Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Zielstellung

Wir implementieren in dieser Arbeit die Dichtefunktionalmethode als einen Ansatz zur approximativen Berechnung der elektronischen Struktur von Molekülen unter Verwendung einer Finite-Element-Basis.

Die elektronische Struktur eines Moleküls legt alle seiner chemischen Eigenschaften fest. Sie wird für den nicht-relativistischen Fall durch die Eigenlösungen der Schrödingergleichung exakt beschrieben.

Allerdings ist die direkte Lösung der Schrödingergleichung sowohl analytisch als auch numerisch selbst für kleine molekulare Systeme unmöglich. Es existieren aber andere Gleichungen, deren Eigenlösungen die elektronische Struktur eines Moleküls relativ genau beschreiben und die als Grundlage numerischer Verfahren dienen können. Die beiden wichtigsten dieser Gleichungen resultieren aus der Hartree-Fock- und der Dichtefunktionaltheorie (kurz *DFT*). Letztere verwenden wir in dieser Arbeit.

Aber auch die numerische Lösung dieser Gleichungen ist sehr rechenaufwendig. In Standardalgorithmen werden die Orbitalfunktionen als Linearkombinationen von Gaußfunktionen angesetzt. Ein Vorteil der Gaußfunktionen ist, daß man die starke Variation der Orbitalfunktionen in Kernnähe gut modellieren kann. Der zweite Vorteil ist, daß sich Gaußfunktionen analytisch behandeln lassen. Die Träger der Gaußfunktionen sind allerdings unendlich groß oder, unter Beachtung der endlichen Rechengenauigkeit, zumindest sehr ausgedehnt. Damit erhält man bei der numerischen Berechnung relativ vollbesetzte Matrizen und mehrdimensionale Felder, und dies zieht einen großen Rechenaufwand nach sich.

Wir führen in dieser Arbeit neue Finite-Element-Basisfunktionen ein, die wir

„*Gaußlets*“ nennen. Diese Funktionen sind in Kernnähe identisch zu Gaußfunktionen, haben aber im Gegensatz zu diesen nur endliche Träger. Für die Darstellung der schwach variierenden Lösungsanteile in kernfernen Zonen hingegen verwenden wir klassische gitterorientierte Finite-Element-Funktionen.

Wir versuchen mit dieser speziellen Wahl der Basis einerseits eine akzeptable Genauigkeit für die Berechnung der elektronischen Struktur zu erreichen, andererseits wollen wir die aus der Finite-Element-Eigenschaft resultierende Dünnbesetztheit der Datenstrukturen nutzen, um den Algorithmus effizient zu implementieren.

1.2 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Chr. Zenger für die engagierte Betreuung der vorliegenden Arbeit.

Weiter danke ich meinen Kollegen und ehemaligen Kollegen Dr. S. Zimmer, Dr. habil. H. Bungartz, Dr. A. Pfaffinger, Dr. T. Neunhoeffer, Dr. Th. Dornseifer, R. Ebner, M. Backschat, M. Mehl und Ch. Kranz, die mir oft mit Rat und Tat zur Seite standen. Bei G. Roß bedanke ich mich für diverse Literaturrecherchen.

Im Rahmen eines durch das Bundesministerium für Forschung finanzierten Kooperationsprojektes, in dem ich an der Entwicklung des parallelisierten DFT-Codes *ParaGauss* [RKB+97, BGK+98a, Bel98, Nör98, Sta99] mitarbeitete, lernte ich Herrn Prof. Dr. N. Rösch und seine Arbeitsgruppe des Lehrstuhls für Theoretische Chemie der TU München kennen. Ich danke sowohl ihm als auch Dr. S. Krüger, Dr. F. Nörtemann, Dr. Th. Belling und M. Staufer für die vielen aufklärenden Erläuterungen und Ratschläge, die in diese Arbeit einflossen.

Für das aufmerksame Korrekturlesen bedanke ich mich noch einmal ausdrücklich bei Ch. Kranz, Dr. S. Krüger und Dr. Th. Belling. Sollten dennoch Fehler verblieben sein, gehen sie auf meine Verantwortung.

Nicht unerwähnt bleiben sollen auch die Entwickler von Open Source Software, deren Programme ich vielfach nutzte.

Großen Dank für die Geduld, das Verständnis und die Aufmunterung, die sie mir zuteil werden ließ, schulde ich meiner Frau Judith.

1.3 Notation

Wir legen über das Layout einige „Namensräume“ für verschiedene Arten von Bezeichnern fest. Dabei wird zwischen lokal und global definierten Bezeichnern unterschieden. Lokal definierte Bezeichner sind solche, deren Sinn aus der Verwendung unmittelbar hervorgeht, oder deren Definition in unmittelbarer Nähe ihres Auftretens steht, mindestens aber im selben Abschnitt. Lokale Bezeichner können in verschiedenen Textteilen verschiedene Bedeutungen haben. Globale Bezeichner hingegen stehen in der ganzen Arbeit für die gleichen Objekte. Ihre Definition findet man über den Index. Zur Unterscheidung sind die Symbole für lokale Bezeichner normal, die für globale Bezeichner fett gewichtet.

Weiter legen wir die Art der Objekte oft über den jeweils benutzten Zeichensatz fest. Mehrdimensionale Felder wie Matrizen sind in Großbuchstaben des Zeichensatzes „Roman“ gehalten, Vektoren in Kleinbuchstaben desselben Zeichensatzes. Operatoren werden durch serifenfreie Großbuchstaben bezeichnet, Funktionen durch serifenfreie Kleinbuchstaben. Für Skalare, Indizes, Koordinatenbezeichner usw. verwenden wir den Zeichensatz „Italic“.

Gleiche Buchstaben bezeichnen oft verwandte Objekte, z.B. bezeichnet $\boldsymbol{\mathsf{H}}$ den Hamiltonoperator und $\mathbf{H}$ die Hamiltonmatrix.

Einige Beispiele für den Gebrauch der Notation:

	lokal definiert	global definiert
mehrdim. Feld	M,H	$\mathbf{M},\mathbf{H}$
Vektor	u,v	$\mathbf{u},\mathbf{v}$
Operator	M,H	$\boldsymbol{\mathsf{M}},\boldsymbol{\mathsf{H}}$
Funktion	g,h	$\boldsymbol{\mathsf{g}},\boldsymbol{\mathsf{h}}$
Skalare, Indizes	a,l,k,A,B	$\boldsymbol{a},\boldsymbol{l},\boldsymbol{k},\boldsymbol{A},\boldsymbol{B}$

Diese Klassifizierung von Bezeichnern durch den jeweils gewählten Zeichensatz wird lediglich dort durchbrochen, wo sich andere Standardbezeichner fest eingebürgert haben (z.B. griechische Buchstaben). In diesem Fall verwenden wir diese.

Indizes stehen immer rechts vom Symbol. Hochgestellte Buchstabenfolgen dienen in der Regel der näheren Spezifikation eines Symbols, z.B. $\boldsymbol{\mathsf{v}}^{\boldsymbol{\mathsf{coul}}}$ für das Coulombpotential.

Tiefgestellte Indizes sind immer funktioneller Natur. Die Funktion des jeweiligen Index wird durch Klammerung festgelegt. Indizes ohne Klammern bezeichnen Elemente einer Menge. Mit Indizes in runden Klammern notieren wir die Nummer des Iterationsschrittes in einem Zyklus. Eckige Klammern selektieren Einzelelemente von ein- oder mehrdimensionalen Feldern. Geschweifte Klammern legen partielle Ableitungen fest. Mit spitzen Klammern wird schließlich noch der Spin spezifiziert.

Wieder ein paar Beispiele zur Illustration:

v_i	Das i-te Element einer Folge von Objekten $v_1, v_2, \ldots$
$\boldsymbol{\rho}_{(i)}$	Elektronische Dichte im i-ten Iterationsschritt
$\mathrm{V}_{[ij]}$	Das mit i, j indizierte Element der Matrix V
$\mathrm{v}_{i[j]}$	Das j-te Element des Vektors v_i
$\mathsf{b}_{\{xxy\}}$	Partielle Ableitung $\frac{\partial^3}{\partial x^2 \partial y}$ der Funktion b
$\mathsf{e}_{\langle\uparrow\rangle}$	Orbitalfunktion mit $\uparrow$-Spinkomponente

Funktionen sollen in dieser Arbeit, soweit es nicht anders angegeben wird, stets von den Raumkoordinaten $\vec{\boldsymbol{r}} = (x, y, z)$ abhängen.

Erstreckt sich ein Integral von $-\infty$ bis ∞, so sparen wir uns die Angabe der Integrationsgrenzen. Mit $\int \cdots\, d\vec{\boldsymbol{r}}$ notieren wir die Integration $\iiint \cdots\, dx\, dy\, dz$.

Wird bei einer Summation nur der Index ohne Angabe der Grenzen verwendet, also z.B. $\sum_i$ statt $\sum_{i=1}^{n}$, so soll gelten, daß der Index über seinen gesamten Gültigkeitsbereich läuft. Ist also i beispielsweise der Index einer Basisfunktion, so soll $\sum_i$ über alle Basisfunktionen der Basis laufen.

Kapitel 2

Quantenmechanik für Moleküle

Ein interessanter Anwendungszweig numerischer Simulation sind die quantenmechanischen „*first principles*"-Verfahren der theoretischen Chemie. Diese werden dazu eingesetzt, auf quantenmechanischer Grundlage die elektronische Struktur von Molekülen zu berechnen und darauf aufbauend weitere Größen. Einen Überblick über diese Größen geben wir in Abschnitt 2.1. Zur Anwendung dieser Verfahren ist kein empirisches Vorwissen in Form von experimentellen Daten oder ähnlichem nötig.

Durch die ständig steigende Rechenleistung der Computer können immer genauere Berechnungen für immer größere Moleküle durchgeführt werden. Zugleich werden aber auch die zugrundeliegenden Algorithmen ständig weiterentwickelt, so daß sie effizienter mit den Ressourcen Speicherplatz und Rechenzeit umgehen.

Die elektronische Struktur von Molekülen wird durch die Schrödingergleichung exakt beschrieben. Diese stellen wir in Abschnitt 2.2 vor. Diese Gleichung ist als unmittelbare Grundlage zur Konstruktion numerischer Verfahren aber ungeeignet, da sie mit Größen operiert, die von sehr vielen unabhängigen Variablen abhängen. Numerische Verfahren basieren daher auf anderen, aus der Schrödingergleichung abgeleiteten Gleichungen.

Die meisten Implementierungen beruhen entweder auf der Hartree-Fock-Theorie und ihren Erweiterungen, in denen das molekulare System durch Zustands- oder Wellenfunktionen beschrieben wird, oder auf der Dichtefunktionaltheorie, in der die elektronische Dichte die zentrale Größe zur Beschreibung des Systems ist. Hartree-Fock- und darauf aufbauende Verfahren werden häufig auch als *ab-initio*-Verfahren bezeichnet.

Wir beschäftigen uns in dieser Arbeit mit einem auf der Dichtefunktionaltheorie basierenden Verfahren. Die Grundlagen der DFT werden in Kapitel 3 dargestellt.

2.1 Berechnungsgrößen

Nach steigendem Rechenaufwand kann man die mit quantenmechanischen Verfahren ausgeführten Berechnungen in die folgenden drei Teilbereiche untergliedern:

Berechnung der elektronischen Struktur: Dazu gehört die Bestimmung der Energieniveaus und der zugehörigen Orbitalfunktionen sowie der Gesamtenergie eines gegebenen Moleküls.

Aus den Energieniveaus läßt sich die Besetzung der zugehörigen Orbitale mit Elektronen bestimmen. Von den Orbitalfunktionen sind vor allem die zu Valenzelektronen gehörenden interessant, da sie das chemische Verhalten eines Moleküls bestimmen.

Die Differenzen zwischen den Energieniveaus lassen sich bei manchen quantenmechanischen Verfahren als Anregungs- und Ionisierungsenergien interpretieren. Durch die Energieniveaus sind auch die optischen und elektrischen Eigenschaften von Molekülen bestimmt.

Eine zentrale Rolle in unserer Arbeit spielt die elektronische Dichte. Sie ist die Summe der Betragsquadrate der Orbitalfunktionen zu besetzten Orbitalen und damit die Wahrscheinlichkeitsdichte der Elektronenverteilung. Aus der Dichte können viele andere Größen berechnet werden, beispielsweise das elektronische Dipolmoment oder die Partialladungen der Atome im Molekül.

Die Differenz zwischen der Gesamtenergie eines Moleküls und der Summe der Gesamtenergien der dieses Molekül aufbauenden Atome ist die Bindungsenergie. Sie ist ein Maß für die Stabilität einer Verbindung.

