$$(4.2) \quad \epsilon^{xc}[\rho^\alpha](\mathbf{r}) \approx \tilde{\epsilon}^{xc}(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla \rho^\alpha(\mathbf{r}))$$

behandelt wird, die exakte Form des Potentials ϵ^{xc} im Allgemeinen aber nicht analytisch integrierbar ist, wird auf numerische Integrationstechniken zurückgegriffen. In der Literatur werden mehrere unterschiedliche Integrationsverfahren im Zusammenhang mit Austausch- und Korrelationspotentialen verwendet [MHL93, PJY95, SSF96, Bec88b, Cha00]. Hervorzuheben sind hier Gebietszerlegungsverfahren basierend auf einer Zerlegung der Eins nach den Atomkernen, Voronoi-artige Zerlegungen und adaptive hierarchische Verfahren.

Im Folgenden wird zunächst ein Verfahren beschrieben, das eine Zerlegung der Eins, basierend auf der Kernkonfiguration mit anschließender Integration in sphärischen Koordinaten, vornimmt. Daraufhin wird ein adaptives Integrationsverfahren vorgestellt und implementiert.

4.1 Atombasierte Partition

Das Wasserstoffatom besitzt ein radialsymmetrisches Potential, der niedrigste Grundzustand bei einem Elektron ist ebenfalls radialsymmetrisch, und höhere Zustände werden nach Lösung 1.32 mit Hilfe der Kugelflächenfunktionen beschrieben. Die Dichte variiert bei diesen Funktionen stark in der radialen Komponente und nur schwach in

den Winkelkomponenten. Bei dem elektronischen Grundzustand eines Moleküls existieren an den Kernkoordinaten R_α schwache Singularitäten, die Dichte ist dort nicht differenzierbar. Im Unendlichen fällt die Dichte exponentiell ab. Diese Eigenschaften legen eine Integration in sphärischen Koordinaten nahe.

Um dieses Konzept auf mehratomige Moleküle zu verallgemeinern, wird der Raum mit Hilfe einer Partition der Eins zerlegt [Bec88b, MHL93, PJY95, SSF96].

4.1.1 Partition des Integrationsgebiets

Aufgrund der Singularität der Integranden an den Kernkoordinaten R_α bietet sich eine Aufteilung des Integrationsgebiets in Teilintegrale an, die jeweils um ein Atom zentriert sind.

Ziel ist nun eine Partition der Eins, bestehend aus Gewichtsfunktionen

$$(4.3) \quad w_A : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}_0^+, \quad \sum_A w_A(x) \equiv 1,$$

die das Integrationsgebiet $\mathbb{R}^3$ in sich überschneidende, um die Kernpositionen zentrierte Teilgebiete zerlegen, so daß w_A in der Nähe von A das einzige nichtverschwindende Gewicht bildet. Das Gesamtintegral $I := \int_{\mathbb{R}^3} f(x) dx$ der Funktion f wird dann mit Hilfe der Partition in Teilintegrale zerlegt:

$$(4.4) \quad I = \sum_k I_k, \quad I_k := \int_{\mathbb{R}^3} w_{A_k}(x) f(x) dx.$$

Dazu betrachte zu Zentren $A, B \in \mathbb{R}^3$ die *konfokalen elliptischen Koordinaten* (λ, μ, ϕ) von x ,¹

$$(4.5) \quad \mu_{AB} := \frac{r_A - r_B}{R_{AB}}, \quad r_A = |x - x_A|.$$

Auf der Geraden durch A und B steigt μ von A nach B monoton von -1 bis 1 und bleibt konstant jenseits der Zentren. Zu einer Funktion $s(\mu)$ mit $s(\mu) \geq 0$, $s(-1) = 1$ und $s(1) = 0$ werden nun die Partitionsgewichte $w_A(\mathbf{r})$ durch

$$(4.6) \quad w_A(x) := \frac{P_A(x)}{\sum_B P_B(x)},$$

$$(4.7) \quad P_A(x) := \prod_{B \neq A} s(\mu_{AB})$$

definiert.²

Für die numerische Stabilität der Integration ist es vorteilhaft, s möglichst glatt zu wählen. In der Literatur werden mehrere Formen angegeben, unter anderem [Bec88b]

$$(4.8) \quad \begin{aligned} s(\mu) &:= \frac{1}{2} (1 - g(\mu)), \\ g(\mu) &:= h(h(h(\mu))), \\ h(\mu) &:= \frac{3}{2}\mu - \frac{1}{2}\mu^3. \end{aligned}$$

¹Die anderen Komponenten λ, ϕ sind für die weitere Zerlegung ohne Bedeutung, und werden daher nicht angegeben.

²Dies stellt eine Zerlegung des Raums in Voronoi-Polyeder dar, falls für $1 - s$ die Heaviside-Funktion gewählt wird [MHL93].

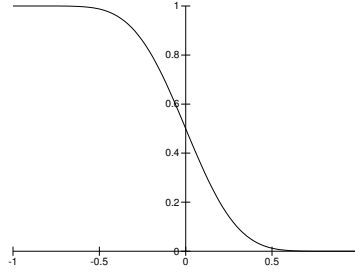


Abbildung 4.1: Gewichtsfunktion für die Zerlegung der Eins nach [SSF96].

Damit folgt $s(-1) = 1$, $s(1) = 0$, und die ersten 7 Ableitungen in den Punkten ± 1 verschwinden. Bei dieser Wahl gilt $w_A(x) = 1$ allerdings nur für $x = A$, was sich als nachteilig für die effiziente Implementierung herausstellt.

Eine weitere Zellfunktion wird bei Vorgabe eines Parameters a , $0 < a < 1$, durch

$$(4.9) \quad g(\mu, a) = \begin{cases} -1, & \mu \leq -a, \\ z(\mu, a), & -a < \mu < a, \\ 1, & \mu \geq a. \end{cases}$$

gegeben [SSF96], wobei $z(\mu, a)$ nun eine glatte Approximation der Treppenfunktion darstellt mit

$$(4.10) \quad z(\pm a) = \pm 1, \quad z'(\pm a) = 0.$$

Für z läßt sich die um a skalierte Funktion h aus Gleichung 4.8 verwenden,

$$(4.11) \quad z(\mu, a) := \frac{3}{2} \frac{\mu}{a} - \frac{1}{2} \left(\frac{\mu}{a} \right)^3.$$

Vorteilhafter ist in diesem Fall [SSF96] allerdings eine glattere Funktion, deren ersten Ableitungen in a ebenfalls verschwinden:

$$(4.12) \quad z(\mu, a) := \frac{1}{16} \left[35 \frac{\mu}{a} - 35 \left(\frac{\mu}{a} \right)^3 + 21 \left(\frac{\mu}{a} \right)^5 - 5 \left(\frac{\mu}{a} \right)^7 \right].$$

Für die so erhaltene Zellfunktion s gilt

$$\begin{aligned} s(\mu) &= 1, & \mu &\in [-1, -a), \\ s(\mu) &= 0, & \mu &\in (a, 1]. \end{aligned}$$

Für die Partitions Gewichte w_A folgen daraus die Eigenschaften

$$\begin{aligned} |x - R_A| &< \frac{1}{2}(1-a) \min_B R_{AB} &\Rightarrow w_A(x) &= 1, \\ |x - R_A| - |x - R_B| &> a R_{AB} &\Rightarrow w_A(x) &= 0. \end{aligned}$$

Die Gewichtsfunktionen können dadurch in bestimmten Fällen lokalisiert werden.

4.1.2 Sphärische Integration

Für die einzelnen, um die Atome zentrierten Partitionen bietet sich aufgrund der weiter oben genannten Eigenschaften der elektronischen Dichte eine Integration in sphärischen Koordinaten an:

$$(4.13) \quad \int_{\mathbb{R}^3} f(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = \iiint f(r, \theta, \phi) r^2 \, dr \sin \theta \, d\theta \, d\phi.$$

Hier und im Folgenden wird dabei jeweils nur ein Teilintegral der Partitionen aus Gleichung 4.4 betrachtet.

Sphärische Gauß-Integration

Das dreidimensionale Integral aus 4.13 läßt sich weiter zerlegen, etwa in einen Produktansatz von Integrationsformeln über die radiale und die beiden Winkelkoordinaten. Die Parametrisierung der Winkel θ und ϕ ist lediglich vom verwendeten Koordinatensystem abhängig, und spiegelt keine Unterscheidung in den betrachteten Integranden wider, daher erscheint eine gemeinsame Behandlung sinnvoll.

Für die Integration einer Funktion auf der Sphäre

$$(4.14) \quad \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(\theta, \phi) \sin \theta \, d\theta \, d\phi = \int_{S^2} f(\Omega) \, d\Omega,$$

wobei Ω das Winkelement bezeichnet, existieren Gauß-Formeln von Lebedev [Leb75, Leb76, Leb77] und Konyaev [Kon79]. Diese Gauß- und Gauß-Markov-Integrationsformeln sind so beschaffen, daß sie unter der Nebenbedingung der Invarianz unter Oktaeder- oder Ikosaeder-Symmetrie eine möglichst große Zahl von Kugelflächenfunktionen³ exakt integrieren. Die resultierenden Punktzahlen und Exaktheitsgrade sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt, dabei bedeutet Grad L , daß alle $(L+1)^2$ Kugelflächenfunktionen Y_l^m mit $0 \leq l \leq L$, $-l \leq m \leq l$, exakt integriert werden.

Grad	Punkte
3	6
9	38
15	86
23	194
29	302

Tabelle 4.1: Grad und Punktzahl der Gauß-Lebedev-Integrationsformeln

Radiale Integration

Für das verbleibende Integral über die radiale Komponente

$$(4.15) \quad \int_0^\infty f(r) r^2 \, dr$$

³Die Kugelflächenfunktionen wurden in Abschnitt 1.1.2 definiert. Sie bilden mit der von $\mathbb{R}^3$ auf der Sphäre induzierten Metrik eine Orthonormalbasis auf S^2 .

werden verschiedene Integrationsformeln verglichen. Aufgrund der Gauß-Form der Ansatzfunktionen wurden hier die eindimensionalen Gauß-Laguerre- und Gauß-Hermite-Formeln [AS70, p. 921ff.] für Integrale der Formen $\int_0^\infty e^{-x} f(x) dx$ und $\int_0^\infty e^{-x^2} f(x) dx$ sowie die Euler-MacLaurin-Formel [GJP93] für das Integral

$$(4.16) \quad \int_0^\infty r^2 G(r) dr \approx \sum_{i=1}^{N_r} w_i^r G(r_i),$$

die sich zu

$$(4.17) \quad w_i^r = 2R^3 i^5 \frac{N^r + 1}{(N^r + 1 - i)^7},$$

$$(4.18) \quad r_i = Ri^2 \frac{1}{(N^r + 1 - i)^2},$$

berechnet, getestet, wobei R eine Problemskala angibt.⁴

Produktformeln

Neben der Gauß-Lebedev-Integration lassen sich die Winkelkoordinaten ebenfalls mit einer Produktformel integrieren. Aufgrund der Periodizität von ϕ in 4.13 erzielt hier eine iterierte Trapezformel den optimalen Grad. Für den „Breitengrad“ θ bietet sich eine eindimensionale Gauß-Formel an.

Implementierung

Für die sphärische Gauß-Integration wurden die Formeln aus [Leb75, Leb76, Leb77, Kon79] implementiert und anhand der Integrale über die Kugelflächenfunktionen verifiziert. In den Tabellen 4.2 und 4.3 wird das Integrationsschema beispielhaft auf ein Benzol-Molekül angewandt.

Das Schema 4.4 hat in der beschriebenen Form den Nachteil, daß die Berechnung der Gewichte der Partition der Eins nichtlokal ist und daher quadratisch mit der Zahl der Kerne skaliert. Weiterhin wird noch ein geeigneter Ansatz zur Lokalisierung der zu integrierenden Ansatzfunktionen benötigt. Ersteres ließe sich mit Hilfe einer Voronoi-Zerlegung zusammen mit einer Abschätzung für die Lokalität der Partitionsfunktionen w_A aus 4.3 bewerkstelligen. Diese erreichen erst bei großen Molekülen den linear skalierenden Bereich [SSF96, PJY95].

Die Gauß-Formeln für die radiale Komponente erweisen sich bei Integranden, die aus mehreren Gauß-Funktionen $e^{-\alpha x^2}$ mit unterschiedlichen Exponenten α bestehen, als weniger robust als die Euler-Maclaurin-Formel, obwohl sie die höhere Konvergenzordnung besitzen. Die Gauß-Lebedev-Formeln können aufgrund der Anpassung an die Kugelflächenfunktionen kleinere Beispielmoleküle beinahe exakt integrieren.

Eine Anwendung des Dünngitter-Formalismus [GG98] auf die sphärische Produktintegration konnte im Rahmen dieses Ansatzes nicht weiter vertieft werden.

⁴Die Wahl von R in der Größenordnung eines Atomradius minimiert den Fehler.

Level	$t[\text{sec}]$	Punkte	ϵ_ρ	E_X	E_C
0	0.129	12	1.268e-00	-61.9444737	-6.4947008
1	0.189	324	2.605e-01	-45.6983498	-3.6437038
2	0.721	2940	3.109e-03	-29.5748993	-2.6999435
3	5.442	24300	1.725e-03	-29.9610095	-2.6906254
4	44.212	196044	6.992e-04	-29.9582538	-2.6909337
5	339.711	1571724	2.635e-04	-29.9582015	-2.6911164

Tabelle 4.2: Sphärische Integration mit Produkt-Gauß-Formeln, Zerlegung der Eins nach Gleichung 4.12, angewandt auf Benzol.

Level	$t[\text{sec}]$	Punkte	ϵ_ρ	E_X	E_C
0	0.168	288	3.797e-01	-19.8089053	-1.5759540
1	0.734	3648	2.050e-03	-30.0559553	-2.6885186
2	2.961	16512	2.203e-03	-29.9958179	-2.6970997
3	13.995	74496	2.912e-05	-29.9588193	-2.6912681
4	42.140	231936	9.108e-07	-29.9583306	-2.6912012

Tabelle 4.3: Sphärische Gauß-Lebedev-Integration, radial Euler-MacLaurin.

4.2 Adaptive Integration

Die Integranden der elektronischen Spindichte 2.15 und der Austausch- und Korrelationspotentiale 4.1 im Rahmen der Lokalen und gradientenkorrigierten Spindicht Näherung sind außerhalb der Kernpositionen glatte Funktionen⁵ und an den Kernen stetig. Dies ermöglicht einen rein numerischen Ansatz mit adaptiver Integration [Cha00, GM80].

kd-Baum für Dichte-Elemente

Im Folgenden werden zunächst die Elemente der Elektronendichte

$$\begin{aligned}
 \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{ab} P_{ab} \phi_a(\mathbf{r}) \phi_b(\mathbf{r}) \\
 (4.19) \quad &= \sum_q \sum_{LMN} d_{LMN}^q \frac{\partial^{L+M+N}}{\partial Q_x^L \partial Q_y^M \partial Q_z^N} e^{-\zeta_q |\mathbf{r}-\mathbf{Q}|^2} \\
 &=: \sum_q \rho_q(\mathbf{r})
 \end{aligned}$$

betrachtet. In einer typischen Berechnung mit Gauß-Funktionen nach dem in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen LCAO-Ansatz variieren Amplitude und Ausdehnung der ρ_q in mehreren Größenordnungen, d^q zwischen $[10^{-12}, 10^2]$ und ζ_q zwischen $[10^{-2}, 10^5]$ [Cha00].

Eine effiziente Speicherung, die diese Skalenunterschiede beachtet, kann mit *kd-Bäumen* erreicht werden. In Abbildung 4.2 wird ein zweidimensionaler kd-Baum,

⁵Vgl. Anhang B.1 für Beispiel-Funktionale. Die Singularität der Funktionale bei $\rho = 0$ führt aufgrund der Eigenschaften der Elektronendichte nicht zu einer Singularität in $\mathbf{r}$.

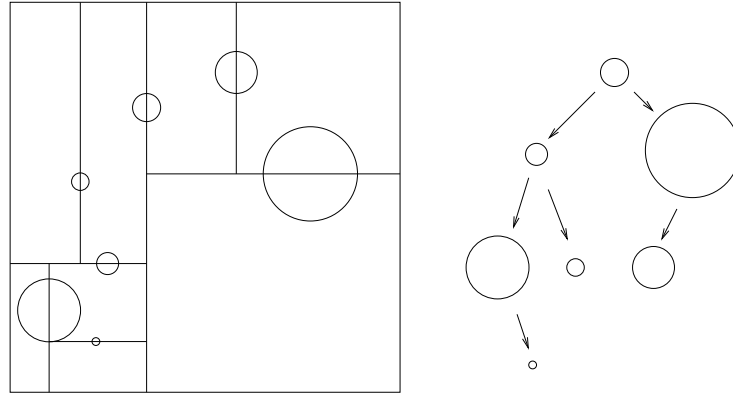


Abbildung 4.2: Zweidimensionaler kd-Baum von graphischen Elementen

$k = 2$, dargestellt, der räumlich angeordnete Elemente unterteilt. Im n -ten Unterteilungsschritt wird dazu der Median der $(n \bmod k)$ -Koordinaten der Elemente des betrachteten Teilbaums als Schnitt für die nächste Unterteilung gewählt, so daß beide Teilläste etwa die Hälfte der Elemente enthalten.