Berechnung der Geometrie: Aus der elektronischen Struktur eines Moleküls lassen sich die von den Kernkoordinaten abhängigen Energiegradienten berechnen und damit die auf die Kerne wirkenden Kräfte. Aus den Kräften wiederum lassen sich beispielsweise Schwingungsfrequenzen berechnen. Der wichtigere Einsatzzweck ist aber die iterative Geometrieoptimierung. Sind die Kräfte auf die Kerne ungleich Null, so kann nämlich eine neue, energetisch günstigere Molekülgeometrie ermittelt werden. Aus der elektronischen Struktur eines Ensembles von mehreren Molekülen können auch die zwischen diesen wirkenden intermolkularen *Van-der-Waals*-Kräfte berechnet werden.

Berechnung von dynamischen Vorgängen: Die Simulation dynamischer Vorgänge in und zwischen Molekülen mit oft vielen hunderten von Atomen ist noch aufwendiger. Selbst auf massiv parallelen Superrechnern lassen sich dafür nur mit stark vereinfachenden Näherungen Ergebnisse erzielen.

Die Gesamtenergie in Abhängigkeit von den Kernkoordinaten wird durch eine Potentialhyperfläche beschrieben. Aus dieser lassen sich intra- und intermolekulare dynamische Effekte wie Bindungsfluktuation und Reaktionen ableiten. Einen Überblick bietet [Zsc93].

Wir implementieren in dieser Arbeit nur die Berechnung der wichtigsten Größen der elektronischen Struktur, nämlich der Energieniveaus, der Orbitalfunktionen, der Elektronendichte und der Gesamtenergie für eine fest vorgegebene Molekülgeometrie.

2.2 Stationäre Schrödingergleichung für Moleküle

Detaillierte Darstellungen der theoretischen Grundlagen der quantenmechanischen Verfahren finden sich beispielsweise in [Kut92, AF97, Atk93], wir müssen uns hier auf die Darstellung der für das Verständnis der DFT nötigen Grundaussagen beschränken.

Im folgenden verwenden wir für alle Größen stets dimensionslose *atomare Einheiten* (*atomar units, a.u.*, s. Anhang A).

Ein molekulares System wird beschrieben durch eine *Zustandsfunktion*- oder *Wellenfunktion* $\mathsf{u}(\vec{X})$. Das Betragsquadrat einer Zustandsfunktion beschreibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Teilchen im Molekül. In dieser Arbeit betrachten wir nur zeitunabhängige Systeme. Der Vektor $\vec{X}$ der unabhängigen Variablen ist für solche Systeme definiert durch

$$\vec{X} := \{\vec{\boldsymbol{x}}, \vec{\boldsymbol{R}}_1, \ldots, \vec{\boldsymbol{R}}_{\boldsymbol{N}^n}\},$$

und

$$\vec{\boldsymbol{x}} := \{\vec{\boldsymbol{r}}_1, \ldots, \vec{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{N}^e}, \boldsymbol{\sigma}_1, \ldots, \boldsymbol{\sigma}_{\boldsymbol{N}^e}\}.$$

Hier ist $\boldsymbol{N}^e$ die Anzahl der Elektronen, $\boldsymbol{N}^n$ die Anzahl der Kerne. Die $\vec{\boldsymbol{r}}_i$ sind die Raumkoordinaten der Elektronen, die $\vec{\boldsymbol{R}}_i$ die Raumkoordinaten der Kerne. $\boldsymbol{\sigma}_i$ sind die zu den Elektronen gehörigen Spinkoordinaten, die nur die zwei Werte „up“ und „down“ annehmen können. Diese Werte werden in dieser Arbeit durch $\uparrow$ und $\downarrow$ symbolisiert.

Die Zustandsfunktion $\mathsf{u}(\vec{X})$ muß fast überall zweifach differenzierbar in den Raumkoordinaten sein. Zusätzlich fordern wir, daß sie quadratintegrabel ist. Daraus folgt die physikalisch wichtige Bedingung, daß die Zustandsfunktion im Unendlichen verschwindet.

Eine Eigenschaft eines Systems mißt man durch Anwendung eines entsprechenden hermiteschen Operators auf seine Zustandsfunktion. Zu einem gegebenen Operator existiert ein Satz von Eigenfunktionen. Diese stellen reine Zustände dar und sind, zusammen mit den zugehörigen Eigenwerten, von besonderem Interesse.

Eine zentrale Rolle spielt der Operator für die Energie, der *Hamilton-Operator* H. Die Energie e zu einer Zustandsfunktion $\mathsf{u}(\vec{X})$ kann mit dem Hamilton-Operator als Erwartungswert

$$e = \langle \mathsf{u} \rangle := \frac{\int \mathsf{u}^* \mathsf{H} \mathsf{u} \; d\vec{X}}{\int \mathsf{u}^* \mathsf{u} \; d\vec{X}} \tag{2.1}$$

berechnet werden.

Uns interessieren nun die Eigenfunktionen dieses Energieoperators, der weiter unten noch genau zu definieren ist, also die Zustandsfunktionen $\mathsf{w}_i(\vec{X})$, für die gilt

$$\mathsf{H}\mathsf{w}_i = e_i \mathsf{w}_i, \qquad e_i \in \mathbb{R}. \tag{2.2}$$

Dies ist die *stationäre Schrödingergleichung*. Man beachte, daß (2.2) und (2.1) konsistent zueinander sind, d.h. $\langle \mathsf{w}_i \rangle = e_i$.

Die Eigenlösungen der Schrödingergleichung bilden eine vollständige Menge von zueinander orthogonalen Funktionen. Jede physikalisch sinnvolle Funktion kann als Linearkombination dieser Eigenlösungen dargestellt werden. Die Eigenfunktion $\mathbf{w^0}(\vec{X})$ zur niedrigsten Energie $\boldsymbol{E}^\mathbf{0} := \min_i e_i$ beschreibt den *Grundzustand*, Eigenfunktionen zu höheren Energien *angeregte Zustände*.

Eine wichtige Aussage der Quantenmechanik ist das *Variationsprinzip*. Dieses besagt, daß für eine beliebige Zustandsfunktion $\mathsf{u}(\vec{X})$ stets gilt

$$\langle \mathsf{u} \rangle \geq \boldsymbol{E}^\mathbf{0} = \langle \mathbf{w^0} \rangle. \tag{2.3}$$

Daraus kann eine Strategie für numerische Lösungsverfahren zur Berechnung des Grundzustands abgeleitet werden: Suche eine approximative Wellenfunktion, die einen möglichst geringen Erwartungswert ergibt.

H setzt sich zusammen aus dem Operator der kinetischen Energie und dem Potential:

$$\mathsf{H} = \mathsf{H}^{\mathsf{kin}} + \mathbf{v}. \tag{2.4}$$

$\mathsf{H}^{\mathsf{kin}}$ erhält man mit dem *Korrespondenzprinzip* aus dem klassischen Term für die kinetische Energie:

$$\mathsf{H}^{\mathsf{kin}} := -\frac{1}{2}\boldsymbol{\Delta}, \tag{2.5}$$

wobei $\boldsymbol{\Delta} = \nabla^2$ der *Laplace-Operator* über sämtliche Raumkoordinaten der Zustandsfunktion ist. Die kinetische Energie ist stets positiv.

Das Potential v ist für molekulare Systeme gegeben durch

$$\begin{aligned} \mathsf{v}(\vec{X}) := \quad & \mathsf{v}^{\mathsf{nn}}(\vec{X}) && + \mathsf{v}^{\mathsf{ne}}(\vec{X}) && + \mathsf{v}^{\mathsf{ee}}(\vec{X}) \\ := \quad & \sum_{B>A} \frac{\boldsymbol{Z}_A \boldsymbol{Z}_B}{|\vec{\boldsymbol{R}}_B - \vec{\boldsymbol{R}}_A|} && - \sum_A \sum_a \frac{\boldsymbol{Z}_A}{|\vec{\boldsymbol{r}}_a - \vec{\boldsymbol{R}}_A|} && + \sum_{b>a} \frac{1}{|\vec{\boldsymbol{r}}_a - \vec{\boldsymbol{r}}_b|} \quad . \end{aligned} \tag{2.6}$$

$A, B \in \{1, 2, \ldots, \boldsymbol{N}^n\}$ sind die Indizes der Atomkerne, $a, b \in \{1, 2, \ldots, \boldsymbol{N}^e\}$ sind die Indizes der Elektronen. $\boldsymbol{Z}_A$ sind die Kernladungen.

Die drei Terme repräsentieren die Coulombpotentiale der Kern-Kern-Wechselwirkung v^{nn}, der Kern-Elektron-Wechselwirkung v^{ne} und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung v^{ee}. Während v^{nn} und v^{ee} die Energie des Systems erhöhen (positives Vorzeichen), verringert v^{ne} diese (negatives Vorzeichen) und ermöglicht damit, daß zu einem molekularen System Zustandsfunktion zu negativen Energien existieren. Diese beschreiben gebundene Systeme.

Die durch die Gleichungen (2.2) und (2.4) bis (2.6) definierte Schrödingergleichung hängt von zu vielen Koordinaten ab, um sie in diskretisierter Form als Grundlage numerischer Algorithmen verwenden zu können. Die Zustandsfunktionen sind bei Molekülen mit $\boldsymbol{N}^e + \boldsymbol{N}^n$ Teilchen $3(\boldsymbol{N}^e + \boldsymbol{N}^n)-$dimensional[1].

Selbst um das Problem für kleine Systeme lösen zu können, müssen Näherungen der Schrödingergleichung mit reduzierter Dimensionalität gefunden werden.

Eine erster Schritt in diese Richtung ist die *Born-Oppenheimer-Approximation*, die wir in dieser Arbeit verwenden. Hierbei werden die Kerne als räumlich fixiert betrachtet, d.h. $\vec{\boldsymbol{R}}_1, \ldots, \vec{\boldsymbol{R}}_{\boldsymbol{N}^n}$ sind keine freien Variablen mehr, sondern gehen als feste Parameter in v ein. Die Dimension des Lösungsraumes verringert sich damit auf $3\boldsymbol{N}^e$. Des weiteren reduziert sich v^{nn} damit zu einer Konstanten, die bei der Lösung des Eigenproblems (2.2) keine Rolle spielt und nur zur Energie addiert werden muß.

Die Born-Oppenheimer-Approximation ist deshalb anwendbar, weil die Kerne sehr viel schwerer als die Elektronen sind (das Massenverhältnis von Proton zu Elektron ist ca. 1836:1). Problematisch wird sie dann, wenn die Energiehyperflächen zu verschiedenen Zuständen topologische Besonderheiten wie Berührpunkte aufweisen (s. [Pre95, Zsc93]).

Das Betragsquadrat der nun nur noch von den Elektronenkoordinaten abhängenden (auf $\int \mathsf{w}^* \mathsf{w} \; d\vec{\boldsymbol{x}} = 1$ normierten) Zustandsfunktionen $\mathsf{w}(\vec{\boldsymbol{x}})$ wird als Wahr-

[1] Wir vernachlässigen hier die Spinkomponente, die nur zwei Werte annehmen kann.

scheinlichkeitsdichte der Elektronenverteilung interpretiert, d.h.

$$\boldsymbol{N}^e \mathsf{w}^* \mathsf{w}\ d\vec{\boldsymbol{x}}$$

ergibt die Anzahl der Elektronen, die sich statistisch gesehen im infinitesimalen Volumenelement $d\vec{\boldsymbol{r}}_1 \cdots d\vec{\boldsymbol{r}}_{N^e} d\boldsymbol{\sigma}_1 \cdots d\boldsymbol{\sigma}_{N^e}$ aufhalten.

Die analytische Lösung der Schrödingergleichung ist aber selbst mit der Born-Oppenheimer-Approximation nur für wenige einfache molekulare System möglich, nämlich für wasserstoffähnliche Systeme (H, He^+, $Li^{2+} \ldots$, s. Anhang B) und für das diatomare System H_2^+, also alles Einelektronensysteme. Auch numerische Lösungen sind weiterhin nur für kleine Systeme möglich, da die Dimensionalität in der Anzahl der Elektronen immer noch zu rasch anwächst.

Einen Formalismus, der sich zur Konstruktion numerischer Verfahren eignet, liefert die Hartree-Fock-Theorie. Einführungen in diese sind in den meisten Lehrbüchern der Quantenmechanik zu finden, eine detaillierte Darstellung von Hartree-Fock- und davon abgeleiteten Verfahren findet man in [SO89]. Die Grundidee von Hartree-Fock ist es, die Vielteilchenwellenfunktion $\mathsf{w}(\vec{\boldsymbol{x}})$ als Produkt von Einteilchenwellenfunktionen zu approximieren. Durch Variation des Erwartungswertes (2.1) nach diesen Einteilchenwellenfunktionen erhält man die Hartree-Fock-Gleichung. Hartree-Fock war lange Zeit *der* Standard bei quantenmechanischen Verfahren. Für viele Anwendungszwecke sind Hartree-Fock-Methoden auch heute noch die erste Wahl. Sie versagen aber oft bei der Beschreibung brechender oder sich ausbildender Bindungen. Auch wird der Effekt der Elektronenkorrelation standardmäßig vernachlässigt und kann nur mit hohem Aufwand integriert werden. Jedes Elektron wird so behandelt, als würde es sich nur im gemittelten Feld der anderen Elektronen bewegen, während es tatsächlich mit jedem Elektron wechselwirkt.