Bei der Anwendung auf die Elemente der Elektronendichte erscheint es sinnvoll, einen fünfdimensionalen kd-Baum zu verwenden, zu ρ_q werden die räumlichen Koordinaten $\mathbf{Q}$, der Exponent ζ_q und die Amplitude d^q zur Klassifikation herangezogen. Dies bewirkt etwa eine schnelle Lokalisierung der Teilbäume mit großen Exponenten ζ_q .

Im späteren Algorithmus werden sowohl Punktauswertungen als auch Auswertungen über Teilvolumina der Dichte benötigt. Daher werden im Dichte-Baum zusätzlich Informationen über die Ausdehnung der enthaltenen Elemente gespeichert. Zu jedem Knoten wird die maximale Amplitude

$$(4.20) \quad a_{\max} = \max_{q \in BB\Box} |d^q|$$

und der minimale Exponent

$$(4.21) \quad \zeta_{\min} = \min_{q \in BB\Box} \zeta_q$$

berechnet. Zu vorgegebenem Fehler ϵ_ρ werden die Dichte-Elemente außerhalb einer Ausdehnung von

$$(4.22) \quad \delta = \sqrt{\frac{|\log(a_{\max}/\epsilon_\rho)|}{\zeta_{\min}}}$$

als verschwindend angenommen. Daraus wird eine räumliche $BB\Box$ ermittelt, die die Elemente des Teilbaums umschließt.⁶ Im hier beschriebenen Verfahren wird der Dichte-Baum in jedem Iterationsschritt der Selbstkonsistenzschleife vollständig neu aufgebaut.⁷

⁶Die Speicherung von Elementen unterschiedlicher Größe könnte durch Verwendung eines R^* -Baums verbessert werden, diese besitzen jedoch algorithmische Nachteile. Die Verwendung anderer Unterteilungen als der beschriebenen könnte in einer weitergehenden Arbeit untersucht werden.

⁷Hier ist durch Differenzaufbau eine Optimierung möglich, aber nicht notwendig, da der Aufbau des Dichte-Baums im Vergleich mit der numerischen Integration nur wenig Aufwand benötigt.

Integrationsbaum

Dann wird ein Integrationsbaum für die Berechnung der Energie und des Operators aufgebaut. Die Idee hierbei ist, für das Integral über die Elektronendichte

$$(4.23) \quad N = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$$

ein adaptives Integrationsgitter aufzubauen, das dann zur Auswertung der Austausch- und Korrelationsenergie sowie der notwendigen Matrixelemente des Operators ausgenutzt wird. Aufgrund der Abhängigkeit dieser Terme von der Elektronendichte wird erhofft, den Fehler in diesen Termen beschränken zu können.

Das Gesamtintegral von 4.23 ist die bekannte Zahl der Elektronen, bei der speziellen Form der Hermite-Gauß-Funktionen sind Teilintegrale der Dichte

$$(4.24) \quad \int_{BBox} \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}$$

über einen Quader $BBox = \Pi_i[a_i, b_i]$ ebenfalls analytisch berechenbar. Dies ermöglicht es, das exakte Ergebnis des Integrals als simplen lokalen Fehlerschätzer für eine Integrationsformel auf $BBox$ zu verwenden:

$$(4.25) \quad \Delta I_k = \left| \int_{BBox} \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} - \sum_{i=1}^N w_i \rho(\mathbf{x}_i) \right|.$$

Diese Vorgehensweise erlaubt weiterhin die Wahl einer Integrationsformel und eines Kriteriums für die Verfeinerung des Integrationsgitters, die weiter unten beschrieben wird.

Schließlich wird der für die Integration von Elektronendichte und Austausch- und Korrelationsenergie aufgebaute Baum ebenfalls für die Auswertung der Matrix-Elemente

$$(4.26) \quad K_{ab}^{XC} = \int \left[\frac{\partial \varepsilon^{XC}}{\partial \rho} \rho_{ab} + \left(\frac{\partial \varepsilon^{XC}}{\partial \gamma} \nabla \rho \right) \cdot \nabla \rho_{ab} \right] d\mathbf{r}$$

verwendet, wobei die Produkte ρ_{ab} der Ansatzfunktionen

$$(4.27) \quad \begin{aligned} \rho_{ab}(\mathbf{r}) &= \sum_{ab} \phi_a(\mathbf{r}) \phi_b(\mathbf{r}) \\ &= \sum_p \sum_{LMN} c_{LMN}^p \frac{\partial^{L+M+N}}{\partial P_x^L \partial P_y^M \partial P_z^N} e^{-\zeta_p |\mathbf{r}-\mathbf{P}|^2} \\ &=: \sum_p \rho_p(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

wieder in eine Hermite-Darstellung transformiert werden. In dieser Darstellung ergibt sich analog zu 4.22 ein kompakter Support für das Integral in 4.26. Das Matrix-Element wird nun durch Auswertung des Integrationsbaums auf diesem Support berechnet. Es wird erhofft, daß der Integrationsfehler aufgrund der starken Variation der Dichte und der Form der Austausch- und Korrelationsfunktionale in der Matrix von derselben Größenordnung ist wie der Fehler in der Dichte [Cha00].

4.2.1 Implementierung

Zu Beginn der Berechnung der Austausch- und Korrelationsenergie wird in jedem Schritt der Selbstkonsistenziteration ein kd-Baum mit den Dichte-Elementen aufgebaut. Dabei werden nur die $\mathcal{O}(M)$ Elemente eingefügt, die nach 4.22 für die Dichte wesentlich sind.⁸

Im nächsten Schritt wird der Baum von unten nach oben durchlaufen und eine die eingeschlossene Dichte umgebende *BBox* berechnet und in den Knoten gespeichert. Damit kann bei Punkt- und Volumenauswertungen an jedem Knoten entschieden werden, ob ein Teilbaum aus der Berechnung ausgelassen werden kann. Bei nicht entarteter Verteilung und nach unten beschränkten Gauß-Exponenten ermöglicht dies Punktauswertungen mit einem Aufwand von $\mathcal{O}(\log(M))$.

Nun wird der Integrationsbaum von oben nach unten aufgebaut. Dazu wird auf dem betrachteten Teilvolumen die Dichte sowohl numerisch nach einer kartesischen Gauß-Integrationsformel⁹ als auch analytisch integriert.¹⁰ Falls nicht verfeinert wird, so werden die Energie und die Gradienten von Energie und Dichte auf den Gitterpunkten berechnet und in den Knoten des Integrationsbaums gespeichert. Bei Verfeinerung wird das Integrationsgebiet rekursiv mit Hilfe von Bisektion solange aufgeteilt, bis die Teilintegrale für die Gesamtdichte genügend genau berechnet sind.

Verfeinerung

Bezeichne mit I_k das exakte k -te Teilintegral,

$$(4.28) \quad I = \sum_k I_k,$$

und mit I'_k den Wert der numerischen Integrationsformel auf dem Teilgebiet. Bei der Verfeinerung der Integrationsformel ergibt sich aufgrund der Variation der Integranden in Kernnähe beim lokalen relativen Kriterium

$$(4.29) \quad \frac{|I_k - I'_k|}{I_k} < \epsilon$$

das Problem, daß das Verfahren nicht abbricht. Daher wird ein zusätzliches Kriterium benötigt, das zu kleine Integranden in Kernnähe unter Beschränkung des Fehlers ausschließt. Zusätzlich zu Kriterium 4.29 wird nicht verfeinert, falls das exakte Teilintegral I_k ausreichend klein ist:

$$(4.30) \quad \frac{I_k}{I} < \epsilon',$$

Abbildung 4.3 zeigt einen Schnitt durch ein typisches entstehendes Integrationsgitter.

Der implementierte Algorithmus teilt das Teilgebiet jeweils senkrecht zu den längsten vorhandenen Achsen des Teilvolumens.¹¹

⁸Bei Speicherung einer vollen Dichtematrix P ergibt sich ein M^2 -Aufwand mit kleiner Konstante.

⁹In dieser Arbeit wurde eine 14-Punkt- C_3 -Formel vom Grad 5 von Hammer-Stroud [Str71, p. 263] verwendet.

¹⁰Die Integrale über die Gauß-Hermite-Funktionen lassen sich nach den Rekursionen aus Abschnitt 3.1.1 mit Hilfe der Fehlerfunktion darstellen.

¹¹Hier könnte ein verbesserter Algorithmus Informationen über die Ableitung des Integranden verwenden.

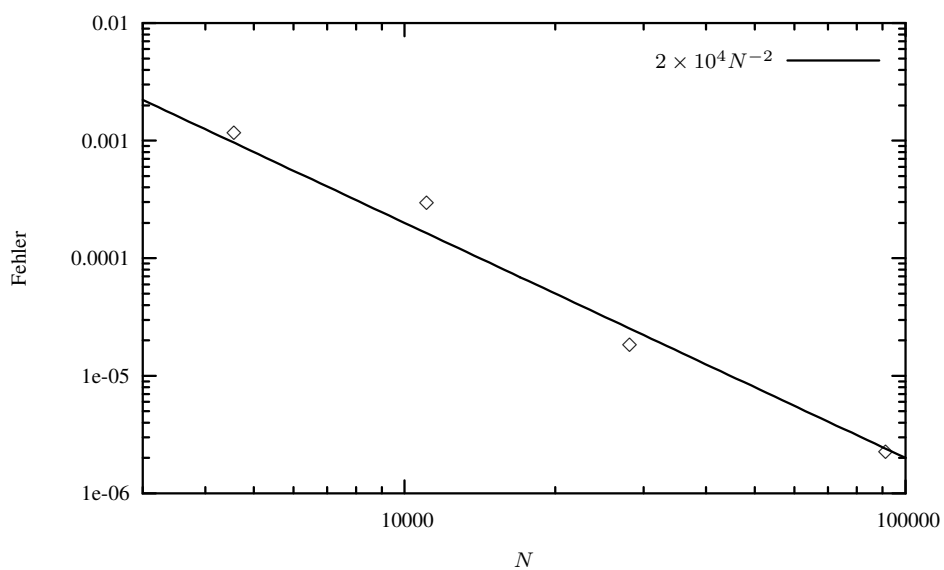


Abbildung 4.3: Konvergenz der adaptiven Integration bei NH_3 , relativer Fehler ϵ_ρ in der Gesamtdichte bei N Integrationspunkten.

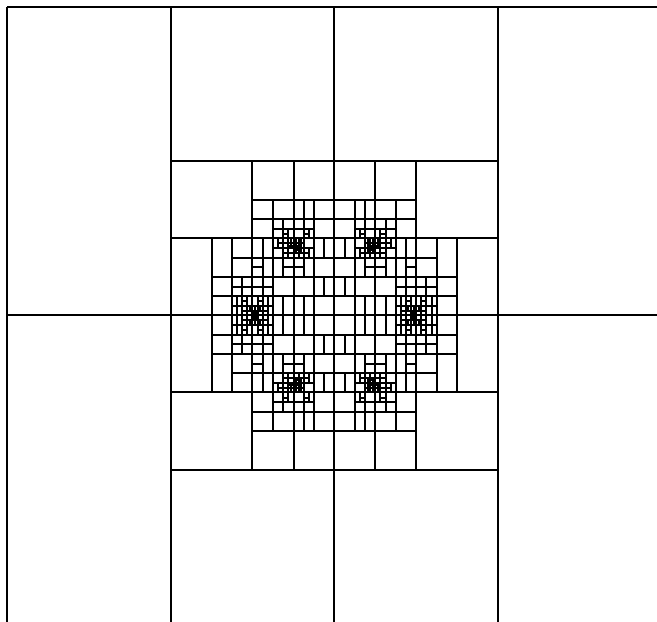


Abbildung 4.4: Integrationsgitter der Elektronendichte von Benzol, Schnitt in der Symmetrieebene, Genauigkeit $\epsilon = 10^{-5}$.

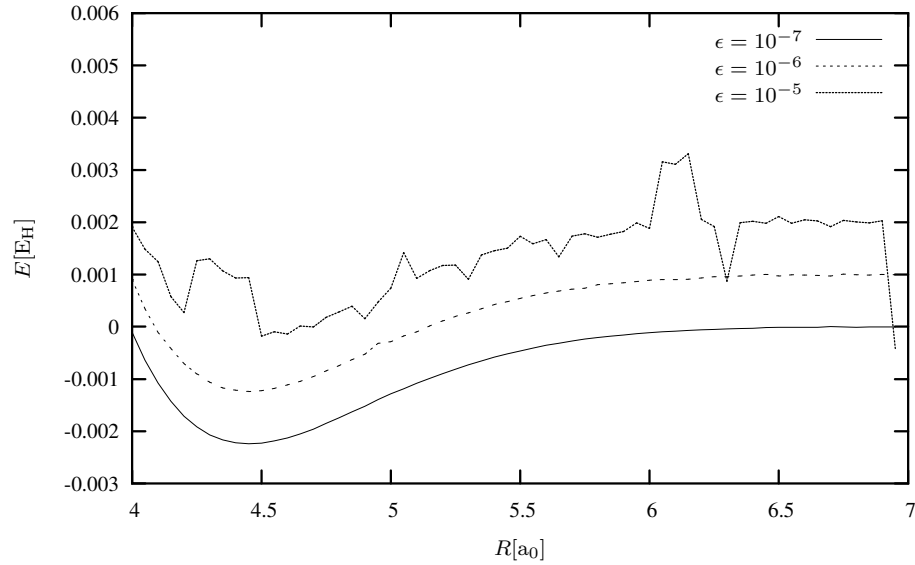


Abbildung 4.5: Potentialkurve von Ne_2 bei einer SVWN/6-31G**-Berechnung bei unterschiedlich genauer numerischen Integration. Die Graphen wurden der Übersichtlichkeit halber gegenüber der Rechnung mit $\epsilon = 10^{-7}$ um je 1 mHartree weiter nach oben versetzt.

Konvergenz der Integration

Zur Illustration der Auswirkung des Integrationsfehlers auf den Fehler in der Kohn-Sham-Gesamtenergie des konvergierten Verfahrens wird das Potential einer nichtkovalenten Ne_2 -Bindung in Abbildung 4.5 bei unterschiedlichen Genauigkeiten dargestellt. Dieses Beispiel demonstriert, daß der durch das adaptive Gitter entstehende Fehler systematisch verbessert wird. Die Potentialkurve zeigt allerdings auch, daß Slater-Austausch- und VWN-Korrelationsfunktional das empirisch ermittelte Potentialminimum bei $5.84 a_0$ nicht reproduzieren können. Es existieren Ansätze für verbesserte Funktionale ohne empirische Parameter [AB99].

In Tabelle 4.4 werden die Energien und Zeiten für den Aufbau der Austausch- und Korrelationsmatrix bei vorgegebenen Genauigkeiten am Beispiel mehrerer Cluster aus Wasser-Molekülen dargestellt. Erkennbar ist, daß der relative Fehler in der Elektronendichte und die Fehler in Austausch- und Korrelationsenergie jeweils vergleichbar sind. Der resultierende Fehler in der Austausch- und Korrelationsmatrix spiegelt sich in einem Fehler in der Gesamtenergie des Grundzustands wider.

Die Tabelle zeigt eine annähernd lineare Abhängigkeit des Aufwands von der Systemgröße in Bezug auf die vorgegebene Genauigkeit ϵ . Sie zeigt allerdings auch ein Wachstum des Fehlers in der Dichte mit der Systemgröße, die von der Unzulänglichkeit des verwendeten Verfeinerungskriteriums herrührt. In [Cha00] wird statt des hier verwendeten Kriteriums ein absolutes Kriterium

$$(4.31) \quad |I_k - I'_k| < \tilde{\epsilon}$$

verwendet, welches allerdings ebenfalls zu einem Anstieg des Fehlers in der Gesamtdichte führt. Abhilfe ließe sich etwa durch Verwendung eines globalen Fehlerschätzers

$N_{\text{H}_2\text{O}}$	l	$\langle N_{pts} \rangle$	ϵ_ρ	E_X [Hartree]	E_C [Hartree]	E_{ges} [Hartree]	t_{XC} [sec]
10	4	5414	1.005e-05	-81.2024609	-6.6709709	-754.3313905	49.781
10	5	18500	4.639e-07	-81.2053123	-6.6711090	-754.3335571	219.959
10	6	66000	2.326e-07	-81.2054911	-6.6711103	-754.3338513	943.833
10	7	243637	2.500e-08	-81.2054792	-6.6711106	-754.3338507	3982.754
20	4	4690	2.259e-05	-162.3539730	-13.3387711	-1508.6927271	108.221
20	5	17060	3.909e-06	-162.3573933	-13.3390243	-1508.6968698	485.360
20	6	60900	5.343e-07	-162.3575132	-13.3390494	-1508.6969846	2160.067
20	7	218255	5.036e-08	-162.3575246	-13.3390515	-1508.6970036	9151.552
30	4	4440	6.642e-05	-243.5253077	-20.0073760	-2263.1094976	172.496
30	5	16480	8.287e-06	-243.5216149	-20.0078663	-2263.1123485	816.419
30	6	58727	6.602e-07	-243.5210280	-20.0079023	-2263.1120669	3705.030
30	7	208920	7.680e-08	-243.5212175	-20.0079080	-2263.1122318	15922.785
40	4	4215	7.749e-05	-324.6589994	-26.6743614	-3017.5389945	227.823
40	5	15917	1.101e-05	-324.6623270	-26.6751734	-3017.5466749	573.380
40	6	57532	1.002e-06	-324.6630987	-26.6752844	-3017.5476076	5421.078
60	4	3909	1.099e-04	-486.9573016	-40.0128086	-4526.5357472	371.461
60	5	15188	9.295e-06	-486.9770190	-40.0153735	-4526.5606614	2136.320
60	6	54762	1.131e-06	-486.9775143	-40.0155457	-4526.5618727	8837.507

l	t_{XC} [sec] $\mathcal{O}(M)$
4	1.115
5	1.126
6	1.258
7	1.254

Tabelle 4.4: Skalierung der numerischen Integration. Angegeben sind die Zahl der Wassermoleküle $N_{\text{H}_2\text{O}}$, die vorgegebene Genauigkeit $\epsilon = 10^{-l}$, die Zahl $\langle N_{pts} \rangle$ der Integrationspunkte pro Atom, der relative Fehler ϵ_ρ in der Dichte sowie die Austausch-, Korrelations- und die Gesamtenergien der konvergierten Systeme und die Zeit für einen Aufbau der Matrix.

Die unteren Tabellen listen die Skalierungen von t_{XC} in Abhängigkeit von der Problemgröße und von der geforderten Genauigkeit auf.

oder einer geeigneten Transformation in Kernnähe schaffen. Schließlich könnten Pseudopotentiale die Singularitäten in Kernnähe vermindern. Im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch keine zufriedenstellende Lösung gefunden werden.

Die relativ geringe Konvergenzrate der verwendeten Integrationsformel ließe sich durch Verwendung einer lokal adaptiven Integrationsformel oder die Anwendung der Dünngitterformel auf Teilgebieten, auf denen die Integranden glatt sind, verbessern.

Kapitel 5

Weitere Aspekte der Implementierung

5.1 Eielektronenanteil

Die Integrale der kinetischen Energie, der potentiellen Energie sowie der Massenmatrix lassen sich ebenfalls mit der McMurchie-Davidson-Rekursion darstellen, daher seien hier nur die Ergebnisse wiedergegeben [Kel99]:

Zunächst werden analog zu Abschnitt 3.1.1 nur Gauß-Funktionen ohne Polynom betrachtet. Für $\phi_a(\mathbf{r}) = e^{-\zeta_a|\mathbf{r}-\mathbf{A}|^2}$ und $\phi_b(\mathbf{r}) = e^{-\zeta_b|\mathbf{r}-\mathbf{B}|^2}$ berechnet sich das Skalarprodukt zu

$$(5.1) \quad \langle \phi_a, \phi_b \rangle = \int \phi_a(\mathbf{r}) \phi_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \left(\frac{\pi}{\zeta_p} \right)^{3/2} e^{-\xi_p |\mathbf{A}-\mathbf{B}|^2},$$

die kinetische Energie zu

$$(5.2) \quad \begin{aligned} \langle \phi_a, \hat{\mathbf{T}} \phi_b \rangle &= - \int \phi_a(\mathbf{r}) \frac{1}{2} \nabla^2 \phi_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \xi_p (3 - 2\xi_p |\mathbf{A} - \mathbf{B}|^2) \left(\frac{\pi}{\zeta_p} \right)^{3/2} e^{-\xi_p |\mathbf{A}-\mathbf{B}|^2}, \end{aligned}$$

sowie die potentielle Energie, die von einer Kernladung Z_α im Punkt $\mathbf{R}_\alpha$ induziert wird, zu

$$(5.3) \quad \begin{aligned} \langle \phi_a, \hat{\mathbf{V}}_\alpha \phi_b \rangle &= \int \phi_a(\mathbf{r}) \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} \phi_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \frac{2\pi}{\zeta_p} Z_\alpha F_0 [\zeta_p |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{P}|^2] e^{-\xi_p |\mathbf{A}-\mathbf{B}|^2}, \end{aligned}$$

wobei $\zeta_p = \zeta_a + \zeta_b$, $\xi_p = \frac{\zeta_a \zeta_b}{\zeta_a + \zeta_b}$, $\mathbf{P} = \frac{1}{\zeta_p} (\zeta_a \mathbf{A} + \zeta_b \mathbf{B})$ und F_0 die reduzierte unvollständige Gammafunktion aus Gleichung 3.10 ist.

Für allgemeine Gauß-Funktionen bietet sich wiederum die Darstellung in Hermite-Gauß-Funktionen in Verbindung mit der McMurchie-Davidson-Rekursion aus Gleichung

chung 3.7 an:

$$(5.4) \quad \langle \phi_a, \hat{\mathbf{W}} \phi_b \rangle = e^{-\xi_p |\mathbf{A}-\mathbf{B}|^2} \sum_{LMN} d_L^{l,l'} e_M^{m,m'} f_N^{n,n'} \underbrace{\int \hat{\mathbf{W}}(\mathbf{r}) \Lambda_{LMN}^p(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{[LMN|\hat{\mathbf{W}}]}$$

mit $\hat{\mathbf{W}}$ als Platzhalter für die bei dem Skalarprodukt und der potentiellen Energie auftretenden Operatoren $\mathbf{1}$ und $\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|}$.

Für die Anwendung der Operatoren auf die Hermite-Gauß-Darstellung folgt aus den in Abschnitt 3.1.1 hergeleiteten Eigenschaften für das Skalarprodukt die Gleichung

$$(5.5) \quad [LMN|\mathbf{1}] = \delta_{L,0} \delta_{M,0} \delta_{N,0} \left(\frac{\pi}{\zeta_p} \right)^{3/2},$$

für die kinetische Energie ergibt sich nach längerer Rechnung [MD78]

$$(5.6) \quad \langle \phi_a, -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_b \rangle = e^{-\xi_p |\mathbf{A}-\mathbf{B}|^2} \frac{1}{2} (t_k^x + t_k^y + t_k^z) \left(\frac{\pi}{\zeta_p} \right)^{3/2},$$

und für das Kernpotential

$$(5.7) \quad \left[LMN \left| \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha|} \right. \right] = \frac{2\pi}{\zeta_p} Z_\alpha R_{LMN},$$

wobei

$$t_k^x := \left[l' d_L^{l-1,l'-1} - 2l \zeta_b d_L^{l-1,l'+1} - 2l' \zeta_a d_L^{l+1,l'-1} + 4\zeta_a \zeta_b d_L^{l+1,l'+1} \right] e_M^{m,m'} f_N^{n,n'},$$

t_k^y und t_k^z analog definiert sind, und die R_{LMN} den Hilfsfunktionen aus 3.12 entsprechen.

Formal bedarf die Aufstellung der Metrik und der Matrix des kinetischen Anteils der Fock-Matrix somit M^2 Operationen, die Matrix des potentiellen Anteils KM^2 . Mit zu Abschnitt 3.1.1 analogen Argumenten läßt sich der Exponentialfaktor $\exp -\xi_p |\mathbf{A}-\mathbf{B}|^2$ zur Kompression der Matrizen ausnutzen, es verbleiben $\mathcal{O}(M)$ notwendige Terme für die Metrik und den kinetischen Anteil. Das Kernpotential läßt sich mit der Kompression in $\mathcal{O}(KM)$ Operationen berechnen.

Weiterhin werden für die Auswertung des Potentials der Kerne untereinander,

$$(5.8) \quad E_{KK} = \sum_{\substack{\alpha, \beta=1 \\ \alpha < \beta}}^K \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|},$$

K^2 Operationen benötigt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit spielt der Aufwand für die Kern-Kern-Wechselwirkung und Kern-Elektronen-Wechselwirkung eine untergeordnete Rolle gegenüber den elektronischen Termen. Bei Erreichen der Asymptotik besteht allerdings die Möglichkeit, die quadratische Skalierung dieser Terme zu umgehen, indem die Kerne als Grenzwerte von Hermite-Gauß-Funktionen zur Grenzwertbildung $\zeta_\alpha \rightarrow \infty$ in ein Multipol-Verfahren für die elektronischen Ansatzfunktionen integriert werden.¹

¹Dieses Vorgehen hat aufgrund der Abschirmung der Potentiale von Kernen und Elektronen Auswirkungen auf die Abschätzungen der Fehler des Multipol-Verfahrens.

5.2 Eigenwertlösung

Nach Aufstellung der Fockmatrix ergeben sich die Eigenfunktionen als Lösungen des verallgemeinerten Eigenwertproblems

$$(5.9) \quad FC = SCE.$$

Dabei sind F und S symmetrische Matrizen, S ist positiv definit, und die Eigenvektoren zu den besetzten Zuständen bilden die Spalten der Matrix C .

Aus den Eigenvektoren C_i der besetzten Zustände berechnet sich im spinunabhängigen Fall durch

$$(5.10) \quad P = 2CC^t$$

die neue Dichtematrix. Für den Grundzustand des Systems sind dabei die Eigenvektoren zu den $N_{el}/2$ niedrigsten Eigenwerten notwendig. Die übliche Vorgehensweise bei der Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen ist die Reduktion auf ein gewöhnliches Gleichungssystem, Lösung dieses Systems mit dem QL-Verfahren und Berechnung der neuen Dichtematrix durch Gleichung 5.10.

5.2.1 Cholesky-Reduktion

Betrachte das verallgemeinerte Eigenwertproblem

$$(5.11) \quad Ax = \lambda Sx$$

für eine symmetrische Steifigkeitsmatrix A und eine symmetrische, positiv definite Massenmatrix S . Dann ist 5.11 äquivalent zu dem gewöhnlichen Eigenwertproblem

$$(5.12) \quad S^{-1}Ax = \lambda x.$$

Weiterhin existiert für S die *Cholesky-Zerlegung*

$$(5.13) \quad S = LL^T$$

in ein Produkt aus einer unteren Dreiecksmatrix L und ihrer Transponierten. Die Matrix $L^{-1}A(L^{-1})^T$ ist ähnlich zu $S^{-1}A$, besitzt also dieselbe Eigenwertzerlegung:

$$\begin{aligned} L^{-1}A(L^{-1})^T &= L^T(L^T)^{-1}L^{-1}A(L^{-1})^T \\ &= L^T(S^{-1}A)(L^T)^{-1}. \end{aligned}$$

Daher können die Eigenwerte von A durch Lösung des gewöhnlichen Eigenwertproblems

$$(5.14) \quad L^{-1}A(L^T)^{-1}y = \lambda y$$

gewonnen werden. Die Eigenvektoren der ursprünglichen Gleichung 5.11 ergeben sich schließlich durch Lösung von

$$(5.15) \quad x = (L^T)^{-1}y.$$

Symmetrische Orthogonalisierung

Neben der Cholesky-Zerlegung existieren weitere Verfahren, um verallgemeinerte Eigenwertprobleme auf gewöhnliche zurückzuführen, etwa die *symmetrische Orthogonalisierung* nach Löwdin, bei der der *inverse Faktor*, die Transformationsmatrix Z mit $Z^t S Z = \mathbf{1}$, durch

$$(5.16) \quad Z := S^{-1/2}$$

gegeben wird.

5.2.2 Householder-Verfahren

Das *Householder-Verfahren* kann dazu verwendet werden, eine symmetrische Matrix durch Konjugation mit Rang-1-Matrizen auf Tridiagonalgestalt zu bringen. Die *Householder-Reflexionen* haben die Form

$$(5.17) \quad Q = \mathbf{1} - 2 \frac{v v^t}{v^t v}$$

mit $v \in \mathbb{R}^n$, $Q \in SO(n)$. Q ist selbstinvers. Die Transformation auf Tridiagonalgestalt durch Elimination der $n - m + 1$ -ten Zeile von $A = A_m$ im m -ten Schritt wird in Algorithmus 2 angegeben [Sto94, Kel99]. Insgesamt ergibt sich eine orthogonale Transformation Q auf Triagonalgestalt A_T :

$$(5.18) \quad Q = P_1 \circ \dots \circ P_{n-1}, \quad A_T = Q^t A Q.$$

Algorithmus 2 Householder-Verfahren zur Transformation auf Tridiagonalgestalt

```

for all  $m = 1, \dots, n - 2$  do
   $i \leftarrow n - m + 1$ 
   $\sigma \leftarrow \sum_{j=1}^{i-1} a_{i,j}^2$ 
   $u \leftarrow (a_{i,1}, \dots, a_{i,i-2}, a_{i,i-1} \pm \sqrt{\sigma}, 0, \dots, 0)$ 
  {Das Vorzeichen von  $\sqrt{\sigma}$  wird dem von  $a_{i,i-1}$  angepaßt.}
   $H \leftarrow \frac{1}{2} |u|^2$ 
   $p \leftarrow \frac{A u}{H}$ 
   $K \leftarrow \frac{u^t p}{2H}$ 
   $q \leftarrow p - K u$ 
   $A \leftarrow P A P = A - q \cdot u^t - u \cdot q^t$ 
end for

```

5.2.3 QL-Verfahren

Zur Berechnung der Eigenwerte und -vektoren einer Tridiagonalmatrix läßt sich das *QL-Verfahren mit implizitem Shift* verwenden [Sto94, Kel99]. Es wird eine kurze Zusammenfassung des Verfahrens, mit dem alle Eigenwerte und -vektoren einer Tridiagonalmatrix berechnet werden können, angegeben.

Zur reellen Matrix A existiert eine Zerlegung

$$(5.19) \quad A = Q L$$

mit Q orthogonal, L untere Dreiecksmatrix.² Dann ist

$$(5.20) \quad A' := LQ = Q^t A Q$$

ähnlich zu A . Householder- oder Givensrotationen können nun verwendet werden, um unter Beibehaltung vorhandener Symmetrie und Tridiagonalität von A die Nebendiagonalelemente zu eliminieren. Bei Bildung der Folge

$$(5.21) \quad A_s = Q_s L_s, \quad A_{s+1} = L_s Q_s,$$

konvergieren die Nebendiagonalelemente zu eindimensionalen Eigenräumen wie

$$(5.22) \quad a_{ij}^{(s)} \sim \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_j} \right)^s$$

zu Null, zu p -fach entarteten Eigenwerten $|\lambda_i|$ ergeben sich untere Dreiecksmatrizen bis auf einen $p \times p$ -Diagonalblock mit Einträgen λ_i , die separat diagonalisiert werden können. Ein Shift

$$(5.23) \quad A_s - k_s \mathbf{1} = Q_s L_s$$

beschleunigt die Konvergenz der Einträge auf

$$(5.24) \quad \frac{\lambda_i - k_s}{\lambda_j - k_s},$$

was somit kubische bzw. im entarteten Fall quadratische Konvergenz ergibt, falls k_s gleich dem Eigenwert der führenden 2×2 -Untermatrix gesetzt wird, der näher an a_{11} liegt.

Weniger Genauigkeitsverlust bei großem k_s ergibt sich jedoch mit einem impliziten Shift. Die Tatsache, daß bei einer Zerlegung

$$(5.25) \quad B = Q^t A Q,$$

wobei Q orthogonal und B tridiagonal mit positiven nicht-Diagonaleinträgen ist, Q und B vollständig durch die letzte Zeile von Q^t bestimmt sind, ermöglicht den folgenden Algorithmus: Der Eintrag $\tilde{a}_{n-1,n}$ von $A_s - k_s \mathbf{1}$ wird mit der Jacobi-Rotation $P_{n-1}^{(s)}$ eliminiert, eine Reihe von Givens-Rotationen $\bar{P}_l^{(s)}$, $1 \leq l \leq n-2$, stellt dann die Tridiagonalform wieder her, so daß sich für einen Iterationsschritt

$$(5.26) \quad \bar{Q}_s^t = \bar{P}_1^{(s)} \cdot \dots \cdot \bar{P}_{n-2}^{(s)} \cdot P_{n-1}^{(s)}$$

ergibt, mithin pro Iterationsschritt etwa $20n$ Operationen.

Der Aufwand der Eigenwertlösung mit Hilfe des Householder-Verfahrens und des anschließenden QL-Verfahrens beträgt etwa $30n^2$ Operationen für die Eigenwerte und etwa $3n^3$ Operationen für die Eigenvektoren.

²Das Verfahren funktioniert analog mit einer oberen Dreiecksmatrix R und der Zerlegung $A = QR$, es wird dann auch *QR-Verfahren* genannt. Obige Zerlegung erzeugt einen geringeren numerischen Fehler und bleibt konsistent mit dem restlichen Programm.

5.3 Selbstkonsistente Lösung

Die Lösung der Dichtefunktionalmethode ergibt sich aus der Selbstkonsistenz der Gleichung

$$(5.27) \quad F[P^{n-1}]C^n = SC^n\epsilon$$

nach dem in Abschnitt 2.3 beschriebenen Verfahren. Im folgenden Abschnitt wird eine Verbesserung dieses Verfahrens erläutert.

5.3.1 Extrapolation mit DIIS

In der Nähe der Lösung des Selbstkonsistenz-Verfahrens läßt sich die Konvergenz durch lineare Extrapolation beschleunigen. Das *DIIS*-Verfahren (*Direct Inversion in the Iterative Subspace*) leitet sich aus der Tatsache her, daß bei einer Lösung von 5.27 Dichte- und Fockmatrix in der orthonormalen Orbitalbasis kommutieren [Pul82]:

$$(5.28) \quad F_o P_o = P_o F_o.$$

Daher läßt sich der Kommutator

$$(5.29) \quad [F_o, P_o] = F_o P_o - P_o F_o$$

als Maß für den Fehler bis zur Selbstkonsistenz verwenden. Weiterhin läßt sich damit die Kohn-Sham-Gleichung verallgemeinert als nichtlineares Minimierungsproblem

$$(5.30) \quad e_o := [F_o, P_o] \rightarrow \min$$

auffassen, wobei die Matrix e_o den Fehler im Kommutator beschreibt.