Mittlerweile hat sich, unter anderem wegen der genannten Limitierungen von Hartree-Fock, die Dichtefunktionalmethode als ein anderer Ansatz zur Konstruktion von quantenmechanischen Verfahren fest etabliert.

Kapitel 3

Dichtefunktionaltheorie und Kohn-Sham-Gleichungen

Im Rahmen dieser Arbeit können wir nur einen kurzen Überblick über die Grundaussagen der Dichtefunktionaltheorie geben. Weitergehende Informationen zu Theorie und Anwendung finden sich in den Übersichtsartikeln [JG89, KBP96, BF96, GTGR99] sowie den Büchern [PY89, DG90, GD95, SP95, Sem96].

In den vergangenen Jahren hat das wissenschaftliche Interesse an der Dichtefunktionaltheorie stark zugenommen. Bezeichnend für die Wertschätzung der DFT war die Verleihung des Chemie-Nobelpreises 1998 an Walter Kohn, einen der Begründer der DFT [Nob98]. DFT-basierte Methoden finden ständig wachsende Verbreitung. Alle größeren quantenmechanischen Programmpakete, beispielsweise *Gaussian* [FTS+98], integrieren mittlerweile auch DFT-Berechnungen.

Die DFT verwendet statt der Vielteilchenwellenfunktion, wie sie in der Hartree-Fock-Theorie verwendet werden, als fundamentale Variable die elektronische Dichte – eine nur von den drei Raumvariablen abhängige Größe.

Mit der DFT bekommt man ebenso wie mit der Hartree-Fock-Theorie von nur drei Raumkoordinaten abhängige Einteilchengleichungen. Im Gegensatz zum Hartree-Fock-Ansatz berücksichtigen die auf der DFT basierenden Algorithmen allerdings standardmäßig den Effekt der Elektronenkorrelation, sind weniger rechenaufwendig[1] und anpassungsfähiger an die jeweilige Problemstellung[2]. Die Ergebnisse sind daher oft vergleichbar mit denen, die mit aufwendigen Hartree-Fock-Erweiterungen wie *MP2* oder *einfachen Korrelationsverfahren* berechnet werden.

[1]Der Rechenaufwand skaliert für Hartree-Fock-Verfahren formal mit der vierten Potenz in der Anzahl der Basisfunktionen, für DFT-basierte Verfahren hingegen nur mit der dritten Potenz.

[2]Dies ergibt sich durch geeignete Wahl des Austausch-Korrelations-Potentials, s. [GTGR99] und die darin zitierten Literaturangaben.

In Abschnitt 2.2 haben wir ausgeführt, daß molekulare Systeme im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung durch eine hochdimensionale Zustandsfunktion $\mathsf{w}(\vec{\boldsymbol{x}}) = \mathsf{w}(\vec{\boldsymbol{r}}_1, \ldots, \vec{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{N}^e}, \boldsymbol{\sigma}_1, \ldots, \boldsymbol{\sigma}_{\boldsymbol{N}^e})$ beschrieben werden. Mit $\boldsymbol{N}^e_{\langle s \rangle}$, $s \in \{\uparrow, \downarrow\}$ bezeichnen wir im folgenden die Anzahl aller Elektronen mit Spinkomponente s. Integriert man nun eine auf 1 normierte Zustandsfunktion über alle Raum- und Spinkoordinaten bis auf die Koordinaten zu einem einzigen Elektron, und multipliziert die entstehende Funktion mit $\boldsymbol{N}^e_{\langle s \rangle}$, so erhält man die spinabhängige elektronische Dichte $\boldsymbol{\rho}(\vec{\boldsymbol{r}}, s)$. Wir bezeichnen die Dichte der Elektronen mit Spin s (kurz: *Spindichte*) mit $\boldsymbol{\rho}_{\langle s \rangle}(\vec{\boldsymbol{r}}) := \boldsymbol{\rho}(\vec{\boldsymbol{r}}, s)$. Das Integral von $\boldsymbol{\rho}_{\langle s \rangle}$ über ein Raumvolumen ergibt die Anzahl der Elektronen mit Spin s, die sich statistisch gesehen dort aufhalten. Daher gilt auch

$$\boldsymbol{N}^e_{\langle s \rangle} = \int \boldsymbol{\rho}_{\langle s \rangle} \, d\vec{\boldsymbol{r}}.$$

Führt man die Integration der Zustandsfunktionen zusätzlich noch über die verbleibende Spinvariable durch, was einer zusätzlichen Summation über die beiden Spindichten entspricht, so erhält man die elektronische Gesamtdichte (kurz Dichte):

$$\boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{\rho}_{\langle \uparrow \rangle} + \boldsymbol{\rho}_{\langle \downarrow \rangle}. \tag{3.1}$$

Diese beschreibt die statistische Verteilung der Elektronen beider Spinrichtungen. Analog zu oben gilt natürlich

$$\boldsymbol{N}^e = \int \boldsymbol{\rho} \, d\vec{\boldsymbol{r}}. \tag{3.2}$$

Besondere Bedeutung kommt im folgenden der elektronischen Dichte $\boldsymbol{\rho}^0$ zu, die aus der Wellenfunktion $\mathbf{w}^0(\vec{\boldsymbol{x}})$ des Grundzustands gebildet wird. $\boldsymbol{\rho}^0$ ist die zentrale Größe in der DFT.

Die beiden folgenden Theoreme von Hohenberg und Kohn [HK64] bilden die Grundlage der Dichtefunktionaltheorie[3]:

Hohenberg-Kohn-Theorem I:
Das Potential $\mathbf{v}$ *ist bis auf eine triviale additive Konstante durch die elektronische Dichte* $\boldsymbol{\rho}^0$ *festgelegt.*

Alle Observablen und auch die elektronischen Dichten in einem molekularen System (innerhalb der Born-Oppenheimer-Approximation) hängen nur von folgenden Größen ab: Der Anzahl der Elektronen $\boldsymbol{N}^e$ und dem Potential $\mathbf{v}$, welches festgelegt ist durch die Position und die Art der Atomkerne.

[3] Wir beschränken uns bei der Darstellung auf den Fall, daß keine zusätzlichen externen Potentiale wirken, wobei die Theoreme dafür vollkommen analog gelten.

Aus $\boldsymbol{\rho}^0$ erhält man mit (3.2) ebenfalls die Anzahl der Elektronen. Mit dem ersten Hohenberg-Kohn-Theorem folgt, daß $\boldsymbol{\rho}^0$ wegen (2.4) auch den Hamiltonoperator H und damit über (2.2) wieder die Grundzustandswellenfunktion $\mathbf{w}^0$ determiniert. Damit legt $\boldsymbol{\rho}^0$ auch alle anderen Observablen des Systems wie beispielsweise die Grundzustandsenergie $\boldsymbol{E}^0$ fest.

Der Beweis des ersten Theorems von Hohenberg und Kohn ist indirekter Natur und nutzt das Variationsprinzip für die Zustandsfunktionen.

Es existiert also ein funktionaler Zusammenhang $\boldsymbol{E}^0 = \mathsf{E}(\boldsymbol{\rho}^0)$. Das zweite Theorem von Hohenberg und Kohn besagt, daß für das Funktional E ein Variationsprinzip gilt:

Hohenberg-Kohn-Theorem II:
Setzt man eine gültige *Dichte* $\boldsymbol{\rho}$ *in das Energiefunktional* E *ein, so gilt:*

$$\mathsf{E}(\boldsymbol{\rho}) \geq \boldsymbol{E}^0 = \mathsf{E}(\boldsymbol{\rho}^0).$$

Gültig heißt hier, daß sich diese Dichte $\boldsymbol{\rho}$ zu $\boldsymbol{N}^e$ integriert (*N-Representabilität*) – eine Bedingung, die sich leicht erfüllen läßt – und daß diese Dichte einem externen Potential entspricht (*ν-Representabilität*). Dichten, die die letzte Bedingung nicht erfüllen, gehören nicht zu Grundzuständen und bereiten theoretisch einige Probleme. Für gültige Dichten ist das Variationsprinzip einfach zu zeigen.

Diese beiden Theoreme erlauben es uns, statt mit hochdimensionalen Wellenfunktionen mit elektronischen Dichten und damit dreidimensionalen Größen zu rechnen. Aus der Grundzustandsdichte $\boldsymbol{\rho}^0$ kann durch Variation des Energiefunktionals E im Prinzip die exakte Grundzustandswellenfunktionen $\mathbf{w}^0$ berechnet werden.

Die Theoreme von Hohenberg und Kohn verwenden nur Gesamtdichten nach (3.1). In der Praxis wurde aber schnell klar, daß es einfacher ist, genaue Funktionale zu konstruieren, wenn diese von beiden Spindichten abhängen dürfen [JG89]. Wir beschreiben im weiteren den allgemeinen spinabhängigen Fall – das ist der Fall, in dem die beiden Spindichten verschieden sind. Der Spezialfall der Spinunabhängigkeit, in dem die beiden Spindichten gleich sind, reduziert den Rechenaufwand ganz erheblich. Auf diesen Spezialfall gehen wir am Ende des Kapitels näher ein.

Das exakte Funktional E, das die Energie des Grundzustands in Abhängigkeit von der Grundzustandsdichte oder auch den Spindichten des Grundzustands angibt, ist nicht bekannt. Alle gängigen Implementierungen der Dichtefunktionalmethode beruhen auf dem Kohn-Sham-Ansatz [KS65]. Das Vielteilchensystem wird darin wie in der Hartree-Fock-Theorie durch Produkte von Einteilchen-Wellenfunktionen beschrieben. Damit lassen sich exakte Ausdrücke für die kinetische Energie und die Dichte angeben. In diesem Ansatz verwendet man nun einen Modell-Hamiltonoperator, der dieselbe Grundzustandsdichte liefert wie der exakte Hamiltonoperator. Dabei ist ν-Representabilität wieder eine wichtige theoretische Voraussetzung. Für theoretische Herleitungen der Kohn-Sham-Formeln verweisen wir auf [PY89].

Das von den Spindichten $\boldsymbol{\rho}_{\langle\uparrow\rangle}$ und $\boldsymbol{\rho}_{\langle\downarrow\rangle}$ abhängige Energiefunktional $\boldsymbol{E}$ nach Kohn und Sham ist gegeben durch

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{E} &= \boldsymbol{E}^{kin} + \boldsymbol{E}^{nn} + \boldsymbol{E}^{ne} + \boldsymbol{E}^{coul} + \boldsymbol{E}^{xc} && (3.3)\\
&:= -\frac{1}{2}\sum_{s,i} \boldsymbol{n}_{\langle s\rangle i} \int \mathbf{e}^*_{\langle s\rangle i} \boldsymbol{\Delta} \mathbf{e}_{\langle s\rangle i}\; d\vec{\boldsymbol{r}} && (3.4)\\
&\quad + \sum_{B>A} \frac{\boldsymbol{Z}_A \boldsymbol{Z}_B}{|\vec{\boldsymbol{R}}_A - \vec{\boldsymbol{R}}_B|} && (3.5)\\
&\quad + \int \boldsymbol{\rho} \mathbf{v}^{\mathbf{ne}}\; d\vec{\boldsymbol{r}} && (3.6)\\
&\quad + \frac{1}{2}\int \boldsymbol{\rho} \mathbf{v}^{\mathbf{coul}}\; d\vec{\boldsymbol{r}} && (3.7)\\
&\quad + \int \boldsymbol{\rho} \boldsymbol{\epsilon}^{xc}(\boldsymbol{\rho}_{\langle\uparrow\rangle}, \boldsymbol{\rho}_{\langle\downarrow\rangle})\; d\vec{\boldsymbol{r}}. && (3.8)
\end{aligned}$$

Dabei sind die Potentiale $\mathbf{v}^{\mathbf{ne}}$ und $\mathbf{v}^{\mathbf{coul}}$ definiert durch

$$\mathbf{v}^{\mathbf{ne}} := -\sum_A \int \frac{\boldsymbol{Z}_A}{|\vec{\boldsymbol{r}} - \vec{\boldsymbol{R}}_A|}\; d\vec{\boldsymbol{r}} \qquad (3.9)$$

und

$$\mathbf{v}^{\mathbf{coul}} := \int \frac{\boldsymbol{\rho}(\vec{\boldsymbol{r}}\,')}{|\vec{\boldsymbol{r}} - \vec{\boldsymbol{r}}\,'|}\; d\vec{\boldsymbol{r}}\,'. \qquad (3.10)$$

Im Energiefunktional (3.3) tauchen in der Zeile (3.4) erstmalig die Kohn-Sham-Orbitalfunktionen $\mathbf{e}_{\langle s\rangle i}$ auf. Diese sind Einteilchenwellenfunktionen und ergeben sich als Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen (s. unten). Der Zusammenhang zwischen den Kohn-Sham-Orbitalfunktionen $\mathbf{e}_{\langle s\rangle i}$ und den Dichten $\boldsymbol{\rho}_{\langle s\rangle}$ wird hergestellt durch

$$\boldsymbol{\rho}_{\langle s\rangle} = \sum_i \boldsymbol{n}_{\langle s\rangle i} \mathbf{e}^*_{\langle s\rangle i} \mathbf{e}_{\langle s\rangle i}. \qquad (3.11)$$

$\boldsymbol{n}_{\langle s\rangle i}$ ist hierbei die Besetzungszahl des Orbitals i mit Spin s. Sie kann hier die Werte 0 oder 1 annehmen, je nachdem ob das Orbital $\mathbf{e}_{\langle s\rangle i}$ mit einem Elektron besetzt ist oder nicht. Die Besetzungszahlen werden nach dem Aufbauprinzip (s. Abschnitt 5.2.5) bestimmt.