Wird nun der Fehler der Energie in erster Ordnung in der Nähe der Lösung als linear abhängig vom Fehler im Kommutator angenommen, so läßt sich dies für eine Extrapolation verwenden: Die letzten k Fockmatrizen werden so konvex linearkombiniert, daß der zugehörige Fehler in e_o minimiert wird. Damit ergeben sich für eine Extrapolation Koeffizienten c_i als Lösung des linearen Ausgleichsproblems

$$(5.31) \quad e_o = \sum_{j=1}^{k-1} [F_o, P_o] \rightarrow \min.$$

Für den nichtorthogonalen Fall wird die Basiswechsel-Matrix Z mit

$$(5.32) \quad Z^t S Z = \mathbf{1}, \quad P = Z^t P_o Z, \quad F_o = Z F Z^t$$

betrachtet. Dann ergibt sich für die Minimierung von $e := [F, P]$ der Ansatz³

$$(5.33) \quad F = \sum_{i=1}^k c_i F_i,$$

$$(5.34) \quad 1 = \sum_{i=1}^k c_i.$$

³Im allgemeinen Fall kann der Fehler durch Basiswechsel $e_o = Z^t e Z$ in einer orthonormalen Basis minimiert werden. Dieses Vorgehen erfordert die Lösung eines weiteren linearen Gleichungssystems mit der Dreiecksmatrix L^t auf der linken Seite, ermöglicht aber eine gleichmäßigere Dämpfung des Fehlers.

Extrapolation mit Hilfe der letzten k Fock-Matrizen F_i liefert das $(k+1) \times (k+1)$ -dimensionale lineare Gleichungssystem

$$(5.35) \quad \begin{pmatrix} 0 & -1 & -1 & \cdots \\ -1 & B_{11} & B_{12} & \cdots \\ -1 & B_{21} & \ddots & \\ \vdots & \vdots & & B_{kk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\lambda \\ c_1 \\ \vdots \\ c_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix},$$

wobei die e_i die Fehlermatrizen der k letzten Iterationsschritte darstellen, und $B_{ij} := \langle e_i, e_j \rangle$ mit einem geeigneten Skalarprodukt. Bei jeder Iteration sind k Matrix-Matrix-Multiplikationen zur Berechnung der neuen Einträge von B notwendig.

Implementierung

Die DIIS-Extrapolation benötigt zusätzlichen Speicher für bis zu $k_{\max}$ Fock- und Fehlermatrizen und Aufwand von 4 Matrix-Matrix-, $2k$ Matrix-Vektor-Multiplikationen und Lösung eines $(k+1) \times (k+1)$ -dimensionalen Gleichungssystems pro Iteration, daher ist ein Kompromiß erforderlich. Weiterhin führt die Extrapolation nur in der Nähe der Lösung zu einer Verbesserung. Falls der Startwert für DIIS zu weit vom Minimum der Energie entfernt ist, divergiert das Gesamtverfahren. Zudem ist es erforderlich, die Selbstkonsistenziteration bei zu schlechtem Startwert zu dämpfen.

In der vorliegenden Implementierung wird daher die DIIS-Extrapolation erst dann aktiviert, falls der maximale Eintrag der Fehlermatrix e eine vorgegebene Schwelle δ unterschreitet. Ab dann werden bis zu $k_{\max} \approx 6$ Fock-Matrizen und Fehlermatrizen gespeichert sowie konvexkombiniert. Wird die Kondition des Gleichungssystems 5.35 zu schlecht, so werden sukzessiv die ältesten Fock-Matrizen verworfen.

In Abschnitt 3.2 wird die Zahl der notwendigen Iterationsschritte einer mit DIIS-Extrapolation berechneten Selbstkonsistenziteration bei unterschiedlich großen Wasser-Clustern angegeben. Als Startwert für die in Tabelle 3.1 angegebene Rechnung wurde die Grundzustandsdichte eines einzelnen H_2O -Moleküls verwendet.

Es stellt sich weiterhin heraus, daß die Extrapolation stärker auf Fehler in der Fock-Matrix reagiert als die Selbstkonsistenziteration ohne Extrapolation.

DIIS-Extrapolation wurde nur für den spinunabhängigen Fall beschrieben und implementiert. Der Formalismus läßt sich jedoch auf den spinabhängigen Fall verallgemeinern.

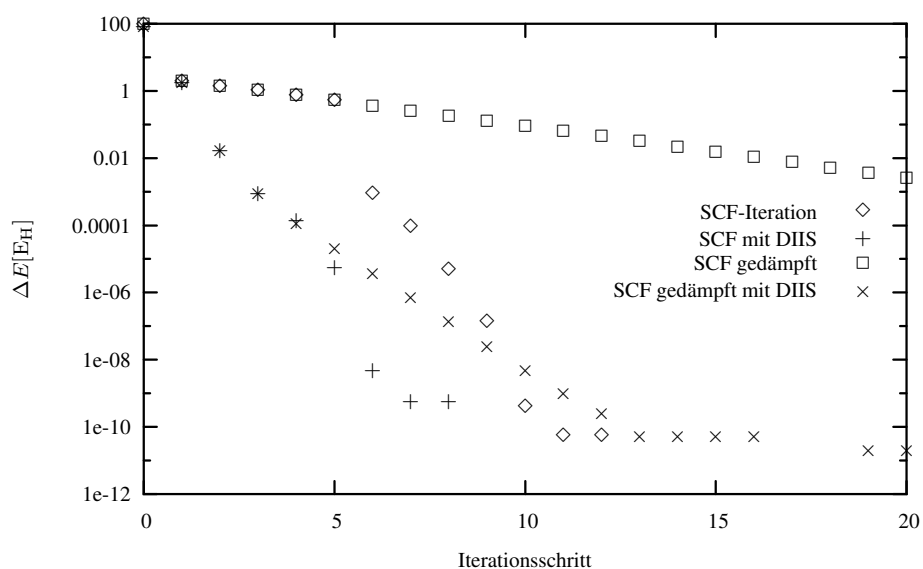


Abbildung 5.1: Konvergenz der Selbstkonsistenziteration mit und ohne DIIS-Extrapolation, absoluter Fehler in der Gesamtenergie von H_2O in Hartree gegenüber dem Grenzwert der Iteration bei einer RHF/STO-3G Rechnung. Die DIIS-Extrapolation wurde im zweiten und vierten Graphen nach dem fünften Iterationsschritt aktiviert.

Kapitel 6

Resultate

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Programm zur Lösung der diskretisierten Kohn-Sham-Gleichungen bzw. der Hartree-Fock-Gleichungen mit Gauß-Funktionen in der Programmiersprache C erstellt.¹ Diese werden jeweils mit Spin (unrestricted) oder ohne Spin (restricted) berechnet. Das Programm speichert die Dichte- und Fock-Matrizen voll² und berechnet im Rahmen der in Kapitel 3 beschriebenen direkten Selbstkonsistenzmethode die notwendigen Elektronenabstoßungsintegrale sowie die Austausch- und Korrelationsintegrale in jedem Iterationsschritt neu, resultierend in einem Speicheraufwand von $\mathcal{O}(M^2)$. Für die Cholesky-Zerlegung, die Eigenwertlösung und weitere Matrix-Matrix-Operationen wird das Lineare-Algebra-Paket LAPACK [ABB⁺99] verwendet.

Die Daten für die Gauß-Funktionen wurden von der *Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database* [EMS] bezogen, sie werden beim Start des Programms eingelesen. In Tabelle 6.1 werden die verwendeten Basissätze aufgelistet, wobei die Reihenfolge ungefähr eine steigende Genauigkeit widerspiegelt. Es ist möglich, weitere Basen zu verwenden.

Basissatz	Bemerkung
STO-3G	minimaler Basissatz
3-21G	doppelt so viele Ansatzfunktionen
4-31G	zusätzliche Funktionen für die Valenzelektronen, die zu einer Kontraktion zusammengefaßt werden
6-31G	
6-31G*	zusätzliche polarisierte Funktionen für schwere Atome
6-31G**	weitere diffuse Funktionen für Wasserstoff

Tabelle 6.1: Verwendete Basissätze

Für einen systematischen Vergleich von in der Chemie gebräuchlichen Basissätzen und das Bezeichnungsschema wird auf die vorhandene Literatur verwiesen [SO96, Kel99].

¹Dieses Programm baut auf einer mit vierter Ordnung in Speicher und Zeit skalierenden Referenzimplementierung des Hartree-Fock-Verfahrens einer früheren Arbeit auf [Kel99].

²Hinzu kommen noch die Speicherung der Fock- und Fehlermatrizen für die DIIS-Extrapolation, die Matrix der Cholesky-Zerlegung der Metrik sowie temporärer Speicher während der Eigenwertzerlegung. Die Speicherung der Hermite-Dichte-Darstellung und des Integrationsbaums skalieren wie $\mathcal{O}(M)$.

6.1 Validierung

Zunächst werden die Ergebnisse einiger Rechnungen zur Validierung des Verfahrens mit Literaturwerten verglichen. Die Implementierung der Austausch- und Korrelationsfunktionale wird in Tabelle 6.2 anhand einatomiger Beispiele mit denen aus [JGP93a] verglichen. Hierbei bezeichnen HF, S, B, VWN, LYP jeweils das Hartree-Fock-Verfahren, das Slater- und das Becke-Austauschfunktional sowie das Vosko-Wilk-Nusair- und das Lee-Yang-Parr-Korrelationsfunktional. Die Ergebnisse deuten auf eine korrekte Implementierung hin, verdeutlichen aber gleichzeitig im Hinblick auf die experimentellen Werte auch die Grenzen der Genauigkeit der Dichtefunktionale.

	H	Ref.	He	Ref.	Be	Ref.
HF	0.49823	0.4982	2.85516	2.8552	14.566944	14.5669
S-null	0.454027	0.4540	2.714687	2.7146	14.216384	14.2164
S-VWN	0.476044	0.4760	2.826812	2.8267	14.441959	14.4420
S-LYP	0.454027	0.4540	2.758193	2.7582	14.311935	14.3119
B-null	0.495446	0.4954	2.853997	2.8540	14.560661	14.5606
B-VWN	0.517764	0.5178	2.967069	2.9671	14.786524	14.7869
B-LYP	0.495446	0.4954	2.897800	2.8978	14.656515	14.6563
Expt.	0.5000		2.9037		14.6674	

Tabelle 6.2: Validierung der nach Anhang B.2 implementierten Austausch- und Korrelationsfunktionale. Der Literaturwert aus [JGP93a] wird jeweils rechts vom berechneten Wert angegeben. Die Bezeichnungen der Funktionale korrespondieren mit denen aus Anhang B.2, die letzte Zeile gibt die experimentellen bzw. exakten Werte an. Die Werte sind in Hartree und ohne Vorzeichen angegeben, verwendete Basis ist 6-31G*. Bei gerader Anzahl Elektronen wurde eine spinunabhängige Rechnung verwendet, ansonsten eine spinabhängige.

Zur Validierung einer größeren Rechnung dient ein Vergleich mit [SCHG96]. Dabei wurden 150 Wasser-Moleküle mit RHF/3-21G berechnet, Abbildung 6.1 zeigt eine Visualisierung der Elektronendichte des Grundzustands. Die Berechnung verwendet 3150 Gauß-Funktionen, die in der Basis zu 1950 kontrahierten Gauß-Funktionen zusammengefaßt werden, um 750 Elektronenpaare ohne Spin zu approximieren. Im Rahmen der jeweils verwendeten Genauigkeiten sind die Ergebnisse miteinander vereinbar.

	Energie [E_H]	ϵ_{rel}
eigene Rechnung	-11341.127343	10^{-7}
[SCHG96]	-11341.128101	10^{-9}

Tabelle 6.3: Validierung einer $(H_2O)_{150}$, RHF/3-21G-Rechnung.

Vergleich der Basissätze

Um einen Anhaltspunkt für den durch die endliche Basis entstehenden Fehler zu bekommen, wird ein Benzol-Molekül mit unterschiedlichen Basissätzen berechnet, die Ergebnisse sind in Tabelle 6.4, eine Visualisierung in Abbildung 6.2 dargestellt.

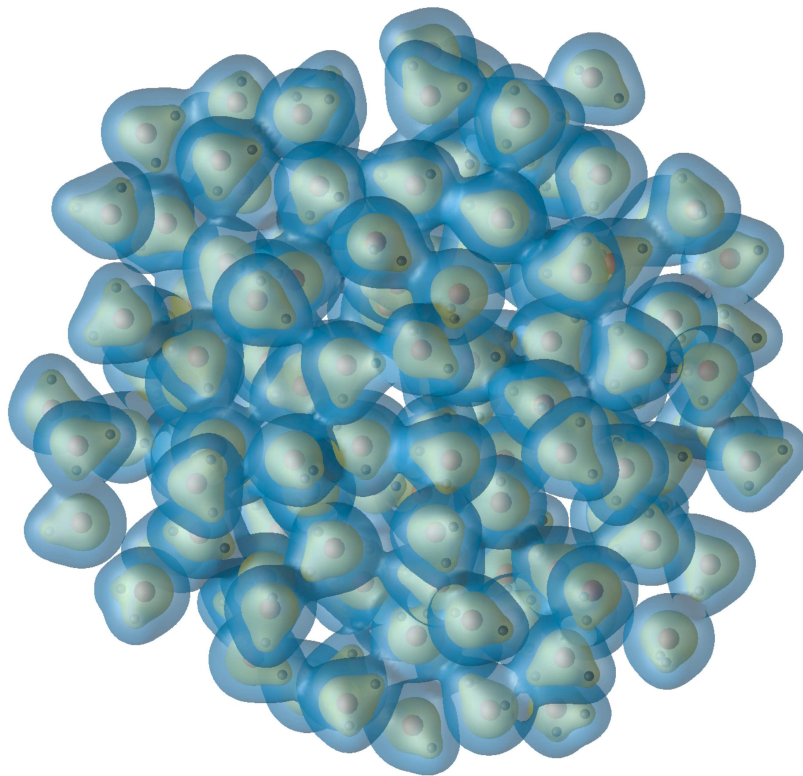


Abbildung 6.1: Cluster von 150 H_2O , berechnet mit RHF/3-21G. Die Abbildung zeigt zwei Isoflächen der Elektronendichte, die Sauerstoffatome sind rot, die Wasserstoffatome schwarz eingezeichnet.

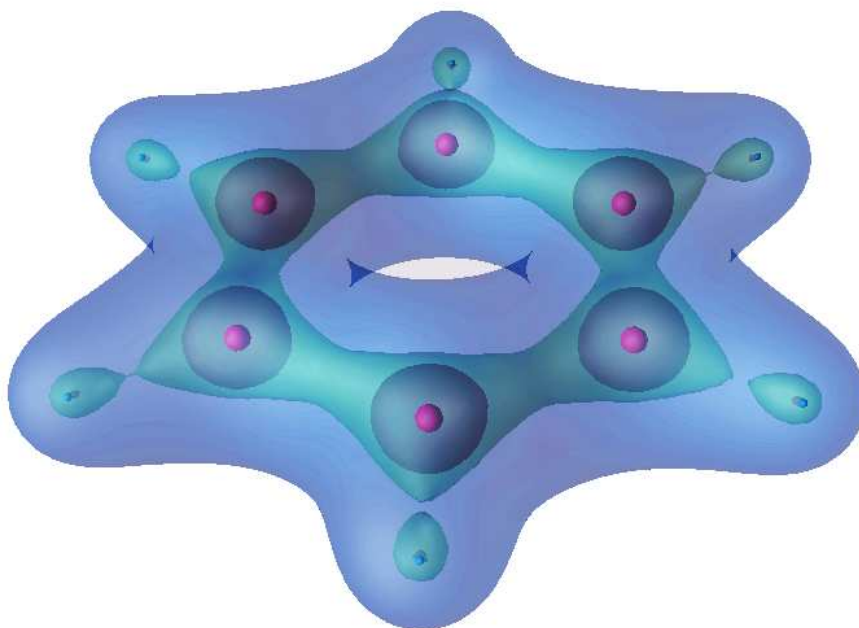


Abbildung 6.2: Elektronendichte eines Benzol-Rings. Dargestellt sind drei Isoflächen der Elektronendichte und die Position der Atomkerne aus einer Ansicht von etwa 60° gegenüber der Symmetrieachse.

Basis	STO-3G	3-21G	4-31G	6-31G	6-31G*	6-31G**
M	36	66	66	66	102	120
M_{prim}	108	108	144	156	192	210
E_{ges}	-227.259855	-228.829945	-229.794208	-230.035823	-230.089592	-230.097841
Iterationen	19	22	20	20	23	23
t_C [sec]	1.879	1.529	4.032	5.693	14.329	18.722
t_{XC} [sec]	71.821	64.125	102.078	114.096	197.237	218.168
t_{EV} [sec]	0.203	0.259	0.253	0.258	0.432	0.514
t_{DIIS} [sec]	0.015	0.015	0.012	0.011	0.031	0.043
t_V [sec]	0.082	0.049	0.123	0.178	0.260	0.292

Tabelle 6.4: Vergleich der Basissätze am Beispiel Benzol. In der Tabelle sind die Anzahl der kontrahierten Gauß-Funktionen M , die Anzahl der primitiven Gauß-Funktionen M_{prim} , die Grundzustandsenergie sowie die Zahl der Iterationen angegeben. Es folgen die Zeiten für den Aufbau der Coulomb-Matrix, Austausch- und Korrelationsmatrix, Eigenwertlösung, Extrapolation und die Einteilchen-Matrix.

6.2 Anwendung

In diesem Abschnitt werden die entwickelten Verfahren exemplarisch auf zwei Probleme aus der anorganischen Chemie angewandt.

6.2.1 C_6S_8

Das erste Beispiel stammt aus der Polymerforschung. C_6S_8 ist ein Nebenprodukt bei der Herstellung von Schwefelkohlenstoffpolymeren. Dieses Molekül konnte bislang in zwei energetisch unterschiedlichen Formen erhalten werden, einer planaren Form α - C_6S_8 und einer gewinkelten Form β - C_6S_8 .

α - C_6S_8 wurde 1993 von T. Rauchfuss und Mitarbeitern durch einen mehrstufigen chemischen Prozeß erhalten [DGR⁺93]. Es ist bislang nicht gelungen, die Herstellung zu replizieren, eine bei polymorphen Strukturen aufgrund der häufig komplizierten Herstellungsprozedur nicht unbekannte Erscheinung [DB95]. In der monoklinen Kristallstruktur, die die Raumgruppe $P2_1/c$ besitzt,³ sind zwei ähnliche Formen des Moleküls versetzt übereinander gestapelt. Als Beispiel wird der elektronische Grundzustand zu einem dieser Moleküle mit der Dichtefunktionalmethode berechnet.

β - C_6S_8 läßt sich in kristalliner Form herstellen [Bec02], die Einheitszelle ist tetragonal mit der Raumgruppe $P42_1c$. Aus β - $C_3S_5H_2$, welches dargestellt wird aus $CS_2 + Na$, werden durch Hitzeeinwirkung das C_6S_8 sowie H_2S und C_6S_8 -schwarz hergestellt. C_6S_8 -schwarz, Nebenprodukt dieser Synthese, ist ein polymorpher Schwefelkohlenstoff. Da sich β - C_6S_8 in kristalliner Form darstellen und untersuchen läßt, wird versucht, aus dessen Aufbau und Eigenschaften Rückschlüsse auf Aufbau und Eigenschaften des Polymers schließen zu können.

Die numerische Simulation kann helfen, die Energie der Konfigurationen theoretisch anzunähern. In diesem Experiment soll beispielhaft zunächst bei je einem Molekül der beiden Formen der Grundzustand der Elektronendichte berechnet werden. In vergleichbaren Berechnungen hat sich herausgestellt, daß die Energien der beiden Systeme umso mehr gleichen, je genauer die Rechnung vorgenommen wird [Bec02]. Dazu wird aus der Kristallstruktur beider Konfigurationen je ein Molekül entnommen und der Grundzustand mit der SVWN/6-31G*-Methode berechnet.

Leider konnte die Simulation nicht rechtzeitig fertiggestellt werden, so daß sich keine endgültigen Grundzustandsenergien angeben lassen. In den Abbildungen 6.3 und 6.4 sind die Moleküle mit einer an den Grundzustand angenäherten Elektronendichte visualisiert.

Die für dieses Beispiel vorgenommene Rechnung kann lediglich einen Anhaltspunkt für weitere Rechnungen mit mehreren in der kristallinen Struktur angeordneten Molekülen geben. Hierzu wäre eine Rechnung mit periodischen Randbedingungen in Form der Einheitszelle des Kristalls vorteilhaft.

6.2.2 Bistriazeno-Benzol

Gold-Komplexe sind seit langem Gegenstand theoretischer chemischer Forschung [DLW⁺90, Pyy97]. Bei den Verbindungen spielen relativistische Effekte eine wichtige Rolle, weshalb eine direkte Betrachtung mit dem entwickelten Programm ohne Weiteres nicht möglich ist [SDS⁺89].

³Hermann-Mauguin-Bezeichnungen der Raumgruppen, vgl. [HKK95, Wel84].

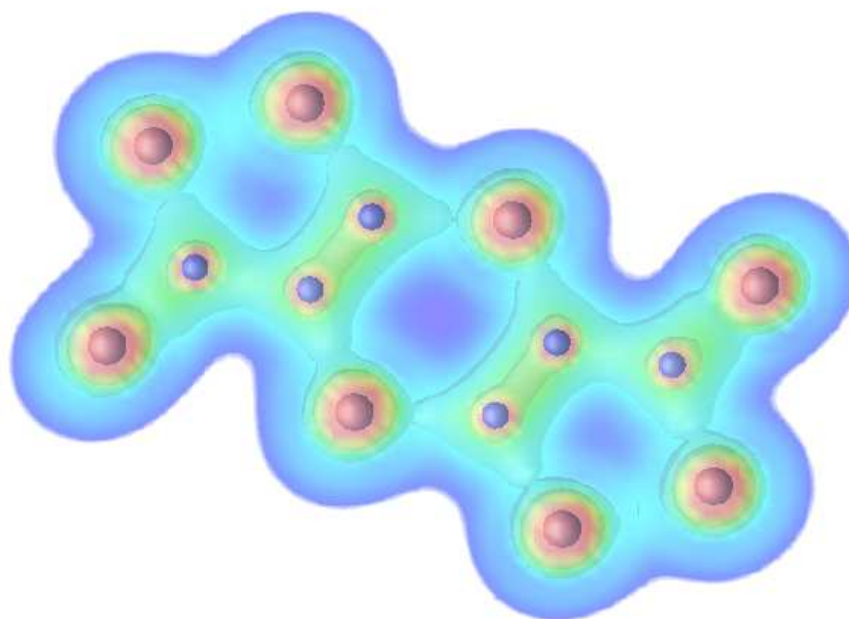


Abbildung 6.3: Aufsicht des planaren α -C₆S₈-Moleküls. Dargestellt ist die farbkodierte Dichteverteilung innerhalb der Molekülebene sowie zwei transparente Isoflächen der Elektronendichte, blaue Kohlenstoff- und rote Schwefelatome.

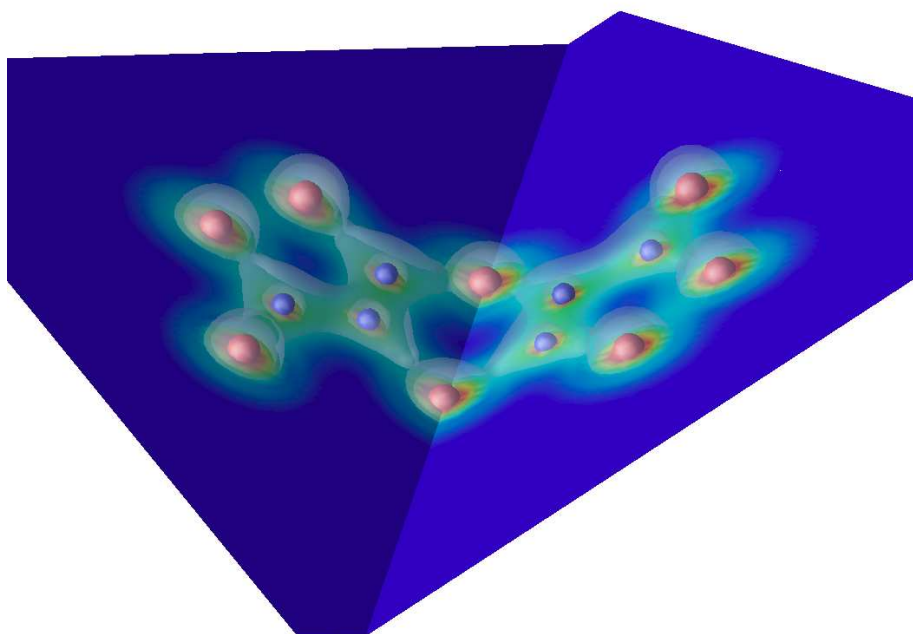


Abbildung 6.4: Zwei Schnittflächen durch das gewinkelte β -C₆S₈ und zwei Isoflächen.

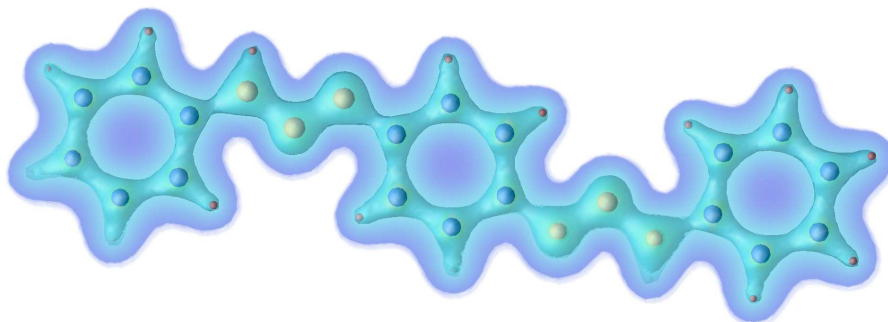


Abbildung 6.5: 1,4-Bis(phenyltriazeno)benzol. Dargestellt ist eine Isofläche der Elektronendichte sowie die Schnittfläche mit der Symmetrieebene des Moleküls. Die Kohlenstoffkerne sind blau, die Stickstoffkerne gelb und die Wasserstoffe rot eingefärbt.

In diesem Beispiel werden daher nicht Gold-Verbindungen selbst betrachtet, sondern die in solchen Komplexen auftretenden N_3 -Benzol-Grundbausteine. Das in Abbildung 6.5 gezeigte 1,4-Bis(phenyltriazeno)benzol (Summenformel 1,4-Ph- N_3 H-Ph- N_3 H-Ph) läßt sich in kristalliner Form in orthorhombischer Einheitszelle mit Raumgruppe *Pbca* als planares Molekül darstellen. Diese Gruppe findet sich als Teil der Komplexe in kristallinem Au_2 -1,4-Bis(triazen) (Summenformel $\{AuPPh_3\}_2$ -1,4-Ph- N_3 -Ph- N_3 -Ph, triklines Kristall mit Raumgruppe $P\bar{1}$) in zwei unterschiedlich stark gedrehten Formen. Möglicherweise lassen sich nun aus der Energie der verdrehten Bis(phenyltriazeno)benzol-Struktur gegenüber der planaren Form Informationen über die Bindungsverhältnisse im ursprünglichen Molekül ableiten.

Für die Berechnung werden nun die Bindungen zum Gold-Triphenylphosphan durch Wasserstoffe ersetzt,⁴ und die resultierenden Moleküle mit der Dichtefunktionalmethode berechnet.

Interessanterweise ist es bislang nicht gelungen, das Isomer 1,2-Bis(phenyltriazeno)benzol in kristalliner Form herzustellen. Der Vollständigkeit halber wird auch eine solche Form, die Teil des Gold-Gold-Komplexes $\{AuPPh_3\}_2$ -1,2-Ph- N_3 -Ph- N_3 -Ph ist, berechnet. Das Kristallsystem des Gold-Komplexes ist monoklin mit Raumgruppe $P2_1/c$.

Konfiguration	E_g [Hartree]
Abb. 6.5	-1015.942940
Abb. 6.6 oben	-1015.702504
Abb. 6.6 unten	-1015.768681
Abb. 6.7	-1015.706194

Tabelle 6.5: Grundzustandsenergien der Bis(phenyltriazeno)benzol-Konfigurationen, berechnet mit SVWN/6-31G*.

⁴Diese Ersetzung fand mit Hilfe des Chemie-Software-Pakets HyperChem [Hyp] statt. Die Behandlung der vorhandenen N_3 H-Tautomerie gestaltete sich dabei als problematisch, daher sind die hier vorgebrachten Ergebnisse mit Vorbehalt zu betrachten.

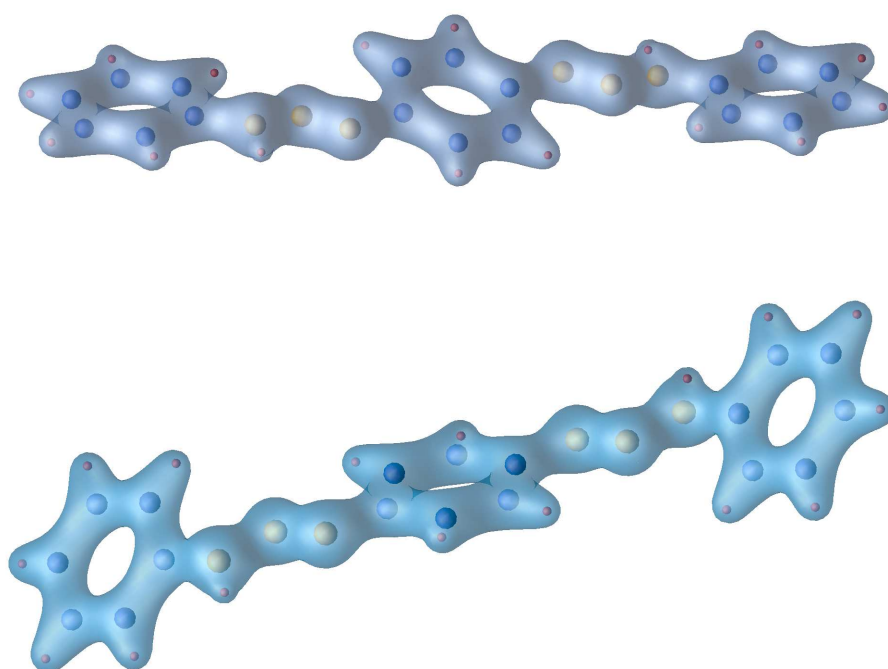


Abbildung 6.6: Zwei unterschiedliche Konfigurationen der Benzol-Stickstoff-Liganden aus dem Gold-Komplex $\{\text{AuPPh}_3\}_2\text{-1,4-Ph-N}_3\text{-Ph-N}_3\text{-Ph}$. Dargestellt ist jeweils eine Isofläche der Elektronendichte sowie schematisch die Lage der Atomkerne.

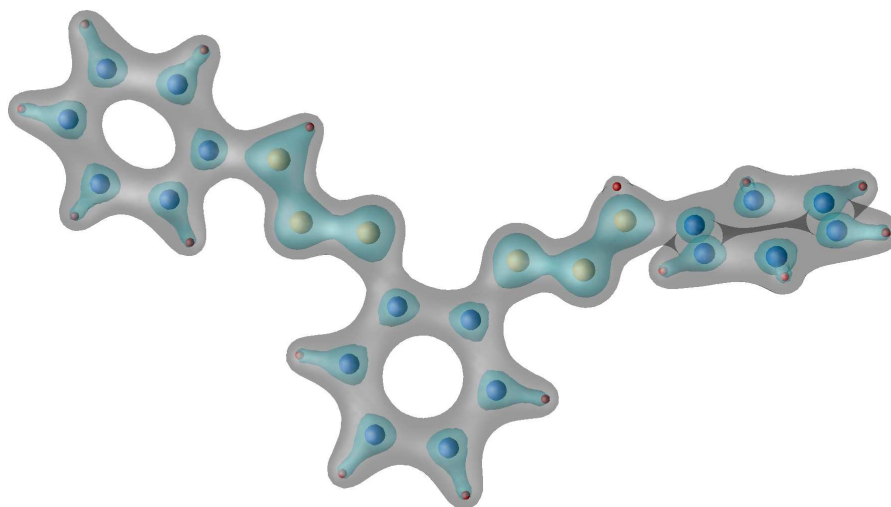


Abbildung 6.7: 1,2-Bistriazeno-Benzol-Isomer, Konfiguration entstammt $\{\text{AuPPh}_3\}_2$ -1,2-Ph- N_3 -Ph- N_3 -Ph, mit zwei Isoflächen der Dichte. Das Isomer 1,2-Bis(phenyltriazeno)benzol wird als planar vermutet, es sind jedoch bislang keine Kristalle dargestellt worden.

Auswertung

Tabelle 6.5 zeigt für die kristallin vorkommende planare Form die niedrigste Energie, aber die Energiedifferenzen von bis zu 240 mHartree sind viel zu hoch. Dies ist vermutlich zum Teil auf den Fehler in der verwendeten Basis und des ungenauen Austausch- und Korrelationsfunctionals zurückzuführen,⁵ könnte aber auf eine relativ hohe Bindungsenergie im ursprünglichen Komplex hindeuten.

Eine Erweiterung der Dichtefunktionalmethode auf relativistische Effekte, wie sie in [DG90] theoretisch beschrieben wird, könnte als Methode dienen, um im Rahmen einer Berechnung des vollen Komplexes genauere Daten zu erhalten. Eine periodische Simulation einer Kristallzelle kann die dortigen zwischenmolekularen Wechselwirkungen besser beschreiben. Weiterhin könnte eine Geometrieoptimierung mit der Dichtefunktionalmethode hier neue Einblicke gewähren.

⁵Vgl. dazu auch Tabellen 6.4 und 6.2. In diesem Fall wäre eine Genauigkeit von wenigen mHartree erforderlich, um quantitative Aussagen treffen zu können [DLW⁺90].

Kapitel 7

Parallelisierung

Bei der Behandlung großer Systeme stößt das Verfahren schnell an die Grenzen, die durch endliche Zeit und einen begrenzten Speicher vorgegeben sind. Neben algorithmischen Verbesserungen und schnelleren Computern bietet die Parallelisierung eine weitere Möglichkeit, größere Probleme behandeln zu können. Ein Ziel der Parallelisierung ist es, die Aufgaben bei der Berechnung gleichmäßig auf alle vorhandenen Prozesse zu verteilen und die notwendige Kommunikation zwischen den Prozessen beschränkt zu halten, um so eine möglichst große Effizienz zu erreichen.

Auf eine Parallelisierung des Programmes konnte in dieser Arbeit aus Zeitgründen nur in Ansätzen und ohne detaillierte Betrachtung von Lastbalanzierung eingegangen werden. Die Implementierung der parallelen Routinen erfolgt mit dem *Message Passing Interface* MPI [GLDS96]. Dabei wird die MPI-Implementierung MPICH [GL96] auf dem Parallelrechner *Parnass*² verwendet.

7.1 Coulomb-Matrix

Die Aufstellung der Coulomb-Matrix wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht parallelisiert. Es hat im Allgemeinen mehr Sinn, einen Algorithmus, der nicht die optimale Konvergenz besitzt, zunächst sequentiell zu verbessern, bevor eine lastbalierte Parallelisierung entworfen wird.