Die durch (3.4) definierte kinetische Energie $\boldsymbol{E}^{kin}$ nähert das unbekannte exakte Funktional für die kinetische Energie wechselwirkender Elektronen an durch einen von den Kohn-Sham-Orbitalfunktionen abhängigen Ausdruck. $\boldsymbol{E^{kin}}$ hängt damit nicht direkt von den Dichten ab. Mit dieser Darstellung kann die kinetische Energie relativ genau berechnet werden, allerdings um den Preis der aufwendigen Berechnung der Orbitalfunktionen[4].

Die durch (3.5) gegebene Energie der Kern-Kern-Abstoßung $\boldsymbol{E^{nn}}$ ist – wie bereits erwähnt – im Rahmen der hier verwendeten Born-Oppenheimer-Approximation nur eine Konstante.

(3.6) und (3.9) definieren die Energie der Kern-Elektron-Anziehung $\boldsymbol{E^{ne}}$ und (3.7) und (3.10) definieren den klassischen Anteil der Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie $\boldsymbol{E^{coul}}$.

Die durch das *Austausch-Korrelations-Energiefunktional* $\boldsymbol{\epsilon^{xc}}$ über (3.8) festgelegte Größe $\boldsymbol{E^{xc}}$ ist die *Austausch-Korrelations-Energie*. Die anderen Terme ergeben bereits eine approximatives Energiefunktional. Es entsteht jedoch bei der Berechnung von $\boldsymbol{E^{kin}}$ und $\boldsymbol{E^{coul}}$ gegenüber der exakten kinetischen und der exakten Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie ein Fehler dadurch, daß wir die Elektronen als unabhängige Teilchen betrachten und nicht-klassische Wechselwirkungen zwischen ihnen vernachlässigen. Diesen Fehler soll $\boldsymbol{E^{xc}}$ möglichst gut kompensieren.

$\boldsymbol{E^{xc}}$ kann in zwei Summanden zerlegt werden. Die Austauschenergie resultiert aus dem Postulat, daß die Elektronen ununterscheidbar sind, und könnte exakt berechnet werden, allerdings mit erheblichem Rechenaufwand. Die kleinere Korrelationsenergie dagegen resultiert daraus, daß nicht alle Elektronen mit allen auf gleiche Art und Weise wechselwirken. Jedes Elektron verkleinert die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für andere Elektronen mit demselben Spin in seiner Umgebung. Dagegen erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron mit dem entgegengesetzten Spin zu finden.

Die exakte Darstellung von $\boldsymbol{\epsilon^{xc}}$ und damit von $\boldsymbol{E^{xc}}$ ist noch unbekannt und Gegenstand gegenwärtiger intensiver Forschungsarbeit. $\boldsymbol{E^{xc}}$ kann, obwohl es meist bedeutend kleiner als die anderen Energieterme ist, dennoch nicht vernachlässigt werden. Die resultierende Methode wäre sonst ungeeignet zur Simulation von Molekülbindungen[5].

Es existieren eine Reihe von Darstellungen für $\boldsymbol{\epsilon^{xc}}$, die zu sehr genauen Energiefunktionalen führen. Man unterscheidet grob zwischen *lokalen spindichteabhängi-*

---

[4] *Thomas-Fermi*-Methoden verwenden direkt von den Dichten abhängige Ausdrücke für die kinetische Energie (s. [PY89]). Die Ergebnisse mit diesen Verfahren sind jedoch sehr ungenau und reproduzieren im ungünstigsten Fall nicht einmal das Schalenmodell der Orbitale in Atomrechnungen.

[5] Die hierfür erforderliche Genauigkeit liegt im Bereich von $10^{-2}a.u.$ oder kleiner.

gen Approximationen (LSD)[6]:

$$\boldsymbol{E}^{xc} = \int \boldsymbol{\rho}\boldsymbol{\epsilon}^{xc}(\boldsymbol{\rho}_{\langle\uparrow\rangle}, \boldsymbol{\rho}_{\langle\downarrow\rangle})\, d\vec{\boldsymbol{r}} \tag{3.12}$$

(z.B. [VWN80, Per86, PW92]), wobei $\boldsymbol{\epsilon}^{xc}$ nur von den Dichten abhängt, und Approximationen, bei denen $\boldsymbol{\epsilon}^{xc}$ zusätzlich von den Gradienten oder anderen Ableitungen der Dichten abhängt:

$$\boldsymbol{E}^{xc} = \int \boldsymbol{\rho}\boldsymbol{\epsilon}^{xc}(\boldsymbol{\rho}_{\langle\uparrow\rangle}, \boldsymbol{\rho}_{\langle\downarrow\rangle}, \boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{\rho}_{\langle\uparrow\rangle}, \boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{\rho}_{\langle\downarrow\rangle}, \dots)\, d\vec{\boldsymbol{r}}, \tag{3.13}$$

sogenannten *generalized gradient approximations* (*GGA*, z.B. [PW92, PW86, Per91, PBE96]). Letztere sind komplizierter auszuwerten, aber dafür in aller Regel auch genauer, insbesondere bei der Berechnung von Bindungsenergien. Die Qualität eines Funktionals hängt stark vom Anwendungsfeld ab. Manche Funktionale eignen sich besser für organische Moleküle, andere für Moleküle mit Übergangsmetallen oder Metallcluster etc.

Die oft sehr gute Genauigkeit der DFT-Berechnungen konnte in Vergleichen mit experimentellen Daten oder Hartree-Fock-Berechnungen gezeigt werden, wobei die DFT-Ergebnisse oft sogar die Genauigkeit sehr rechenaufwendiger Hartree-Fock-Erweiterungen wie *CI* oder *MP2* erreichen.

Noch ist offen, wie man die Kohn-Sham-Orbitalfunktionen berechnet. Durch Variation des Energiefunktionals (3.3) nach $\boldsymbol{\rho}_{\langle s\rangle}$, bzw. nach den $\boldsymbol{\rho}_{\langle s\rangle}$ bestimmenden Kohn-Sham-Orbitalen $\mathsf{e}_{\langle s\rangle i}$, erhält man die *Kohn-Sham-Gleichungen* (jeweils eine für jede Spinrichtung)

$$\begin{aligned}\mathsf{H}_{\langle s\rangle}\mathsf{e}_{\langle s\rangle i} &= \left(\mathsf{H}^{\mathsf{kin}} + \mathsf{v}^{\mathsf{ne}} + \mathsf{v}^{\mathsf{coul}} + \mathsf{v}^{\mathsf{xc}}_{\langle s\rangle}\right) \mathsf{e}_{\langle s\rangle i} = \\ &= \left(-\frac{1}{2}\boldsymbol{\Delta} - \sum_A \frac{\boldsymbol{Z}_A}{|\vec{\boldsymbol{r}} - \vec{\boldsymbol{R}}_A|} + \int \frac{\boldsymbol{\rho}(\vec{\boldsymbol{r}}\,')}{|\vec{\boldsymbol{r}} - \vec{\boldsymbol{r}}\,'|}\, d\vec{\boldsymbol{r}}\,' + \mathsf{v}^{\mathsf{xc}}_{\langle s\rangle}\right) \mathsf{e}_{\langle s\rangle i} = \\ &= \boldsymbol{\epsilon}_{\langle s\rangle i}\ \mathsf{e}_{\langle s\rangle i},\end{aligned} \tag{3.14}$$

deren Lösungen die gesuchten Orbitalfunktionen $\mathsf{e}_{\langle s\rangle i}$ sind. Die Eigenwerte der Einteilchenorbitale im Hartree-Fock-Formalismus können als Ionisierungsenergien interpretiert werden (*Koopman's Theorem*). Die Kohn-Sham-Eigenwerte $\boldsymbol{\epsilon}_{\langle s\rangle i}$ haben keine solche einfache physikalische Bedeutung: Nach dem Janak-Slater-Theorem [Jan78] sind sie die Ableitungen der Gesamtenergie $\boldsymbol{E}$ nach den Besetzungszahlen $\boldsymbol{n}_{\langle s\rangle i}$.

In der Hartree-Fock-Theorie ist die Gesamtenergie *ungleich* der Summe der Orbitalenergien. Das gleiche gilt für die DFT. Hier muß die Gesamtenergie explizit nach (3.3) berechnet werden.

[6] Im spinunabhängigen Fall verwendet man den Begriff *lokale Dichteapproximationen (LDA)*.

Die *Austausch-Korrelations-Potentiale* $\mathbf{v}^{\mathsf{xc}}_{\langle s\rangle}$ in (3.14) sind die Funktionalableitungen der Austausch-Korrelations-Energie nach den Spindichten:

$$\mathbf{v}^{\mathsf{xc}}_{\langle s\rangle}(\boldsymbol{\rho}_{\langle\uparrow\rangle}, \boldsymbol{\rho}_{\langle\downarrow\rangle}) = \frac{\delta \boldsymbol{E}^{xc}_{\langle s\rangle}(\boldsymbol{\rho}_{\langle\uparrow\rangle}, \boldsymbol{\rho}_{\langle\downarrow\rangle})}{\delta \boldsymbol{\rho}_{\langle s\rangle}}. \tag{3.15}$$

In (3.14) taucht keine Variation nach $\boldsymbol{E}^{nn}$ auf, da dieses eine Konstante ist und daher keinerlei Einfluß auf das Eigenproblem hat.

Durch die Kohn-Sham-Gleichungen hat man eine Möglichkeit, die Kohn-Sham-Orbitalfunktionen als Lösung zweier Eigenprobleme zu berechnen. Allerdings benötigt man für die Potentiale $\mathbf{v}^{\mathsf{coul}}$ und $\mathbf{v}^{\mathsf{xc}}_{\langle s\rangle}$ die (Spin-)Dichten, die ja erst nach (3.11) mit den Betragsquadraten der Orbitalfunktionen gebildet werden können. Daher muß zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen eine iterative Technik genutzt werden. Diese beschreiben wir im nächsten Kapitel.

Wir haben in diesem Kapitel die allgemeineren, spinabhängigen Gleichungen vorgestellt. Die Spinunabhängigkeit führt zu einer Reihe rechentechnischer Vereinfachungen gegenüber dem echt spinabhängigen Fall, die wir im folgenden kurz beschreiben.

Viele Moleküle besitzen eine Konfiguration, in der für jeden Eigenwert das Kohn-Sham-Orbital zum Spin $\uparrow$ räumlich identisch mit dem Kohn-Sham-Orbital zum Spin $\downarrow$ ist. Bei einer geraden Zahl von Elektronen werden nach dem Aufbauprinzip (s. Abschnitt 5.2.5) beide Orbitale besetzt oder beide nicht besetzt, man hat also für beide Spinrichtungen die gleiche Folge von Besetzungszahlen.

Anstatt zwei Dichten $\boldsymbol{\rho}_{\langle\uparrow\rangle}$ und $\boldsymbol{\rho}_{\langle\downarrow\rangle}$ muß in diesem Fall nur eine Dichte berechnet werden, da wegen des bereits gesagten und (3.11) gilt, daß $\boldsymbol{\rho}_{\langle\uparrow\rangle} = \boldsymbol{\rho}_{\langle\downarrow\rangle}$. Die Gesamtdichte ist dann gleich dem Zweifachen einer der beiden Spindichten. Man benötigt wegen der gleichen Spindichten auch nur einen Hamiltonoperator und muß somit nur ein Eigenproblem lösen. Der Aufwand für eine spinunabhängige Berechnung ist also nur ungefähr halb so groß wie für die äquivalente spinabhängige. Da der spinunabhängige Fall formal nur ein Spezialfall des spinabhängigen ist, werden wir ihn im weiteren aber nicht gesondert behandeln.