Im Fall der schnellen Multipol-Methode stößt eine Parallelisierung auf das Problem einer ausgeglichenen Verteilung eines Baumes zur Minimierung der Nachbarschaftsbeziehungen zwischen Prozessen. Derartige Probleme können mit Hilfe von raumfüllenden Kurven näherungsweise optimal gelöst werden. Hierbei stellen die unterschiedlichen Skalen der Gauß-Funktionen eine zusätzliche Herausforderung an die Lastbalanzierung dar.

7.2 Austausch- und Korrelationsmatrix

Die in Abschnitt 4.2 entwickelte adaptive Integration zur Berechnung der Austausch- und Korrelationsterme läßt sich in rudimentärer Weise durch Aufteilung eines der ver-

²Siehe <http://wissrech.iam.uni-bonn.de/research/projects/parnass2/> für mehr Informationen zu dem Linux-Cluster der Abteilung *Wissenschaftliches Rechnen und Numerische Simulation* des Instituts für Angewandte Mathematik der Universität Bonn.

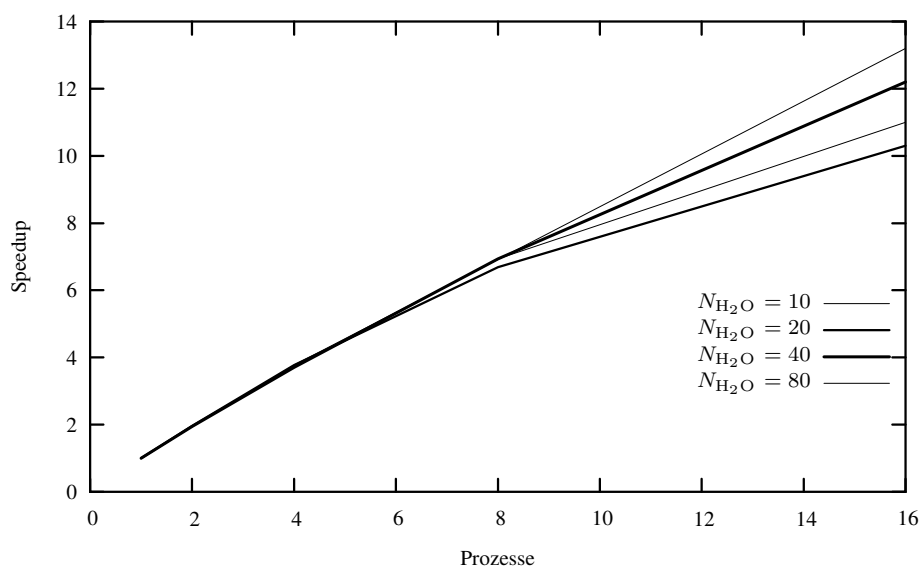


Abbildung 7.1: Speedup der Parallelisierung der Austausch- und Korrelationsmatrix

wendeten Bäume parallelisieren. Es hat sich herausgestellt, daß eine Aufteilung des Integrationsgebiets entlang der Ortskomponenten des kd-Baums für die Dichte-Elemente eine sinnvolle erste Parallelisierung darstellt. In einer ersten Implementierung wurde der Dichte-Baum dazu repliziert und der Integrationsbaum verteilt aufgestellt. Die Berechnungszeiten für die Austausch- und Korrelationsmatrix unterschiedlicher Wasser-Cluster ist in Tabelle 7.1 angegeben, der zugehörige Graph in Abbildung 7.1.

$t[\text{sec}]$	Prozesse				
N_{H_2O}	1	2	4	8	16
10	107.55	55.08	28.84	15.48	9.70
20	252.88	128.75	66.93	37.75	24.45
40	630.98	324.18	170.01	90.80	51.33
60	1010.65	516.97	268.60	144.02	78.06
80	1425.53	736.28	377.83	205.73	107.46

Tabelle 7.1: Parallelisierung der adaptiven Integration. Angegeben ist die benötigte Rechenzeit für die Aufstellung einer Austausch- und Korrelationsmatrix sowie die Skalierung mit der Systemgröße.

Der starke Abfall der Effizienz ist hier auf eine Ungleichverteilung der Integrationspunkte zurückzuführen. Weitere Untersuchungen für eine bessere Lastbalanzierung sind hier notwendig.

	0		1		0
0	a_{11}	a_{12}	a_{13}	a_{14}	a_{15}
	a_{21}	a_{22}	a_{23}	a_{24}	a_{25}
1	a_{31}	a_{32}	a_{33}	a_{34}	a_{35}
	a_{41}	a_{42}	a_{43}	a_{44}	a_{45}
0	a_{51}	a_{52}	a_{53}	a_{54}	a_{55}

Tabelle 7.2: Block-zyklische Aufteilung einer Matrix, globale Ansicht

	0			1	
0	a_{11}	a_{12}	a_{15}	a_{13}	a_{14}
	a_{21}	a_{22}	a_{25}	a_{23}	a_{24}
	a_{51}	a_{52}	a_{55}	a_{53}	a_{54}
1	a_{31}	a_{32}	a_{35}	a_{33}	a_{34}
	a_{41}	a_{42}	a_{45}	a_{43}	a_{44}

Tabelle 7.3: Block-zyklische Aufteilung einer Matrix, lokale Ansicht

7.3 Selbstkonsistenziteration

Die Parallelisierung des Selbstkonsistenzverfahrens erfolgte mit dem parallelen Software-Paket ScaLAPACK [BCC⁺97], das auf dem sequentiellen Lineare-Algebra-Paket LAPACK [ABB⁺99] aufbaut. Hierbei wurden die Routinen für Matrix-Matrix-Operationen auf verteilten vollen Matrizen sowie die Cholesky-Zerlegung und der Eigenwert-Löser auf Basis der QR-Zerlegung verwendet.

Block-zyklische Verteilung

ScaLAPACK implementiert eine Zweidimensionale *block-zyklische Verteilung* der Matrizen. Dabei werden Untermatrix-Blöcke der Größe $m \times n$ jeweils auf einem Prozeß gehalten. Die block-zyklische Verteilung wird in den Abbildungen 7.2 und 7.3 veranschaulicht. Die dort abgebildete 5×5 -Matrix wird auf zwei Prozesse, numeriert mit 0 und 1, verteilt. In dem Beispiel ist eine Blockgröße von $m = n = 2$ zur Veranschaulichung gewählt, im Programm werden 32×32 oder 64×64 große Blöcke verwendet.

Für das Selbstkonsistenzverfahren werden die Fock-Matrix F und die Dichtematrix P parallel aufgestellt. Das DIIS-Extrapolationsverfahren und die Berechnung der neuen Dichtematrix aus den Lösungen der Eigenwertgleichung 5.9 wird mit paralleler Matrix-Matrix-Multiplikation berechnet. Wie in Tabelle 7.4 zu sehen ist, ergibt sich aufgrund der geringen Zahl an Matrix-Freiheitsgraden bei den berechneten Systemen keine effiziente Parallelisierung. Da eine effiziente Behandlung block-verteilter Matrizen erst ab einer bestimmten Blockgröße Einsparungen ergibt, wird für kleine Beispiele eine parallele Behandlung sogar langsamer als eine entsprechende sequentielle.

Zusammenfassung

Die Parallelisierung sequentieller Matrix-Operationen mit ScaLAPACK ist relativ unkompliziert, dafür aber nicht sehr problemangepaßt und effizient. Vor allem die parallele Eigenwertlösung und die Transformation der Austausch- und Korrelationsterme auf die andere Verteilung skalieren nicht gut.

Eine bessere Parallelisierung könnte hier die unterschiedliche Struktur der Operatoren mit einbeziehen, um vorhandene Lokalität von Daten im Rahmen eines optimalen Algorithmus besser auszunutzen.

$N_{\text{H}_2\text{O}}$	M	N_{PE}	$t_{EV}[\text{sec}]$	$t_{Ch.}[\text{sec}]$	$t_{DIIS}[\text{sec}]$
10	130	1	0.191	0.003	0.065
10	130	2	0.531	0.004	0.047
10	130	4	0.708	0.006	0.042
10	130	8	1.054	0.014	0.056
20	260	1	1.469	0.026	0.519
20	260	2	1.661	0.031	0.323
20	260	4	1.702	0.027	0.229
20	260	8	2.500	0.105	0.456
40	520	1	16.069	0.202	4.601
40	520	2	10.018	0.167	2.501
40	520	4	6.453	0.128	1.552
40	520	8	7.055	0.186	1.353
60	780	1	53.026	0.704	15.276
60	780	2	32.207	0.493	8.059
60	780	4	19.317	0.343	4.976
60	780	8	17.653	0.519	4.008
80	1040	1	126.559	1.609	35.128
80	1040	2	77.452	1.096	18.306
80	1040	4	43.522	0.712	10.767
80	1040	8	34.021	0.773	8.454

Tabelle 7.4: Parallelisierung der Selbstkonsistenziteration. Angegeben sind die Zeiten für eine Eigenwertzerlegung, eine Cholesky-Zerlegung und einen Extrapolationsschritt einer Rechnung von $N_{\text{H}_2\text{O}}$ Wasser-Molekülen mit $M \times M$ -Matrizen in der 3-21G-Basis.

Kapitel 8

Schlußbemerkungen

8.1 Zusammenfassung

Der elektronische Grundzustand eines nichtrelativistischen Vielteilchensystems ist für viele chemische und physikalische Probleme wichtig und häufiger Ausgangspunkt weitergehender Betrachtungen. Die Dichtefunktionaltheorie ermöglicht durch die Verringerung der Komplexität gegenüber der Schrödinger-Gleichung die Berechnung größerer Systeme, und erzielt im Vergleich zur Hartree-Fock-Methode eine höhere Genauigkeit. Verbesserungen der numerischen Algorithmen tragen ebenso wie diese modelltheoretischen Entwicklungen dazu bei, interessante Probleme behandeln zu können. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Schwerpunkt auf die numerische Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen mit Hilfe von Gauß-Funktionen gelegt. Obwohl die Wahl der Basis signifikant durch chemische Vorinformation geprägt ist, erlauben Gauß-Funktionen eine Approximation, die sich zumindest als Tendenz für die exakte Lösung werten läßt, durch ihre Form wird die Berechnung großer Systeme vereinfacht.

Das Gesamtverfahren wird im Rahmen dieser Arbeit durch die kubisch skalierende Eigenwertlösung begrenzt, deren Aufwand allerdings für praktische Berechnungen in der Größenordnung der Berechnung des Coulomb-Operators liegt. Die Coulomb-Matrix wird durch Kompression für große Systeme in quadratischer Zeit berechnet und dominiert für mittlere Systeme die Berechnung. Der Austausch- und Korrelationsoperator kann durch numerische Integration für M Ansatzfunktionen in $\mathcal{O}(M \log M)$ mit einer relativ großen Konstanten aufgestellt werden, wobei der sich durch die adaptive Integration ergebende Fehler noch verbessert werden sollte. Bei kleinen Systemen stellt die numerische Integration den aufwendigsten Teil des Programms dar. In dieser Arbeit wird das verallgemeinerte Eigenwertproblem mit dem QL-Verfahren in kubischer Zeit gelöst, die Selbstkonsistenziteration für die Minimierung des Funktionals wird im Konvergenzbereich mit Extrapolation beschleunigt. Durch das Skalierungsverhalten begrenzt sie die maximale Größe berechenbarer Systeme.

Beispielhaft wurden zwei Lokale-Dichte-Funktionale und zwei gradientenkorrigierte Funktionale implementiert. Schließlich zeigen die Berechnungen an den Schwefel-Kohlenstoff-Verbindungen und an Bistriazeno-Benzol mögliche Anwendungen des Verfahrens auf.

8.2 Ausblick

Weitere Verbesserungen der implementierten Methoden sind im Rahmen der *Linear Scaling Methods* möglich und könnten in einer weitergehenden Arbeit behandelt werden.

Eine Verallgemeinerung der schnellen Multipol-Methode für Gauß-Funktionen erlaubt die Aufstellung der Coulomb-Matrix in linearem Aufwand durch Zusammenfassung des Fernfeldes. Dieses Verfahren konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr vollständig umgesetzt werden. Weiterhin läßt sich das Nahfeld des Coulomb-Operators durch Anwendung der Gauß-Transformation beschleunigen [CSA96a]. Durch inkrementellen Aufbau von Coulomb- und Hartree-Fock-Matrix läßt sich eine Verbesserung der Konstanten im Konvergenzbereich der Selbstkonsistenziteration erzielen, die Hartree-Fock-Austauschmatrix kann unter Ausnutzung der Struktur der Dichtematrix in linearer Zeit berechnet werden [SCHG96].

Die verwendete numerische Integration zur Aufstellung der Austausch- und Korrelationsmatrix könnte durch eine adaptive lokale Integrationsformel und durch Verwendung der Kombinationstechnik verbessert werden [GG98].

Um eine linear skalierende Lösung zu erhalten, könnte statt der Eigenwertlösung im Rahmen der Selbstkonsistenziteration ein iteratives Verfahren die Energie in Abhängigkeit von der Dichtematrix direkt minimieren. Dabei ermöglicht die McWeeny Purification [McW60] eine quadratisch konvergierende Iteration zur numerischen Verbesserung der Idempotenz der Dichtematrix nach jedem Iterationsschritt, das LVND-Funktional bezieht dazu die Nebenbedingung für die Dichtematrix in das Energiefunktional ein [Goe99, Cha99]. Weiterhin ließe sich die Cholesky-Zerlegung der Metrik bei Verwendung dünner Matrizen mit variabler Blockgröße möglicherweise durch den linear skalierenden AINV-Algorithmus ersetzen.

Periodische Systeme könnten durch eine Modifizierung der Diskretisierung behandelt werden [CWHG97]. Schließlich bietet sich neben dem Grundzustand eines Systems noch die Berechnung von Gradienten nach den Kernkoordinaten zur Geometrieoptimierung und Dynamik-Simulation an. Dabei müssen bei Gauß-Basen aufgrund der bewegten Ansatzfunktionen die Pulay-Kräfte kompensiert werden [Pul69], allerdings wäre dieser Ansatz auch im Hinblick auf eine Kopplung mit klassischen Moleküldynamik-Modellen interessant, bei der nur der für das Problem wichtigste Teil eines Systems durch eine Dichtefunktionalmethode beschrieben wird.

Weitere Dichtefunktionale ließen sich leicht hinzufügen, ebenso die Implementierung eines hybriden Hartree-Fock/Kohn-Sham-Verfahrens. Die Berücksichtigung relativistischer Effekte im Rahmen einer Diskretisierung mit Gauß-Funktionen wäre allerdings aufwendiger.

Anhang A

Mathematische Grundlagen

Die im Text vorausgesetzten mathematischen Grundlagen werden kurz definiert und einige Sätze ohne Beweise zitiert. Eine umfassendere Behandlung des Themas findet sich in der Literatur zur Funktionalanalysis sowie der Quantenmechanik [Mül00].

A.1 Hilbert-Raum

Ein *Hilbert-Raum* besteht aus einem Vektorraum $\mathcal{H}$ und einem Skalarprodukt $\langle \cdot, \cdot \rangle$ auf $\mathcal{H}$, so daß $\mathcal{H}$ bezüglich der durch $\langle \cdot, \cdot \rangle$ induzierten Metrik

$$d(f, g) := \sqrt{\langle f - g, f - g \rangle}, \quad f, g \in \mathcal{H}$$

vollständig ist. Der Hilbert-Raum ist *separabel*, wenn er eine abzählbare dichte Teilmenge enthält.

Ein *linearer Operator* $\hat{\mathbf{A}}$ auf einem Hilbert-Raum $\mathcal{H}$ mit Definitionsbereich $D(\hat{\mathbf{A}}) \subseteq \mathcal{H}$ besteht aus einer linearen Abbildung

$$\hat{\mathbf{A}} : D(\hat{\mathbf{A}}) \rightarrow \mathcal{H}.$$

Für einen linearen Operator $\hat{\mathbf{A}} : \mathcal{H}_1 \rightarrow \mathcal{H}_2$ sind folgende Aussagen äquivalent:

1. $\hat{\mathbf{A}}$ ist stetig.
2. $\hat{\mathbf{A}}$ ist in einem Punkt stetig.
3. $\hat{\mathbf{A}}$ ist beschränkt.

Der Raum der linearen stetigen Operatoren $\hat{\mathbf{A}} : \mathcal{H}_1 \rightarrow \mathcal{H}_2$ wird mit $\mathcal{L}(\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2)$ bezeichnet.

Sei $\hat{\mathbf{A}}$ ein dicht definierter Operator auf $\mathcal{H}$. Dann ist der zu $\hat{\mathbf{A}}$ *adjungierte Operator* $\hat{\mathbf{A}}^\dagger$ durch die Gleichung

$$\langle \hat{\mathbf{A}}^\dagger f, g \rangle = \langle f, \hat{\mathbf{A}} g \rangle, \quad g \in D(\hat{\mathbf{A}}),$$

auf seinem Definitionsbereich

$$D^\dagger := \{f \in \mathcal{H} \mid \exists C_f > 0 \forall g \in D(\hat{\mathbf{A}}) : |\langle f, \hat{\mathbf{A}} g \rangle| \leq C_f \|g\|\}$$

definiert.