Im nächsten Kapitel beschreiben wir die iterative Vorgehensweise näher, zunächst aber noch informell mit kontinuierlichen Größen, und legen dann mit der Basiswahl den Grundstein zur Diskretisierung der Gleichungen aus diesem Kapitel.

Kapitel 4

Vom kontinuierlichen zum diskreten Problem

4.1 Selbstkonsistente Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen

Wir entwerfen nun eine Lösungsstrategie zur Berechnung der Grundzustandsdichten und der zugehörigen Orbitalfunktionen und Energieniveaus. Wir verwenden dazu zunächst die kontinuierlichen Operatoren und Funktionen aus Kapitel 3. Aus dieser Strategie werden wir dann in den nächsten Abschnitten einen diskreten Algorithmus entwickeln.

Die Formeln im letzten Kapitel machen klar, daß wir die Kohn-Sham-Gleichungen nur iterativ lösen können, denn es müssen die Hamiltonoperatoren zur Berechnung der Orbitalfunktionen und daraus der Dichten bekannt sein. Die Hamiltonoperatoren hängen aber über die Potentiale $\mathbf{v}^{\mathbf{coul}}$ und $\mathbf{v}^{\mathbf{xc}}_{\langle s \rangle}$ wieder von den Dichten ab.

Ausgehend von approximativen Startdichten $\boldsymbol{\rho}_{\langle s \rangle (0)}$ bestimmen wir daher die davon abhängigen Potentiale $\mathbf{v}^{\mathbf{coul}}_{(1)}$ und $\mathbf{v}^{\mathbf{xc}}_{\langle s \rangle (1)}$ und damit erste Näherungen an die Hamiltonoperatoren $\mathbf{H}_{\langle s \rangle (1)}$ ($s \in \{\uparrow, \downarrow\}$). Dann lösen wir die resultierenden Eigenprobleme. Aus den Orbitalfunktionen, die wir erhalten, berechnen wir neue Dichten $\boldsymbol{\rho}_{\langle s \rangle (1)}$, die wiederum zu neuen Hamiltonoperatoren $\mathbf{H}_{\langle s \rangle (2)}$ führen, usw. Dies setzen wir fort, bis die Differenzen der Dichten aus zwei aufeinanderfolgenden Iterationsschritten ein gewisses Konvergenzkriterium unterschreiten. Diesen Zustand, in dem sich alle Größen von Iteration zu Iteration weniger als eine vorgegebene Genauigkeitsschranke ändern, nennt man Selbstkonsistenz, den Zyklus insgesamt bezeichnet man allgemein als *SCF-Verfahren (self consistent field)*.

Die Potentiale $\mathbf{v}^{\mathsf{ne}}$ und $\mathbf{v}^{\mathsf{coul}}$ erhalten wir in unserer Implementierung durch die Lösung von Poisson-Gleichungen

$$-\boldsymbol{\Delta}\mathbf{v}^{\mathsf{ne}} = -4\pi \sum_A \boldsymbol{Z}_A \boldsymbol{\delta}(\vec{\boldsymbol{R}}_A) \tag{4.1}$$

und

$$-\boldsymbol{\Delta}\mathbf{v}^{\mathsf{coul}} = 4\pi\boldsymbol{\rho}. \tag{4.2}$$

Hierbei ist $\boldsymbol{\delta}(\vec{\boldsymbol{R}}_A)$ die Dirac'sche Deltafunktion an der Kernposition $\vec{\boldsymbol{R}}_A$. Die beiden Berechnungen (4.1) und (4.2) fassen wir zusammen zu

$$-\boldsymbol{\Delta}\mathbf{v}^{\mathsf{class}} = 4\pi \left(\boldsymbol{\rho} - \sum_A \boldsymbol{Z}_A \boldsymbol{\delta}(\vec{\boldsymbol{R}}_A)\right). \tag{4.3}$$

Die Berechnung von $\mathbf{v}^{\mathsf{ne}}$ als Lösung einer Poissongleichung erscheint zunächst vielleicht als unnötig, weil ja die exakte und von $\boldsymbol{\rho}$ unabhängige Darstellung $\mathbf{v}^{\mathsf{ne}} = \sum_A \boldsymbol{Z}_A/|\vec{\boldsymbol{r}} - \vec{\boldsymbol{R}}_A|$ bekannt ist. In unserem Ansatz wäre es aber nicht einfach, diese Darstellung für die Diskretisierung zu nutzen. Zusätzlich lösen wir die Poissongleichung für das Potential $\mathbf{v}^{\mathsf{coul}}$ in jedem Fall. Vom Aufwand her macht es nur wenig Unterschied, ob wir dafür Gleichung (4.2) lösen oder mit $\mathbf{v}^{\mathsf{class}}$ in (4.3) die Summe von $\mathbf{v}^{\mathsf{ne}}$ und $\mathbf{v}^{\mathsf{coul}}$ berechnen.

Damit haben wir folgenden Algorithmus für die kontinuierlichen Größen, der uns als Leitfaden zur Konstruktion des diskreten Algorithmus dient:

Selbstkonsistenzzyklus:

1. Wähle Startdichten $\boldsymbol{\rho}_{\langle s\rangle(0)}$, $s \in \{\uparrow, \downarrow\}$, $\boldsymbol{\rho}_{(0)} = \boldsymbol{\rho}_{\langle\uparrow\rangle(0)} + \boldsymbol{\rho}_{\langle\downarrow\rangle(0)}$. Setze den Schleifenindex $l = 0$.
2. Berechne $\mathbf{v}^{\mathsf{class}}_{(l+1)}$ durch Lösung der Poissongleichung $-\boldsymbol{\Delta}\mathbf{v}^{\mathsf{class}}_{(l+1)} = 4\pi \left(\boldsymbol{\rho}_{(l)} - \sum_A \boldsymbol{Z}_A \boldsymbol{\delta}(\vec{\boldsymbol{R}}_A)\right)$.
3. Berechne $\mathbf{v}^{\mathsf{xc}}_{\langle s\rangle(l+1)}(\boldsymbol{\rho}_{\langle\uparrow\rangle(l)}, \boldsymbol{\rho}_{\langle\downarrow\rangle(l)}, \ldots)$.
4. Erstelle die Hamiltonoperatoren $\mathbf{H}_{\langle s\rangle(l+1)} = -\frac{1}{2}\boldsymbol{\Delta} + \mathbf{v}^{\mathsf{class}}_{(l+1)} + \mathbf{v}^{\mathsf{xc}}_{\langle s\rangle(l+1)}$
5. Löse die Eigenprobleme $\mathbf{H}_{\langle s\rangle(l+1)}\mathbf{e}_{\langle s\rangle i(l+1)} = \boldsymbol{\epsilon}_{\langle s\rangle i(l+1)}\mathbf{e}_{\langle s\rangle i(l+1)}$.
6. Bestimme die Besetzungszahlen $\boldsymbol{n}_{\langle s\rangle i(l+1)}$ nach dem Aufbauprinzip.
7. Berechne die Spindichten $\boldsymbol{\rho}_{\langle s\rangle(l+1)} = \sum_i \boldsymbol{n}_{\langle s\rangle i(l+1)}\mathbf{e}^*_{\langle s\rangle i(l+1)}\mathbf{e}_{\langle s\rangle i(l+1)}$ und die Gesamtdichte $\boldsymbol{\rho}_{(l+1)} = \boldsymbol{\rho}_{\langle\uparrow\rangle(l+1)} + \boldsymbol{\rho}_{\langle\downarrow\rangle(l+1)}$.
8. Wenn das Konvergenzkriterium noch nicht erfüllt ist, setze $l = l + 1$, und fahre mit Punkt 2 fort. Andernfalls beende die Iteration.

4.2 Wahl der Basisfunktionen

Zur Diskretisierung der im letzten Abschnitt dargestellten Gleichungen benötigen wir Funktionenbasen. In den von diesen Basen aufgespannten Räumen suchen wir Approximationen der exakten Lösungen.

In den existierenden Implementierungen quantenmechanischer Verfahren werden verschiedene Arten von Basisfunktionen eingesetzt.

Für Spezialanwendungen sehr nützlich sind aus *Ebenen Wellen* (*Plane waves*) bestehende Basen. Eine Ebene Welle ist eine Zustandsfunktionen eines freien Elektrons und hat die analytische Darstellung einer Exponentialfunktion mit komplexem Argument. Ebene Wellen können in quantenmechanischen Verfahren effektiv unter Verwendung von FFT-Methoden eingesetzt werden. Dazu müssen aber die stark variierenden Anteile von Potentialen und Orbitalfunktionen in Kernnähe auf andere Art und Weise beschrieben werden, da sich die „glatten“ Ebenen Wellen zu deren Darstellung nicht eignen. In der Praxis kombiniert man Ebene Wellen daher oft mit *Pseudopotentialmethoden*. Dabei verwendet man Näherungspotentiale, die die Einflüße der Rumpfelektronen modellieren. Die Ebenen Wellen beschreiben dann nur die chemisch interessanteren Valenzorbitale.

Unser Ziel sind aber Rechnungen für Moleküle mit allen ihren Elektronen, also auch die variationstechnische Approximation kernnaher Orbitalfunktionen zu tiefliegenden Eigenwerten. Dazu müssen die verwendeten Basisfunktionen die Orbitalfunktionen und Potentiale auch in Kernnähe gut darstellen können.

Sehr gute Approximationen an die Orbitalfunktionen erhält man mit an den Kernen zentrierten *Slater-Funktionen*. Diese haben für einen Kern an $\vec{r}\,'$ die allgemeine Form

$$\mathcal{P}(\vec{r} - \vec{r}\,') \exp(-\alpha|\vec{r} - \vec{r}\,'|).$$

Hierbei bestimmt die Konstante $\alpha > 0$, wie schnell die Funktion abfällt. Große Werte von α ergeben stark lokalisierte, kleine Werte hingegen eher diffuse Funktionen. $\mathcal{P}$ ist eine Funktion in den Raumkoordinaten, gebräuchlich sind hierfür kartesische Polynome und Kugelflächenfunktionen. Die konkrete Gestalt von $\mathcal{P}$ hängt auch ab von der magnetischen Quantenzahl der Orbitalfunktion, die approximiert werden soll. Die Slater-Funktionen sind je nach Wahl von $\mathcal{P}$ zu den Orbitalfunktionen wasserstoffähnlicher Atome sehr ähnlich oder gar mit ihnen identisch (s. Anhang B). Damit ist klar, daß sie sich gut zur Approximation der Wasserstofforbitale eignen. Linearkombinationen aus Slater-Funktionen eignen sich aber auch sehr gut zur Approximation molekularer Orbitale. Slater-Funktionen fallen asymptotisch genauso ab wie exakte Orbitalfunktionen, nämlich exponentiell mit dem Abstand zum Kern. Sie haben aber für die numerische Berechnung

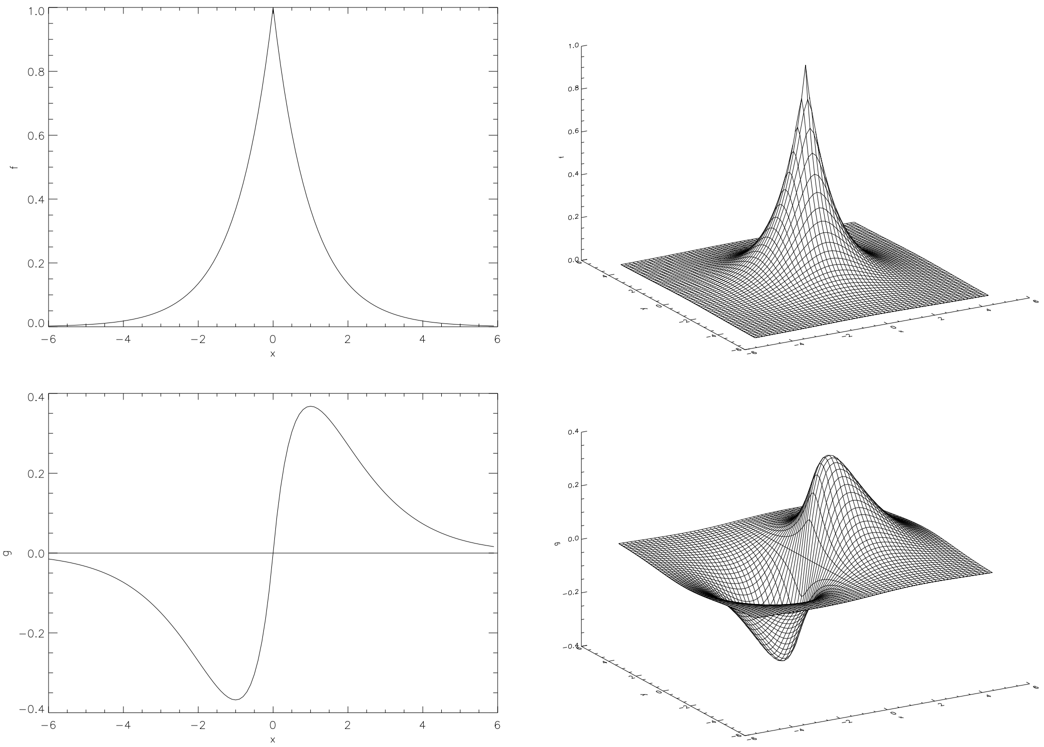


Abbildung 4.1: *Ein- und zweidimensionale Schnitte durch die s-orbitalartige Slaterfunktion* $\mathsf{f}(\vec{r}) := \exp(-|\vec{r}|)$ *(oben) und die p-orbitalartige Slaterfunktion* $\mathsf{g}(\vec{r}) := x\exp(-|\vec{r}|)$ *(unten). Alle Schnitte gehen durch den Zentrierungspunkt* $\vec{r}\,' = \vec{0}$*.*

den Nachteil, daß sie rechentechnisch nur schwer zu handhaben sind. In quantenmechanischen Algorithmen müssen relativ komplizierte Integrale über Produkte von Basisfunktionen mit Potentialen berechnet werden. Falls man Slaterfunktionen als Basisfunktionen wählt, können diese Integrale nur numerisch, nicht aber analytisch berechnet werden. Dementsprechend steigt der Rechenaufwand. Deshalb werden Slater-Basen eher selten eingesetzt.

In der Praxis weiter verbreitet sind aus kernzentrierten *Gaußfunktionen* bestehende Basen. Für einen Kern an $\vec{r}\,'$ haben solche Funktionen die analytische Darstellung

$$\mathcal{P}(\vec{r} - \vec{r}\,')\exp(-\alpha|\vec{r} - \vec{r}\,'|^2).$$

Wir verwenden für diese Funktionen die Bezeichnung „Gaußfunktionen“, auch wenn es sich im Fall $\mathcal{P} \not\equiv 1$ strenggenommen nur um „gaußartige Funktionen“ handelt. Im Unterschied zu Slater-Funktionen fallen Gaußfunktionen exponentiell mit dem Quadrat der Distanz zu $\vec{r}\,'$ ab, also deutlich schneller als die exakten Orbitalfunktionen. Außerdem haben Gaußfunktionen am Kernort nicht die für s-artige Orbitalfunktionen charakteristische Singularität, sondern sind stets unendlich oft differenzierbar. Damit ist eine einzelne Gaußfunktion zur Beschreibung einer Orbitalfunktion nur wenig geeignet. In der Praxis kann dieser Nachteil dadurch aufgewogen werden, daß man an jedem Kern einfach mehrere Gaußfunktionen mit verschiedenen Koeffizienten α verwendet. Der Vorteil der Gaußfunk-

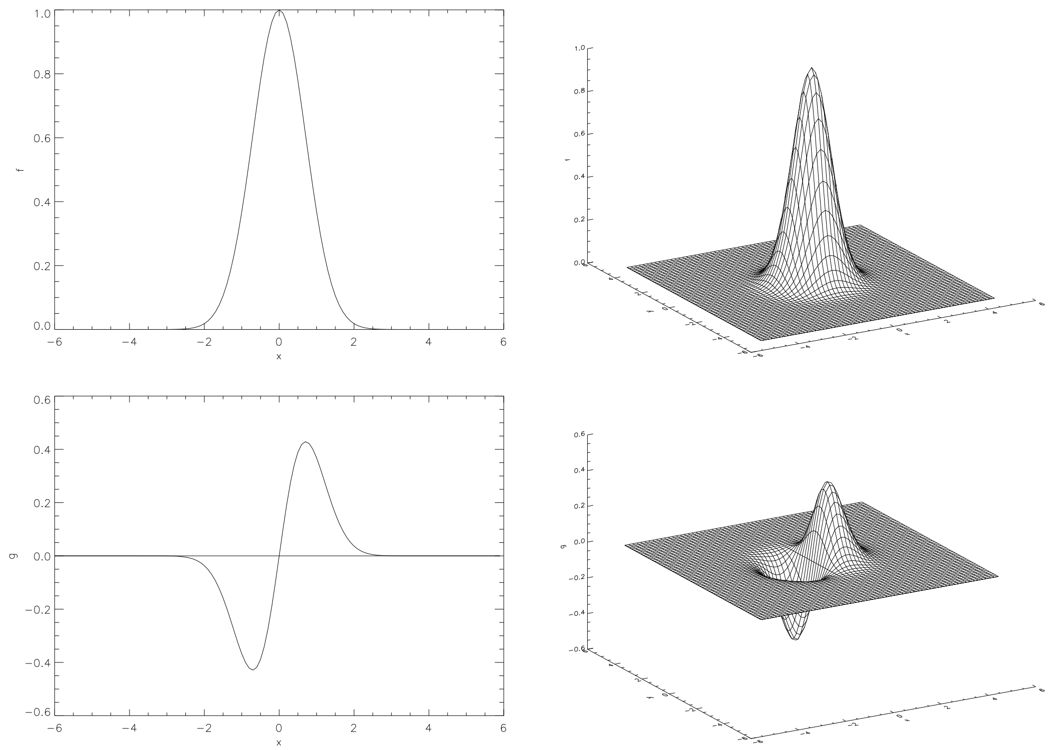


Abbildung 4.2: *Ein- und zweidimensionale Schnitte durch die s-orbitalartige Gaußfunktion* $\mathsf{f}(\vec{r}) := \exp(-|\vec{r}|^2)$ *(oben) und die p-orbitalartige Gaußfunktion* $\mathsf{g}(\vec{r}) := x\exp(-|\vec{r}|^2)$ *(unten). Alle Schnitte gehen durch den Zentrierungspunkt* $\vec{r}\,' = \vec{0}$.

tionen gegenüber den Slaterfunktionen ist, daß sich so gut wie alle Integrale, die bei der Diskretisierung der quantenmechanischen Operatoren aus Kapitel 3 anfallen, analytisch berechnen lassen. Dabei ist hilfreich, daß Gaußfunktionen eine kartesische Produktdarstellung besitzen und das Produkt zweier Gaußfunktionen stets wieder eine Gaußfunktion ist (s. Abschnitt 5.1.1).

Slater- und Gaußfunktionen haben einen großen rechentechnischen Nachteil gemeinsam. Mathematisch exakt betrachtet besitzen sie unendliche Träger, oder zumindest – im Rahmen der Rechengenauigkeit – für kleine α sehr ausgedehnte. Jede Basisfunktion an jedem Atom überlappt bei exakter Rechnung also mit allen anderen Basisfunktionen, auch wenn diese an weit entfernten Atomen zentriert sind. Dies führt zu erheblichem Rechenaufwand.

Der numerisch nur endliche Träger wird von neueren Programmen allerdings ausgenutzt. Dabei kommen *cut-off*-Kriterien zum Einsatz, anhand derer a-priori bestimmt wird, ob eine Integralberechnung benötigt wird oder nicht.

Für Implementierungen der Dichtefunktionalmethode, die Gaußfunktionen als Basis verwenden und keine solchen *cut-off*-Kriterien nutzen, verwenden wir im folgenden zur Abgrenzung von unserer eigenen Implementierung die Begriffe „*Standardimplementierungen*" und „*Standard-Codes*".

Wir propagieren mit dieser Arbeit eine andere Basis als die bisher besprochenen, nämlich eine Finite-Element-Basis. In dieser hat jede Basisfunktion einen derartig beschränkten Träger, daß er nur mit den Trägern weniger anderer Basisfunktionen überlappt. Dies bringt rechentechnische Vorteile, da die Datenstrukturen dann nur dünnbesetzt sind.

Auch approximationstechnisch läßt sich der Einsatz einer solchen Basis rechtfertigen: Slater- und Gaußfunktionen sind gut geeignet zur Beschreibung der Orbitalfunktionen und Potentiale in der unmittelbaren Umgebung des Kerns, an dem sie zentriert sind. Sie eignen sich aber nicht zur Beschreibung dieser Funktionen in der Umgebung anderer Kerne. Wenig naheliegend ist es auch, nur schwach oder gar nicht von den Kernen abhängige Funktionen durch kernzentrierte Basisfunktionen darzustellen, wie beispielsweise die Orbitalfunktionen der Leitungselektronen in Metallen. Deswegen sollten sich kernzentrierte Funktionen unserer Meinung nach nur über die unmittelbare Umgebung der Kerne erstrecken. Zur Modellierung kernferner Anteile der Lösungsfunktionen sollte man besser eine gitterorientierte Basis einsetzen.

Im folgenden beschreiben wir die von uns verwendete Finite-Element-Basis, die wir mit $\mathcal{B}$ bezeichnen, näher. Diese Basis ist hybrid – eine Vereinigung zweier Subbasen verschiedenen Typs, nämlich von $\mathcal{B}^G$ („<u>G</u>rid") und $\mathcal{B}^N$ („<u>N</u>uclei").

In Kernnähe haben die Potentiale und Orbitalfunktionen sehr starke Variation, am Kernort selbst sind sie möglicherweise singulär. Wir verwenden hier mit $\mathcal{B}^N$ einen speziellen Typ von Basisfunktionen. Es sind dies an den Atomkernen zentrierte Gaußfunktionen, die allerdings in einem gewissen Abstand zum Kern geeignet „abgeschnitten" werden. Wir nennen diese Funktionen „*Gaußlets*". Gaußlets erben also die gute Approximationseigenschaft der Gaußfunktionen in Kernnähe, haben aber im Gegensatz zu diesen nur einen endlichen Träger.

Mit wachsendem Abstand zum nächstliegenden Kern nimmt die Variation der Potentiale und Orbitalfunktionen schnell ab. Zur Approximation dieser „glatten" Anteile verwenden wir $\mathcal{B}^G$. Diese Basis besteht aus stückweise polynomialen Funktionen, die an einem kartesischen Gitter orientiert sind, und deckt das gesamte Diskretisierungsgebiet ab. Damit kann $\mathcal{B}^G$ auch Wechselwirkungen zwischen Atomen übertragen, für die die an ihnen zentrierten Gaußlets gegenseitig nicht überlappen.

Würde man an den Kernen keine speziellen Funktionen wie die Gaußlets ein-

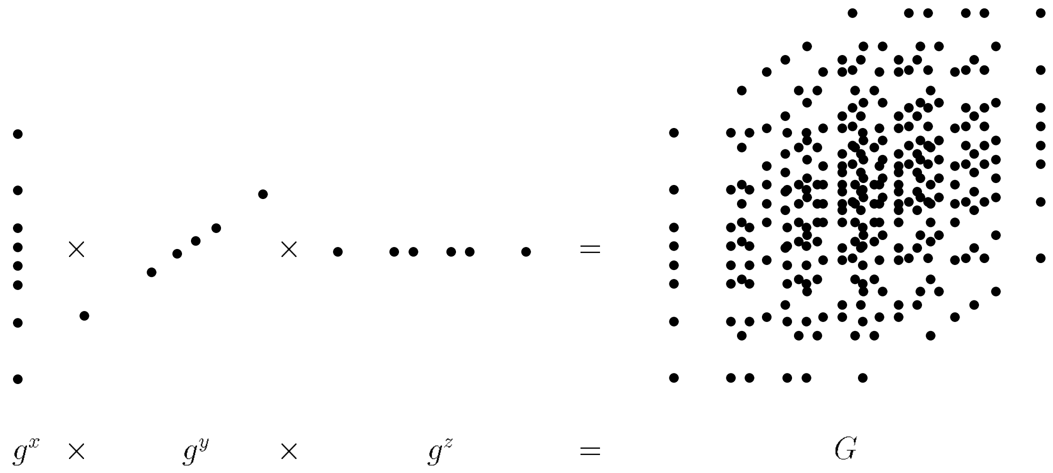


Abbildung 4.3: *Kartesisches Gitter. Das dreidimensionale nichtäquidistante kartesische Gitter G ist durch die eindimensionalen Gitter g^x, g^y und g^z in den Koordinatenrichtungen eindeutig festgelegt.*

setzen, so bräuchte man dort sehr feine Gitter, um die Potentiale und Orbitalfunktionen hinreichend genau zu beschreiben. Dies hätte einen sehr großen Rechenaufwand zur Folge.