Ein stetiger Operator $\hat{\mathbf{A}}$ heißt *selbstadjungiert*, falls

$$D(\hat{\mathbf{A}}^\dagger) = D(\hat{\mathbf{A}}) \quad \text{und} \quad \hat{\mathbf{A}}^\dagger f = \hat{\mathbf{A}} f \quad \forall f \in D(\hat{\mathbf{A}}).$$

Dann gilt für $f, g \in D(\hat{\mathbf{A}})$

$$\langle f, \hat{\mathbf{A}}g \rangle = \langle \hat{\mathbf{A}}^\dagger f, g \rangle = \langle \hat{\mathbf{A}}f, g \rangle.$$

Ein stetiger Operator $\hat{\mathbf{A}} : \mathcal{H}_1 \rightarrow \mathcal{H}_2$ heißt *unitär*, falls

$$\hat{\mathbf{A}}^\dagger \hat{\mathbf{A}} = \text{id}_{\mathcal{H}_1} \quad \text{und} \quad \hat{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{A}}^\dagger = \text{id}_{\mathcal{H}_2}$$

gilt. Daraus folgt für unitäres $\hat{\mathbf{A}} \in \mathcal{L}(\mathcal{H}, \mathcal{H})$

$$\langle \hat{\mathbf{A}}f, \hat{\mathbf{A}}g \rangle = \langle f, g \rangle \quad \forall f, g \in \mathcal{H}.$$

Falls der selbstadjungierte Operator $\hat{\mathbf{A}} \in \mathcal{L}(\mathcal{H}, \mathcal{H})$ *idempotent* ist, also die Gleichung

$$\hat{\mathbf{A}}^2 = \hat{\mathbf{A}}$$

erfüllt, so wird er *Projektion* genannt.

Satz von Stone

Eine *einparametrische* oder *1-Parametergruppe von unitären Operatoren* ist eine Schar von unitären Operatoren $(U(t))_{t \in \mathbb{R}}$ auf $\mathcal{H}$ mit den Eigenschaften

1. $\forall t \in \mathbb{R}$ ist $U(t)$ ein unitärer Operator.
2. $\forall f \in \mathcal{H}$ ist $t \mapsto U(t)f$ stetig.
3. $\forall s, t \in \mathbb{R} : U(s)U(t) = U(s+t)$.

Sei $(U(t))_{t \in \mathbb{R}}$ eine einparametrische unitäre Gruppe, dann heißt der Operator $\hat{\mathbf{B}}$ mit

$$\begin{aligned} D(\hat{\mathbf{B}}) &= \left\{ f \in \mathcal{H} \left| \lim_{t \rightarrow 0} \frac{U(t)f - U(0)f}{t} \text{ existiert} \right. \right\}, \\ \hat{\mathbf{B}}f &= \lim_{t \rightarrow 0} \frac{U(t)f - U(0)f}{t} \quad \forall f \in D(\hat{\mathbf{B}}) \end{aligned}$$

der *infinitesimale Erzeuger* von $(U(t))_{t \in \mathbb{R}}$. Es gilt

$$\begin{aligned} U(0) &= \text{id}_{\mathcal{H}}, \\ \frac{d}{dt}f &= \hat{\mathbf{B}}f, \\ \hat{\mathbf{A}} &:= i\hat{\mathbf{B}} \text{ ist selbstadjungiert.} \end{aligned}$$

Satz A.1.1 (Stone). Sei $(U(t))_{t \in \mathbb{R}}$ eine stetige 1-Parametergruppe von unitären Operatoren auf $\mathcal{H}$ mit infinitesimalem Erzeuger $\hat{\mathbf{B}}$. Dann existiert genau ein selbstadjungierter Operator $\hat{\mathbf{A}}$ auf $\mathcal{H}$ mit

$$U(t) = e^{-it\hat{\mathbf{A}}}.$$

Es gilt $\hat{\mathbf{A}} = i\hat{\mathbf{B}}$.

Spektraltheorie

Eine *Spektralschar* oder *Zerlegung der Einheit* $(E_\lambda)_{\lambda \in \mathbb{R}}$ ist eine Familie von orthogonalen Projektionen $E_\lambda : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ mit den Eigenschaften:

$$\forall \lambda \leq \mu : \forall f \in \mathcal{H} : \langle f, E_\lambda f \rangle \leq \langle f, E_\mu f \rangle \quad (\text{Monotonie}),$$

$$\forall f \in \mathcal{H}, \lambda \in \mathbb{R} : E_\lambda f = \lim_{\epsilon \searrow 0} E_{\lambda+\epsilon} f \quad (\text{Rechtsstetigkeit}),$$

$$\forall f \in \mathcal{H} : \lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_\lambda f = f \quad \wedge \quad E_\lambda \lim_{\lambda \rightarrow -\infty} E_\lambda f = 0.$$

Sei (E_λ) eine Spektralschar, $I =]a, b]$ ein Intervall. Dann wird durch $E(I) := E_b - E_a$ wiederum eine Projektion auf $\mathcal{H}$ definiert.

Satz A.1.2 (Spektraldarstellung). *Sei $\hat{\mathbf{A}}$ ein selbstadjungierter Operator auf $\mathcal{H}$. Dann existiert genau eine Spektralschar $(E_\lambda)_{\lambda \in \mathbb{R}}$ mit Definitionsbereich*

$$D(\hat{\mathbf{A}}) = \left\{ f \in \mathcal{H} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \lambda^2 d\langle f, E_\lambda f \rangle < \infty \right. \right\}$$

und Darstellung

$$\hat{\mathbf{A}}f = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda dE_\lambda f.$$

A.2 Normierung der Dichte einer Slater-Determinante

Zu einer normierten Wellenfunktion $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ ist die Elektronendichte ρ definiert durch

$$(A.1) \quad \rho(x) := N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\Psi(x, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_2 \cdots dx_N.$$

Aufgrund der Normierung von Ψ gilt

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho(x) dx = N.$$

Für eine Slater-Determinante Ψ aus N orthonormalen Einteilchenfunktionen

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \cdots & \phi_1(x_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(x_1) & \cdots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix}$$

gilt dann:

$$\rho(x) = \sum_i \phi_i^*(x) \phi_i(x).$$

Beweis. Mit der Permutationsgruppe S_N , Permutationen $\sigma \in S_N$ und den zugehörigen Vorzeichen der Permutation $\epsilon(\sigma) = (-1)^\sigma$ kann die Determinante zu

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \sum_{\sigma \in S_N} \epsilon(\sigma) \prod_{i=1}^N \phi_{\sigma(i)}(x_i)$$

umgeschrieben werden. Eingesetzt in den Integranden aus A.1 ergibt dies

$$\begin{aligned} |\Psi(x_1, \dots, x_N)|^2 &= \frac{1}{N!} \left\langle \sum_{\sigma \in S_N} \epsilon(\sigma) \prod_{i=1}^N \phi_{\sigma(i)}(x_i), \sum_{\tau \in S_N} \epsilon(\tau) \prod_{i=1}^N \phi_{\tau(i)}(x_i) \right\rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma, \tau \in S_N} \epsilon(\sigma) \epsilon(\tau) \prod_{i=1}^N \langle \phi_{\sigma(i)}(x_i), \phi_{\tau(i)}(x_i) \rangle. \end{aligned}$$

In diesem Term wird zur Berechnung der Elektronendichte x_1 durch x ersetzt und über $(x_2, \dots, x_N)$ integriert. Dabei gilt aufgrund der Orthonormalität der Einteilchenfunktionen ($i > 1$):

$$\int_{\mathbb{R}^3} \langle \phi_{\sigma(i)}(x_i), \phi_{\tau(i)}(x_i) \rangle dx_i = \begin{cases} 0, & \sigma(i) \neq \tau(i) \\ 1, & \sigma(i) = \tau(i) \end{cases}.$$

Übrig bleiben nach der Integration $N!$ Summanden mit $\sigma = \tau$. Zu $i \in \{1, \dots, N\}$ gibt es jeweils $(N-1)!$ Terme mit $\sigma(1) = i$ und beliebiger Permutation auf den Indizes $\{2, \dots, N\}$. Die Vorzeichen der Permutationen heben sich jeweils auf. Damit folgt

$$\begin{aligned} \rho(x) &= N \int |\Psi(x, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_2 \cdots dx_N \\ &= N \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in S_N} \epsilon(\sigma) \epsilon(\sigma) \langle \phi_{\sigma(1)}(x), \phi_{\sigma(1)}(x) \rangle \prod_{i=2}^N \int \langle \phi_{\sigma(i)}, \phi_{\sigma(i)} \rangle dx_2 \cdots dx_N \\ &= \frac{1}{(N-1)!} \sum_{j=1}^N \sum_{\tau \in S_{N-1}} (N-1)! \langle \phi_j(x), \phi_j(x) \rangle \\ &= \sum_{j=1}^N \langle \phi_j(x), \phi_j(x) \rangle. \end{aligned}$$

□

Anhang B

Austausch- und Korrelationsfunktionale

Im Folgenden werden die empirisch ermittelten Formen für Austausch- und Korrelationsfunktionale angegeben. Sei dazu $(\rho_\alpha, \rho_\beta)$ die Spindichte, $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$ die Gesamtdichte, und seien

$$\gamma_{\alpha\alpha} = \nabla\rho_\alpha \cdot \nabla\rho_\alpha, \quad \gamma_{\alpha\beta} = \nabla\rho_\alpha \cdot \nabla\rho_\beta, \quad \gamma_{\beta\beta} = \nabla\rho_\beta \cdot \nabla\rho_\beta,$$

die invarianten Produkte der Gradienten der Spindichten.

B.1 Austauschfunktionale

Slater- X^α -Funktional

Das Slater- X^α -Funktional ist definiert durch

$$(B.1) \quad S(\rho_\alpha, \rho_\beta) := -\frac{9}{4}\alpha \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} (\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3})$$

mit dem Parameter α , der üblicherweise auf den Wert $\frac{2}{3}$ gesetzt wird [Sla74].

Becke-Funktional

Das Becke-Austauschfunktional [Bec88a] lässt sich schreiben als

$$(B.2) \quad B(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) = \rho_\alpha^{4/3} g(x_\alpha) + \rho_\beta^{4/3} g(x_\beta)$$

mit

$$\begin{aligned} g(x) &= -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} - \frac{bx^2}{1 + 6bx \sinh^{-1} x}, \\ x_\alpha &= \frac{\sqrt{\gamma_{\alpha\alpha}}}{\rho_\alpha^{4/3}}, \quad x_\beta = \frac{\sqrt{\gamma_{\beta\beta}}}{\rho_\beta^{4/3}}, \end{aligned}$$

und Parameter $b = 0.0042$.

B.2 Korrelationsfunktionale

Vosko-Wilk-Nusair-Funktional

Für das Korrelationsfunktional von Vosko, Wilk und Nusair [VWN80] werden einige Hilfsfunktionen benötigt. Die Spindichte wird aufgeteilt in den *Elektronengasparameter*

$$x := \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/6}$$

und die *Spinpolarisierung*

$$\zeta := \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho}.$$

Das Funktional ergibt sich nun durch mehrmalige Verwendung der Hilfsfunktion

$$F(x, A, x_0, b, c) := A \left\{ \ln \left(\frac{x^2}{X(x)} \right) + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \left(\frac{(x-x_0)^2}{X(x)} \right) + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) \right] \right\},$$

wobei

$$X(x) := x^2 + bx + c$$

und

$$Q := \sqrt{4c - b^2}.$$

Aus der Funktion F ergeben sich durch Einsetzen der Parameter (A, x_0, b, c) aus Tabelle B.1 die paramagnetische Korrelationsenergie $\epsilon^{c,P}$, die ferromagnetische Korrelationsenergie $\epsilon^{c,F}$ und die Spin-StEIFheit $\epsilon^{c,A}$.

Funktion	A	x_0	b	c
$\epsilon^{c,P}$	0.0310907	-0.10498	3.72744	12.9352
$\epsilon^{c,F}$	0.01554535	-0.32500	7.06042	18.0578
$\epsilon^{c,A}$	$-1/(6\pi^2)$	-0.00475840	1.13107	13.0045

Tabelle B.1: Parameter für das VWN-Korrelationsfunktional

Schließlich ergibt sich mit der Hilfsfunktion

$$g(\zeta) := \frac{9}{8} \left[(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2 \right]$$

das Korrelations-Energiefunktional zu

$$(B.3) \quad \begin{aligned} \epsilon^c(\rho_\alpha, \rho_\beta) &:= \epsilon^c(x, \zeta) = \epsilon^{c,P}(x) + \epsilon^{c,A}(x)g(\zeta) \\ &\times \left[1 + \left[\frac{4}{9(2^{1/3} - 1)} \frac{\epsilon^{c,F}(x) - \epsilon^{c,P}(x)}{\epsilon^{c,A}(x)} - 1 \right] \zeta^4 \right]. \end{aligned}$$

Lee-Yang-Parr-Funktional

Das *Lee-Yang-Parr-Korrelationsfunktional* [LYP88, JGP93b] ist gegeben durch

$$(B.4) \quad \begin{aligned} LYP := & -\frac{4a}{1+d\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} - 2^{11/3} \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} ab\omega(\rho) \rho_\alpha \rho_\beta (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) \\ & + \frac{\partial LYP}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \gamma_{\alpha\alpha} + \frac{\partial LYP}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \gamma_{\alpha\beta} + \frac{\partial LYP}{\partial \gamma_{\beta\beta}} \gamma_{\beta\beta}. \end{aligned}$$

Die hierbei auftretenden partiellen Ableitungen werden definiert durch

$$\begin{aligned} \frac{\partial LYP}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} &:= -ab\omega(\rho) \left[\frac{1}{9} \rho_\alpha \rho_\beta \left\{ 1 - 3\delta(\rho) - [\delta(\rho) - 11] \frac{\rho_\alpha}{\rho} \right\} - \rho_\beta^2 \right], \\ \frac{\partial LYP}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} &:= -ab\omega(\rho) \left[\frac{1}{9} \rho_\alpha \rho_\beta [47 - 7\delta(\rho)] - \frac{4}{3} \rho^2 \right], \\ \frac{\partial LYP}{\partial \gamma_{\beta\beta}} &:= -ab\omega(\rho) \left[\frac{1}{9} \rho_\alpha \rho_\beta \left\{ 1 - 3\delta(\rho) - [\delta(\rho) - 11] \frac{\rho_\beta}{\rho} \right\} - \rho_\alpha^2 \right], \end{aligned}$$

die Hilfsfunktionen ω und δ durch

$$\begin{aligned} \omega(\rho) &:= \frac{e^{-c\rho^{-1/3}}}{1+d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3}, \\ \delta(\rho) &:= c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1+d\rho^{-1/3}}, \end{aligned}$$

und die Konstanten sind $a = 0.04918$, $b = 0.132$, $c = 0.2533$, $d = 0.349$.

Anhang C

Atomare Einheiten

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten *atomaren Einheiten* werden in Tabelle C.1 zusammengestellt [Dem94]. In Tabelle C.2 werden die weiteren im Text nicht definierten physikalischen Konstanten aufgelistet.

physikalische Größe	Normierung	Symbol	Wert in SI-Einheiten
Masse	Masse eines Elektrons	m_e	$9.1093897 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Ladung	Elementarladung	e	$1.60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Energie	Hartree	E_H	$4.3597438 \cdot 10^{-18} \text{ J}$
Länge	Bohrscher Atomradius	a_0	$5.2917725 \cdot 10^{-11} \text{ m}$

Tabelle C.1: Atomare Einheiten

physikalische Konstante	Symbol	Wert in SI-Einheiten
Plancksches Wirkungsquantum	h	$6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
	$\hbar$	$h/2\pi$
Dielektrizitätskonstante	ϵ_0	$8.854187817 \cdot 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{s} / \text{V} \cdot \text{m}$
Bohrsches Magneton	μ_B	$1.25663706 \cdot 10^{-6} \text{ V} \cdot \text{s} / \text{A} \cdot \text{m}$

Tabelle C.2: Fundamentale physikalische Konstanten

Tabellenverzeichnis

3.1	Coulomb-Laufzeiten	57
4.1	Gauß-Lebedev-Integrationsformeln	62
4.2	Produkt-Gauß-Integration in sphärischen Koordinaten	64
4.3	Sphärische Gauß-Integration	64
4.4	Skalierung der numerischen Integration	70
6.1	Verwendete Basissätze	79
6.2	Validierung der Funktionale	80
6.3	Validierung einer (H ₂ O) ₁₅₀ -Rechnung	80
6.4	Vergleich der Basissätze	83
6.5	Energien der Bis(phenyltriazeno)benzol-Konfigurationen	86
7.1	Parallelisierung der adaptiven Integration	90
7.2	Block-zyklische Aufteilung einer Matrix, globale Ansicht	91
7.3	Block-zyklische Aufteilung einer Matrix, lokale Ansicht	91
7.4	Parallelisierung der Selbstkonsistenziteration	92
B.1	Parameter für das VWN-Korrelationsfunktional	100
C.1	Atomare Einheiten	103
C.2	Fundamentale physikalische Konstanten	103

Abbildungsverzeichnis

4.1	Gewichtsfunktion für die Zerlegung der Eins	61
4.2	Beispiel eines kd-Baums	65
4.3	Konvergenz der adaptiven Integration	68
4.4	Verfeinerungsgitter der numerischen Integration	68
4.5	Auflösung des Ne ₂ -Potentials bei adaptiver Integration	69
5.1	Konvergenz der Selbstkonsistenziteration	78
6.1	Cluster von Wasser-Molekülen	81
6.2	Elektronendichte von Benzol	82
6.3	α -C ₆ S ₈	85
6.4	β -C ₆ S ₈	85
6.5	1,4-Bis(phenyltriazeno)benzol	86
6.6	Benzol-Stickstoff-Liganden eines Gold-Komplexes	87
6.7	1,2-Bistriazeno-Benzol-Isomer	88
7.1	Speedup der Austausch- und Korrelationsmatrix	90

Liste der Algorithmen

1	Selbstkonsistenziteration	46
2	Householder-Verfahren	74

Literaturverzeichnis

- [AA95] AHMADI, G. R. und J. ALMLÖF: *The Coulomb operator in a Gaussian product basis*. Chem. Phys. Lett., 246:364–370, 1995.
- [AB99] ADAMO, C. und V. BARONE: *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model*. J. Chem. Phys., 110(13):6158–6170, April 1999.
- [ABB⁺99] ANDERSON, E., Z. BAI, C. BISCHOF, S. BLACKFORD, J. DEMMEL, J. DONGARRA, J. DU CROZ, A. GREENBAUM, S. HAMMARLING, A. MCKENNEY und D. SORENSEN: *LAPACK Users' Guide*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, PA, 3. Auflage, 1999.
- [AF97] ATKINS, P. W. und R. S. FRIEDMAN: *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 1997.
- [AKFK82] ALMLÖF, J., JR. K. FAEGRI und K. KORSELL: *Principles for a Direct SCF Approach to LCAO-MO Ab-Initio Calculations*. J. Comp. Chem., 3(3):385–399, 1982.
- [AS70] ABRAMOWITZ, M. und I. A. STEGUN (Herausgeber): *Handbook of mathematical functions*. Dover Publications, New York, 1970.
- [AT87] ALLEN und TILDESLEY: *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [BCC⁺97] BLACKFORD, L. S., J. CHOI, A. CLEARY, E. D'AZEVEDO, J. DEMMEL, I. DHILLON, J. DONGARRA, S. HAMMARLING, G. HENRY, A. PETITET, K. STANLEY, D. WALKER und R. C. WHALEY: *ScaLAPACK Users' Guide*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, PA, 1997.
- [BCM99] BEYLKIN, G., N. COULT und M. J. MOHLENKAMP: *Fast Spectral Projection Algorithms for Density-Matrix Computations*. J. Comp. Phys., 152:32–54, 1999.
- [Bec88a] BECKE, A. D.: *Density-functional exchange energy approximation with correct asymptotic behaviour*. Phys. Rev. A, 38(6):3098–3100, September 1988.
- [Bec88b] BECKE, A. D.: *A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules*. J. Chem. Phys., 88(4):2547, Februar 1988.