Die Darstellung beider Subbasen, $\mathcal{B}^G$ und $\mathcal{B}^N$, läßt sich auf einem niedrigen Niveau vereinheitlichen, was die Programmierung erheblich vereinfacht. Jede Funktion b aus $\mathcal{B}$ hat eine kartesische Produktdarstellung

$$\mathsf{b}(\vec{r}) = \mathsf{b}^x(x)\mathsf{b}^y(y)\mathsf{b}^z(z). \tag{4.4}$$

Betrachten wir eine dieser eindimensionalen Funktionen näher, die wir unter Verzicht auf den Superindex der Koordinatenrichtung als $\mathsf{f}(t)$ bezeichnen. Seien $t_0, \ldots, t_n$ die Punkte des eindimensionalen Gitters in f's Koordinatenrichtung. Dann ist f stückweise definiert:

$$\mathsf{f}(t) = \mathsf{f}_i(t) \quad \text{für } t \in [t_i, t_{i+1}], \quad i = 0, \ldots, n-1. \tag{4.5}$$

Die f_i sind analytisch angebbare Funktionen, welche die Stetigkeitsbedingung

$$\mathsf{f}_i(t_{i+1}) = \mathsf{f}_{i+1}(t_{i+1}), \qquad i = 0, \ldots, n-1$$

erfüllen.

f_i ist für alle Intervalle i das Produkt aus einem Polynom und einer Exponentialfunktion:

$$\mathsf{f}_i(t) := \mathsf{p}_i(t)\mathsf{e}_i(t) \tag{4.6}$$

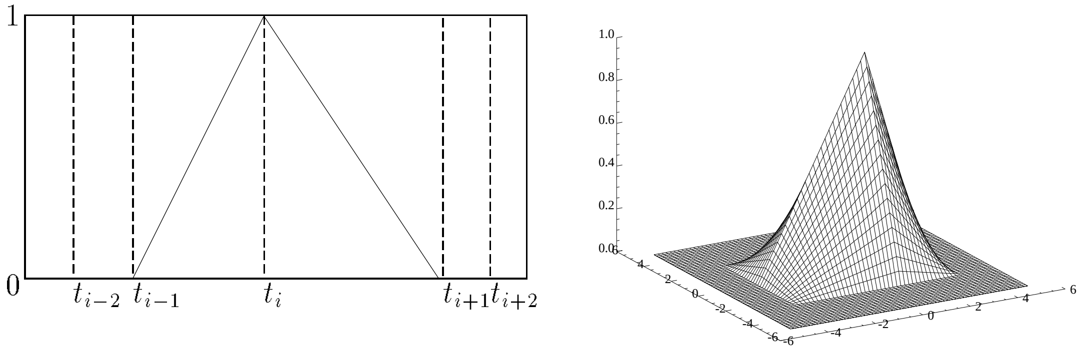


Abbildung 4.4: Hütchenfunktion. Links: *Am Gitterpunkt t_i positionierte eindimensionale Ansatzfunktion.* Rechts: *Die zweidimensionale (bilineare) Basisfunktion ist das kartesische Produkt zweier solchen eindimensionalen Ansatzfunktionen.*

mit

$$\mathsf{p}_i(t) := \sum_{j=0}^{p_i} a_{ij} t^j, \tag{4.7}$$

wobei p_i der Grad des Polynoms p_i ist und

$$\mathsf{e}_i(t) := \exp(-\alpha_i (t - t')^2) \qquad \alpha_i \geq 0. \tag{4.8}$$

Für die folgende Darstellung ist es nützlich, die lineare Funktion ***lin*** durch die Punkte (a, A) und (b, B) zu definieren:

$$\boldsymbol{lin}(t, a, A, b, B) := \frac{B - A}{b - a} t + \frac{bA - aB}{b - a},$$

sowie die kubische Funktion ***cub***, für die wir in a und b zusätzlich die Ableitungen A' und B' vorgeben:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{cub}(t, a, A, A', b, B, B') \;&:=\; \frac{(A' + B')(b - a) - 2(B - A)}{(b - a)^3}(t - a)^2(t - b) \\ &\quad + \frac{B - A - A'(b - a)}{(b - a)^2}(t - a)^2 + A'(t - a) + A. \end{aligned}$$

Konkretisieren wir die allgemeine Darstellung (4.5)-(4.8) zunächst für die Basisfunktionen aus $\mathcal{B}^G$. Diese wählen wir als hermitesche Finite Elemente. In unserer Implementierung können dafür prinzipiell beliebige Polynomgrade $2q - 1,\ q \geq 1$ benutzt werden. Dabei wächst der Speicher- und Rechenzeitbedarf mit q jedoch extrem schnell an: Wenn n die Anzahl der Gitterpunkte darstellt, so erhält man nq^3 Basisfunktionen, daraus resultieren $\mathcal{O}(nq^6)$ Matrixeinträge und $\mathcal{O}(nq^9)$ Integrale über die Produkte dreier Basisfunktionen.

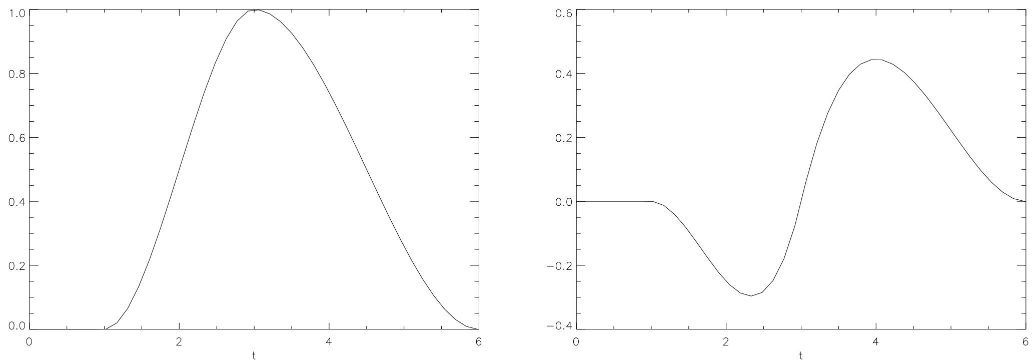


Abbildung 4.5: Links: *An einem Gitterpunkt eines nicht-äquidistanten Gitters positionierte Basisfunktionen vom Typ (4.9).* Rechts: *Basisfunktion vom Typ (4.10). Die Gitterpunkte sind bei* $t = 1, 3$ *und 6.*

Deshalb und aus Gründen der numerischen Stabilität kommen in dieser Arbeit nur die trilinearen und trikubischen ($q = 1$ und $q = 2$) Basen zum Einsatz.

Beginnen wir mit der Beschreibung der trilinearen Basisfunktionen, die auch Hütchenfunktionen genannt werden. Die eindimensionalen Funktionen $\mathsf{f}_i(t)$ sind stückweise linear und haben am Knoten t_i den Wert 1, an allen anderen Gitterpunkten den Wert 0, s. Abbildung 4.4.

Die analytische Darstellung lautet damit

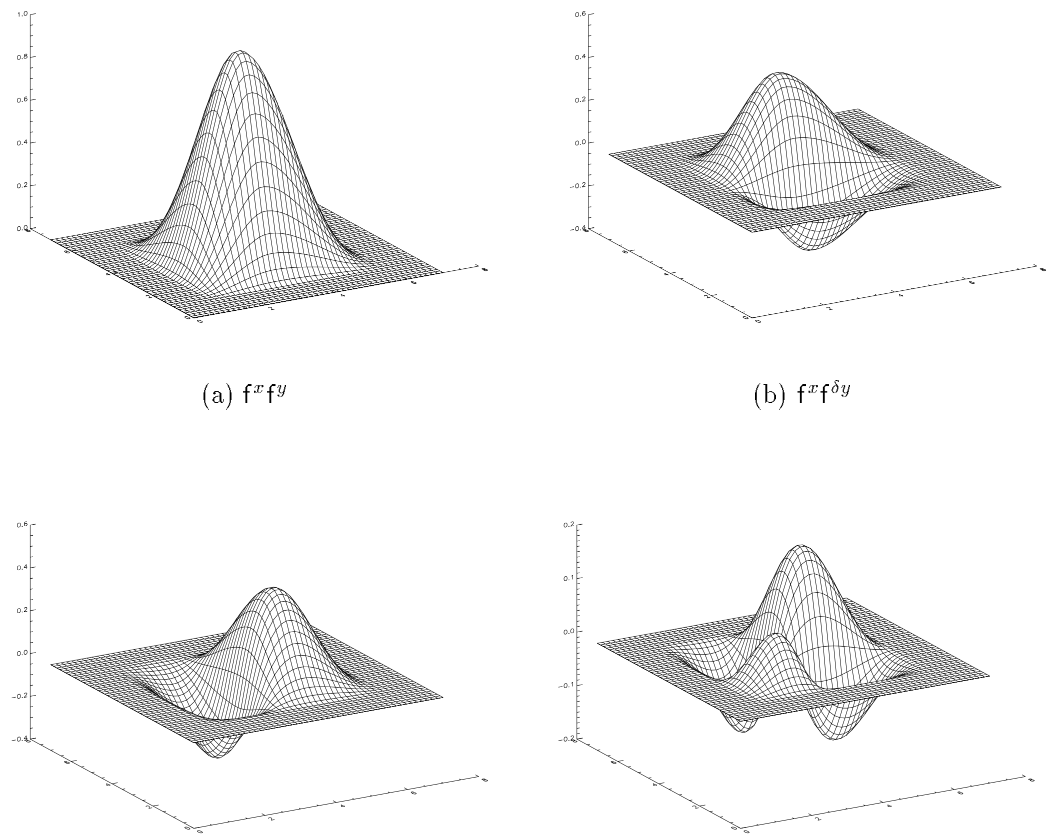
$$\begin{aligned}
\mathsf{f}_{i-1}(t) &= \boldsymbol{lin}(t, t_{i-1}, 0, t_i, 1) \\
\mathsf{f}_i(t) &= \boldsymbol{lin}(t, t_i, 1, t_{i+1}, 0) \\
\mathsf{f}_j(t) &= 0, \quad \forall j \notin \{i-1, i\}.
\end{aligned}$$

In obiger Darstellung (4.5)-(4.8) ist also die Exponentialfunktion e_j für alle j gleich 1 (entsprechend $\alpha_j = 0$).

Für die trikubische Basis benötigen wir je Gitterpunkt t_i zwei stückweise kubische eindimensionale Ansatzfunktionen, vgl. Abbildung 4.5. Zum einen ist dies eine Funktion, die an allen Gitterpunkten den Wert 0 hat, außer am Gitterpunkt t_i, wo sie den Wert 1 annimmt. Die Ableitung dieser Funktion soll an allen Gitterpunkten verschwinden:

$$\begin{aligned}
\mathsf{f}_{i-1}(t) &= \boldsymbol{cub}(t, t_{i-1}, 0, 0, t_i, 1, 0) \\
\mathsf{f}_i(t) &= \boldsymbol{cub}(t, t_i, 1, 0, t_{i+1}, 0, 0) \\
\mathsf{f}_j(t) &= 0, \quad \forall j \notin \{i-1, i\}.
\end{aligned} \tag{4.9}$$

Die zweite Funktion hat an allen Gitterpunkten den Wert 0, gleiches gilt für die Werte ihrer Ableitung außer für den Gitterpunkt t_i, wo die Ableitung den Wert



(a) $\mathsf{f}^x\mathsf{f}^y$ (b) $\mathsf{f}^x\mathsf{f}^{\delta y}$

(c) $\mathsf{f}^{\delta x}\mathsf{f}^y$ (d) $\mathsf{f}^{\delta x}\mathsf{f}^{\delta y}$

Abbildung 4.6: *An einem Gitterpunkt eines nicht-äquidistanten Gitters plazierte bikubische Basisfunktionen.* $\mathsf{f}^x(x)$ *und* $\mathsf{f}^y(y)$ *sind die eindimensionalen Funktionen vom Typ (4.9),* $\mathsf{f}^{\delta x}(x)$ *und* $\mathsf{f}^{\delta y}(y)$ *die Funktionen vom Typ (4.10).*

1 haben soll:

$$\begin{aligned} \mathsf{f}_{i-1}(t) &= \boldsymbol{cub}(t, t_{i-1}, 0, 0, t_i, 0, 1) \\ \mathsf{f}_i(t) &= \boldsymbol{cub}(t, t_i, 0, 1, t_{i+1}, 0, 0) \\ \mathsf{f}_j(t) &= 0, \quad \forall j \notin \{i-1, i\}. \end{aligned} \tag{4.10}$$

Eine trikubische Basisfunktion ist nun das kartesische Produkt dreier Funktionen vom Typ (4.9) oder (4.10). In drei Raumdimensionen erhält man für die trikubische Basis damit je Gitterpunkt acht verschiedene Basisfunktionen. In Abbildung 4.6 sind die vier verschiedenen bikubischen Basisfunktionen dargestellt, die man entsprechend an einem Gitterpunkt in zwei Raumdimensionen erhielte.