- [Bec93] BECKE, A. D.: *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. J. Chem. Phys., 98(7):5648, April 1993.
- [Bec02] BECK, J. Personal communication, Juli 2002.
- [CA80] CEPERLEY, D. M. und B. J. ALDER: *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. Phys. Rev. Lett., 45(7):566, August 1980.
- [Cha99] CHALLACOMBE, M.: *A simplified density matrix minimization for linear scaling self-consistent field theory*. J. Chem. Phys., 110(5):2332, Februar 1999.
- [Cha00] CHALLACOMBE, M.: *Linear Scaling Computation of the Fock matrix. V. Hierarchical Cubature for Numerical Integration of the Exchange-Correlation Matrix*. J. Chem. Phys., 113(22):10037–10043, Dezember 2000.
- [CS96] CHALLACOMBE, M. und E. SCHWEGLER: *Linear scaling computation of the Fock matrix*. J. Chem. Phys., 106(13):5526–5536, 1996.
- [CSA96a] CHALLACOMBE, M., E. SCHWEGLER und J. ALMLÖF: *Fast assembly of the Coulomb matrix: A quantum chemical tree code*. J. Chem. Phys., 104(12):4685–4698, März 1996.
- [CSA96b] CHALLACOMBE, M., E. SCHWEGLER und J. ALMLÖF: *Modern Developments in Hartree-Fock-Theory: Fast methods for Computing the Coulomb Matrix*, Kapitel 2, Seiten 53–107. Band 1 der Reihe LECZSZYNSKI, J. [Lec96], 1996.
- [CWHG97] CHALLACOMBE, M., C. WHITE und M. HEAD-GORDON: *Periodic boundary conditions and the Fast Multipole Method*. J. Chem. Phys., 107(23):10131–10140, Dezember 1997.
- [DB95] DUNITZ, J. D. und J. BERNSTEIN: *Disappearing Polymorphs*. Acc. Chem. Res., 28:193–200, 1995.
- [Del90] DELLEY, B.: *An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules*. J. Chem. Phys., 92(1):508, 1990.
- [Dem94] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik I*. Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [DG90] DREIZLER, R. M. und E. K. U. GROSS: *Density functional theory*. Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [DGR⁺93] DOXSEE, D. D., C. P. GALLOWAY, T. B. RAUCHFUSS, S. R. WILSON und X. YANG: *New Carbon Sulfides Based on 4,5-Dimercapto-1,2-dithiole-3-thione (β -C₃S₅²⁻): [C₃S₅]_n, C₆S₈, and C₅S₇)*. Inorg. Chem., 32:5467–5471, 1993.
- [DLW⁺90] DZIWOK, K., J. LACHMANN, D. L. WILKINSON, G. MÜLLER und H. SCHMIDBAUER: *1,1'-Bis(diphenylphosphino)bicyclopropyl: Synthesis, Properties, Precursors, Derivatives, and Metal Complexes*. Chem. Ber., 123:423–431, 1990.

- [EMS] Basis sets were obtained from the Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 1.0, as developed and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory which is part of the Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA, and funded by the U.S. Department of Energy. The Pacific Northwest Laboratory is a multi-program laboratory operated by Battelle Memorial Institute for the U.S. Department of Energy under contract DE-AC06-76RLO 1830. Contact David Feller or Karen Schuchardt for further information. The database is accessible via the URL <http://www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html>.
- [Esc96] ESCHRIG, H.: *Fundamentals of Density functional theory*. Teubner, Berlin, Leipzig, 1996.
- [Fri99] FRIESECKE, G.: *The Configuration-Interaction equations for atoms and molecules: Charge quantization and existence of solutions*. preprint, 1999.
- [Gar98] GARCKE, J.: *Berechnung der kleinsten Eigenwerte der stationären Schrödingergleichung mit der Kombinationstechnik*. Diplomarbeit, Institut für Angewandte Mathematik, Universität Bonn, 1998.
- [GG98] GERSTNER, TH. und M. GRIEBEL: *Numerical Integration Using Sparse Grids*. Numerical Algorithms, 1998.
- [GHGP89] GILL, P. M. W., M. HEAD-GORDON und J. A. POPLE: *An Efficient Algorithm for the Generation of Two-Electron Repulsion Integrals over Gaussian Basis Functions*. Int. J. Quant. Chem., 23:269–280, 1989.
- [GJP91] GILL, P. M. W., B. G. JOHNSON und J. A. POPLE: *Two-Electron Repulsion Integrals Over Gaussian s Functions*. Int. J. Quant. Chem., 40:745–752, 1991.
- [GJP93] GILL, P. M. W., B. G. JOHNSON und J. A. POPLE: *A standard grid for density functional calculations*. Chem. Phys. Lett., 209(5):506–512, Juli 1993.
- [GJP94] GILL, P. M. W., B. G. JOHNSON und J. A. POPLE: *A simple yet powerful upper bound for Coulomb integrals*. Chem. Phys. Lett., 217(1,2):65–68, 1994.
- [GL76] GUNNARSON, O. und B. I. LUNDQVIST: *Exchange and correlation in atoms, molecules and solids by the spin-density-functional formalism*. Phys. Rev. B, 13(10):4274–4298, 1976.
- [GL96] GROPP, WILLIAM D. und EWING LUSK: *User's Guide for mpich, a Portable Implementation of MPI*. Mathematics and Computer Science Division, Argonne National Laboratory, 1996. ANL-96/6.
- [GLDS96] GROPP, W., E. LUSK, N. DOSS und A. SKJELLUM: *A high-performance, portable implementation of the MPI message passing interface standard*. Parallel Computing, 22(6):789–828, September 1996.

- [GM80] GENZ, A. C. und A. A. MALIK: *Algorithm 019: Remarks on algorithm 006: An adaptive algorithm for numerical integration over an N-dimensional rectangular region*. J. Comp. and Appl. Math, 6(4):295–301, 1980.
- [Goe99] GOEDECKER, ST.: *Linear scaling electronic structure methods*. Rev. Mod. Phys., 71(4), Juli 1999.
- [GP91] GILL, P. M. W. und J. A. POPLE: *The Prism Algorithm for Two-Electron Integrals*. Int. J. Quant. Chem., 40:753–772, 1991.
- [Gra99] GRAUSCHOPF, TH.: *Eine Implementierung der Dichtefunktionalmethode mit einer hybriden Finite-Elemente-Basis*. Dissertation, TU München, 1999.
- [Gro00] GROTENDORST, J. (Herausgeber): *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, Band 1 der Reihe NIC Series. John von Neumann Institute for Computing, Forschungszentrum Jülich, NIC-Directors, 2000.
- [HA89] HÄSER, M. und R. AHLRICHS: *Improvements on the Direct SCF Method*. J. Comp. Chem., 10(1):104–111, 1989.
- [Ham02] HAMAEEKERS, J.: *Ebene-Wellen basiertes, adaptives und paralleles Verfahren für die Dichtefunktionaltheorie*. Diplomarbeit, Institut für Angewandte Mathematik, Universität Bonn, 2002.
- [Hay96] HAYNES, P.: *Linear Scaling Total Energy Pseudopotential Calculations for Large Systems*. <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~pdh1001/fyr/node2.html>, 1996.
- [HK64] HOHENBERG, P. und W. KOHN: *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev., 136(3B):864–871, November 1964.
- [HKK95] HUHEEY, J. E., E. A. KEITER und R. L. KEITER: *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*. de Gruyter, New York, 1995.
- [Hyp] HYPERCUBE, INC.: *HyperChem*.
- [Ish96] ISHIDA, K.: *ACE Algorithm for the Rapid Evaluation of the Electron-Repulsion Integral over Gaussian-Type Orbitals*. Int. J. Quant. Chem., 59:209–218, 1996.
- [JGP91] JOHNSON, B. G., P. M. W. GILL und J. A. POPLE: *Exact and Approximate Solutions to the One-Center McMurchie-Davidson Tree-Search Problem*. Int. J. Quant. Chem., 40:809–827, 1991.
- [JGP93a] JOHNSON, B. G., P. M. W. GILL und J. A. POPLE: *The performance of a family of density functional methods*. J. Chem. Phys., 98(7):5612, April 1993.
- [JGP93b] JOHNSON, B. G., P. M. W. GILL und J. A. POPLE: *The efficient transformation of $(m0|n0)$ to $(ab|cd)$ two-electron repulsion integrals*. Chem. Phys. Lett., 206:229–237, 1993.

- [JGPF93] JOHNSON, B. G., P. M. W. GILL, J. A. POPLE und D. J. FOX: *Computing molecular electrostatic potentials with the PRISM algorithm*. Chem. Phys. Lett., 206:239–246, 1993.
- [Kel99] KELTERBACH, TH.: *Zum Hartree-Fock-Verfahren und seiner numerischen Umsetzung*. Diplomarbeit, Institut für Angewandte Mathematik, Universität Bonn, 1999.
- [Koh96] KOHN, W.: *Density Functional and Density Matrix Methods Scaling Linearly with the Number of Atoms*. Phys. Rev. Lett., 76(17):3168–3171, April 1996.
- [Kon79] KONYAEV, S. I.: *Quadratures of Gaussian Type for a Sphere invariant under the Icosahedral Group with Inversion*. Mat. Zam., 25(4):629–634, 1979.
- [KS65] KOHN, W. und L. J. SHAM: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev. A, 140(4):1133, 1965.
- [Leb75] LEBEDEV, V. I.: *Values of the Nodes and Weights of ninth to seventeenth Order Gauss-Markov Quadrature Formulae invariant under the Octahedron Group with Inversion*. Zh. vychisl. Mat. mat. Fiz., 15(1):48–54, 1975.
- [Leb76] LEBEDEV, V. I.: *Quadratures on a Sphere*. Zh. vychisl. Mat. mat. Fiz., 16(2):293–306, 1976.
- [Leb77] LEBEDEV, V. I.: *Spherical Quadrature Formulas exact to Orders 25–29*. Sib. Mat. Zh., 18(1):132–142, 1977.
- [Lec96] LECZSZYNSKI, J. (Herausgeber): *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, Band 1. World Scientific, London, 1996.
- [Lie83] LIEB, E. H.: *Density Functionals for Coulomb Systems*. Int. J. of Quant. Chem., 24:243–277, 1983.
- [LYP88] LEE, C., W. YANG und R. G. PARR: *Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density*. Phys. Rev. B, 37(2):785–789, 1988.
- [McW60] MCWEENY, R.: *Some Recent Advances in Density Matrix Theory*. Rev. Mod. Phys., 32(2):335–369, April 1960.
- [MD78] MCMURCHIE, L. E. und E. R. DAVIDSON: *One- and Two-Electron Integrals over Cartesian Gaussian Functions*. J. Comp. Phys., 26:218–231, 1978.
- [Mes90] MESSIAH, A.: *Quantenmechanik*, Band 2. de Gruyter, 1990.
- [MH00] MARX, D. und J. HUTTER: *Ab Initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation*. In: GROTENDORST, J. [Gro00], Seiten 301–450.
- [MHL93] MURRAY, C. W., N. C. HANDY und G. J. LAMING: *Quadrature schemes for integrals of density functional theory*. Mol. Phys., 78(4):997–1014, 1993.

- [MNKJ96] MODISETTE, J. P., P. NORDLANDER, J. L. KINSEY und B. R. JOHNSON: *Wavelet bases in eigenvalue problems in quantum mechanics*. Chem. Phys. Lett., 250:485–494, 1996.
- [MSSP89] MIEHLICH, B., A. SAVIN, H. STOLL und H. PREUSS: *Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr*. Chem. Phys. Lett., 157(3):200–206, 1989.
- [Mül00] MÜLLER, V. F.: *Quantenmechanik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2000.
- [OS86] OBARA, S. und A. SAIKA: *Efficient recursive computation of molecular integrals over Cartesian Gaussian functions*. J. Chem. Phys., 84(7):3963, April 1986.
- [PGJ92] POPLE, J. A., P. M. W. GILL und B. G. JOHNSON: *Kohn-Sham density-functional theory within a finite basis set*. Chem. Phys. Lett., 199(6):557–559, November 1992.
- [PJY95] PÉREZ-JORDÁ, J. M. und W. YANG: *An algorithm for 3D numerical integration that scales linearly with the size of the molecule*. Chem. Phys. Lett., 241:469–476, 1995.
- [PTA⁺92] PAYNE, M. C., M. P. TETER, D. C. ALLAN, T. A. ARIAS und J. D. JOANNOPOULOS: *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*. Rev. Mod. Phys., 64(4):1045–1097, 1992.
- [Pul69] PULAY, P.: *Ab initio calculations of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules*. Mol. Phys., 17(2):197–204, 1969.
- [Pul82] PULAY, P.: *Improved SCF Convergence Acceleration*. J. Comp. Chem., 3(4):556–560, 1982.
- [PY89] PARR, R. G. und W. YANG: *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [Pyy97] PYYKKÖ, PEKKA: *Strong Closed-Shell Interactions in Inorganic Chemistry*. Chem. Rev., 97(3):597–636, 1997.
- [PZ81] PERDEW, J. P. und A. ZUNGER: *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Phys. Rev. B, 23:5049–5079, 1981.
- [Rap95] RAPAPORT, D. C.: *The Art of Molecular Dynamics Simulations*. Cambridge University Press, New York, 1995.
- [RLL91] RYU, U., Y. S. LEE und R. LINDH: *An efficient method of implementing the horizontal recurrence relation in the evaluation of electron repulsion integrals using Cartesian Gaussian functions*. Chem. Phys. Lett., 185(5, 6):562, Oktober 1991.
- [Sch94] SCHECK, F.: *Mechanik*. Springer-Verlag, Berlin, 1994.

- [SCHG96] SCHWEGLER, E., M. CHALLACOMBE und M. HEAD-GORDON: *Linear scaling computation of the Fock matrix. II. Rigorous bounds on exchange integrals and incremental Fock builds*. J. Chem. Phys., 106(23):9708–9717, 1996.
- [SDS⁺89] SCHWERTFEGGER, P., M. DOLG, W. H. E. SCHWARZ, G. A. BOWMAKER und P. D. W. BOYD: *Relativistic effects in gold chemistry. I. Diatomic gold compounds*. J. Chem. Phys., 91(3):1762–1774, August 1989.
- [Sla74] SLATER, J. C.: *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Band 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids. McGraw-Hill, New York, 1974.
- [SO96] SZABO, A. und N. S. OSTLUND: *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. McGraw-Hill, New York, 1996.
- [SSF96] STRATMANN, R. E., G. E. SCUSERIA und M. J. FRISCH: *Achieving linear scaling in exchange-correlation density functional quadratures*. Chem. Phys. Lett., 257:213–223, 1996.
- [Sto94] STOER, J.: *Numerische Mathematik*. Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [Str71] STROUD, A. H.: *Approximate calculation of multiple integrals*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1971.
- [TPA89] TETER, M. P., M. C. PAYNE und D. C. ALLAN: *Solution of Schrödinger's equation for large systems*. Phys. Rev. B, 40(18):12255, 1989.
- [VWN80] VOSKO, S. H., L. WILK und M. NUSAIR: *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*. Can. J. Phys., 58:1200, 1980.
- [Wel84] WELLS, A. F.: *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, 1984.