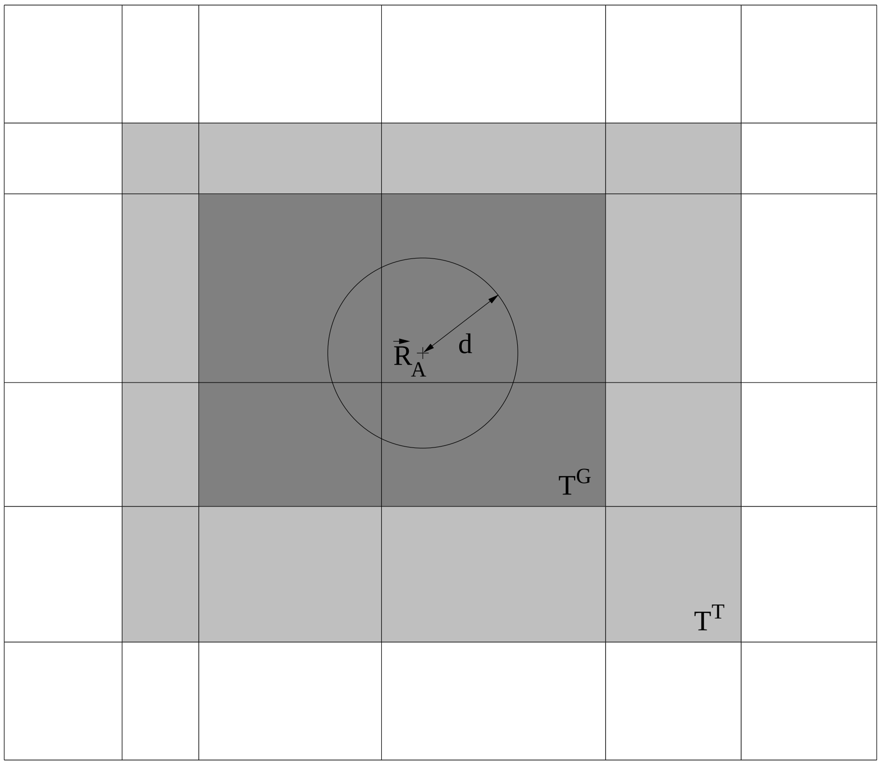


Abbildung 4.7: *Zweidimensionaler durch den Kern führender Schnitt durch den Trägers eines Gaußlets.*

Auch die Basisfunktionen aus $\mathcal{B}^N$ sind kartesische Produkte nach (4.4), bei denen die eindimensionalen Produktfunktionen der Darstellung (4.5)-(4.8) gehorchen.

Die Basis $\mathcal{B}^N$ läßt sich weiter unterteilen in

$$\mathcal{B}^N = \bigoplus_{A=1}^{\boldsymbol{N}^n} \mathcal{B}_A^N,$$

wobei $\mathcal{B}_A^N$ die Teilmenge an Gaußlet-Basisfunktionen ist, die an Kern A zentriert sind.

Der Träger T eines Gaußlets $\mathbf{b}$ aus $\mathcal{B}_A^N$ zerfällt in zwei geschachtelte, quaderförmige und von Gitterlinien begrenzte Bereiche $T = T^G + T^T$. Hierbei ist T^G („Gaussian") ein Gebiet, das den Kern A enthält. T^T („Truncation") ist ein dieses einschließendes Gebiet, vgl. Abbildung 4.7. Der dunkel getönte Bereich T^G in dieser Abbildung ist das Gebiet, das den Kern A enthält und in dem das Gaußlet die analytische Darstellung einer Gaußfunktionen hat. Das Gebiet T^G wird dabei so klein wie möglich gewählt, aber so, daß es eine Kugel mit Mittelpunkt $\vec{\boldsymbol{R}}_A$ und Radius $d := \max\{\boldsymbol{r}^{min}, \boldsymbol{h}^{min}/2\}$ enthält, wobei $\boldsymbol{h}^{min}$ die minimale Maschenweite (über alle Koordinatenrichtungen) der Gitterzelle ist, die den Kern enthält. $\boldsymbol{r}^{min}$ ist eine frei wählbare Konstante, mit der wir sicherstellen können, daß der

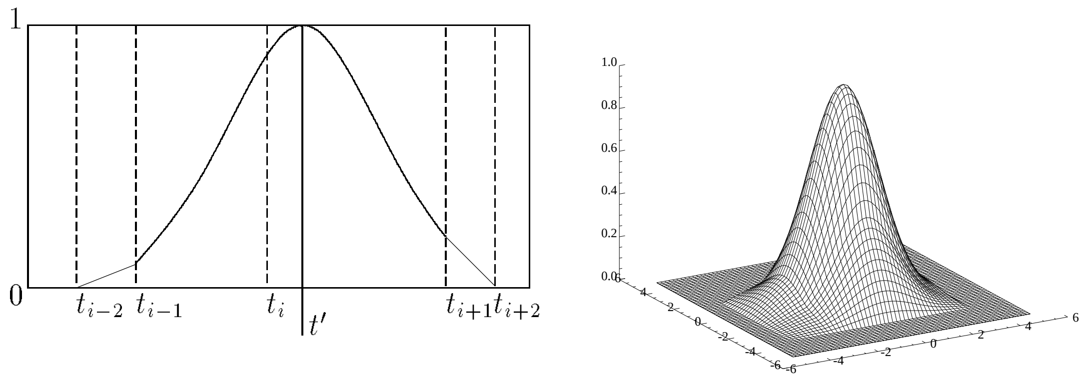


Abbildung 4.8: „Gaußlets.“ Links: *Eindimensionale Ansatzfunktion für ein am Punkt t' zentriertes Gaußlet mit linearen Abschlußfunktionen.* Rechts: *Zweidimensionales kartesisches Produkt solcher Funktionen.*

Radius d eine gewisse Mindestgröße unabhängig von der Maschenweite hat. In dieser Arbeit setzen wir diese Konstante jedoch gleich Null, lassen d also einzig von der lokalen Maschenweite des Gitters abhängen.

Das T^G einschließende und in Abbildung 4.7 heller getönte Gebiet T^T hat eine Breite von einer Maschenweite. In diesem Gebiet hat das Gaußlet in mindestens einer Koordinatenrichtung die Darstellung eines Polynoms, das am Rand von T^G den gleichen Funktionswert wie die Gaußfunktion hat, und am äußeren Rand von T^T den Wert Null annimmt. Dieses Polynom nennen wir die „*Abschlußfunktion*“ des Gaußlets. Es kann sich hierbei um eine lineare Funktion wie in Abbildung 4.8 links handeln oder auch um eine kubische Funktion. Die dreidimensionalen kartesischen Produkte der Gaußlets sind damit in den Eckzellen von T^T trilinear bzw. trikubisch, in den anderen Randzellen haben sie in mindestens einer Koordinatenrichtung weiterhin einen exponentiellen Anteil.

Im Normalfall hat der Träger eines Gaußlets damit eine Ausdehnung von $4 \times 4 \times 4$ Maschenweiten. Sitzt der Atomkern genau in der Mitte zwischen zwei Gitterpunkten, so hat der Träger in der entsprechenden Koordinatenrichtung nur drei Maschenweiten Breite.

Für die analytische Darstellung eines Gaußlets in einer Koordinatenrichtung betrachten wir die Abbildung 4.8 links. Es handelt sich hier in $[t_{i-1}, t_{i+1}]$ um eine an der Kernposition t' zentrierte Gaußfunktion multipliziert mit einem Monom von Grad m (in der Abbildung ist $m = 0$). Die Nullstelle des Monoms ist ebenfalls zur Kernposition hin verschoben. Die analytische Darstellung für eine eindimensionale Ansatzfunktion mit linearen Abschlußfunktionen ist dann:

$$\begin{aligned}
\mathsf{f}_{i-2}(t) &= \boldsymbol{lin}(t, t_{i-2}, 0, t_{i-1}, A_{i-1}) \\
\mathsf{f}_{i-1}(t) &= (t-t')^m \exp(-\alpha(t-t')^2) \\
\mathsf{f}_{i}(t) &= (t-t')^m \exp(-\alpha(t-t')^2) \\
\mathsf{f}_{i+1}(t) &= \boldsymbol{lin}(t, t_{i+1}, A_{i+1}, t_{i+2}, 0) \\
\mathsf{f}_{j}(t) &= 0, \qquad \forall j \notin \{i-2, \ldots, i+1\}
\end{aligned}$$

und entsprechend für kubische Abschlußfunktionen:

$$\begin{aligned}
\mathsf{f}_{i-2}(t) &= \boldsymbol{cub}(t, t_{i-2}, 0, 0, t_{i-1}, A_{i-1}, A'_{i-1}) \\
\mathsf{f}_{i-1}(t) &= (t-t')^m \exp(-\alpha(t-t')^2) \\
\mathsf{f}_{i}(t) &= (t-t')^m \exp(-\alpha(t-t')^2) \\
\mathsf{f}_{i+1}(t) &= \boldsymbol{cub}(t, t_{i+1}, A_{i+1}, A'_{i+1}, t_{i+2}, 0, 0) \\
\mathsf{f}_{j}(t) &= 0, \qquad \forall j \notin \{i-2, \ldots, i+1\}.
\end{aligned}$$

Dabei seien A_{i-1}, A_{i+1} die Werte von $(t-t')^m \exp(-\alpha(t-t')^2)$ an t_{i-1}, t_{i+1} und A'_{i-1}, A'_{i+1} seien die Werte der Ableitung von $(t-t')^m \exp(-\alpha(t-t')^2)$ an t_{i-1}, t_{i+1}.

Die dreidimensionale Gaußlet-Basisfunktion ergibt sich als kartesisches Produkt dreier solcher eindimensionaler Ansatzfunktionen. Falls wir für $\mathcal{B}^G$ trilineare Gitterfunktionen einsetzen, verwenden wir auch – falls wir es nicht anders angeben – lineare Abschlußfunktionen für die Gaußlets. Für trikubische Gitterfunktionen wählen wir entsprechend kubische Abschlußfunktionen.

Die einheitliche Darstellung aller Basisfunktionen im Rahmen (4.4)-(4.8) ist die Grundlage für eine effiziente Funktionsauswertung und Integralberechnung.

Die gewählte Basis besitzt neben der guten Approximationseigenschaft auch zwei große rechentechnische Vorzüge. Zum einen erlaubt es die Darstellung der Basisfunktionen als kartesische Produkte (4.4), alle dreidimensionalen Integrale auf Summen und Produkte eindimensionaler Integrale zurückzuführen (s. Abbildung 4.9 und Abschnitt 5.1.1). Besonders vorteilhaft ist dies für die Funktionen aus $\mathcal{B}^G$, deren Anzahl meist weit größer ist als die der Funktionen in $\mathcal{B}^N$. Für $\mathcal{B}^G$ ist die Anzahl der eindimensionalen Integrale, die berechnet werden muß, von der Größenordnung der Anzahl der inneren Punkte der *eindimensionalen* Gitter. Neben dem Rechenaufwand verringert sich auch der Speicheraufwand, wenn statt der dreidimensionalen nur die eindimensionalen Integrale gespeichert werden.

Der zweite Vorteil: Durch die endlichen Träger unserer Basisfunktionen entstehen dünnbesetzte Matrizen, d.h. die Anzahl der nichtverschwindenden Einträge ist für jede Zeile durch eine Konstante beschränkt. Eine noch größere Rechenzeit- und Speicherplatzersparnis als für die Matrizen ergibt sich für die Dreizentrenintegrale (dies sind Integrale über die Produkte von drei Basisfunktionen, s. spätere

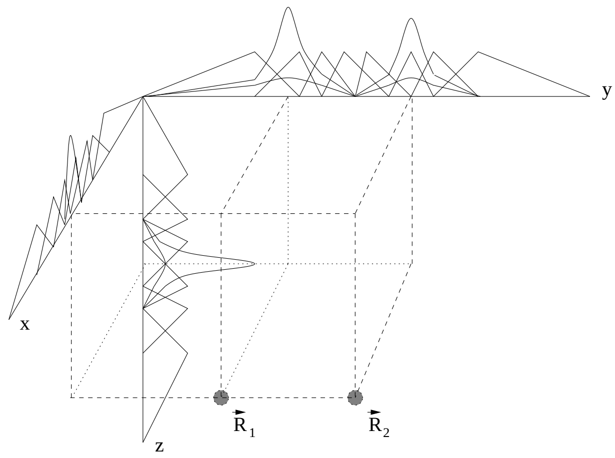


Abbildung 4.9: Kartesische Produkteigenschaft: *Skizziert ist eine Modellsituation mit zwei Atomen. Integrationen müssen nur für die eindimensionalen Ansatzfunktionen in den Koordinatenrichtungen vorgenommen werden. Die Gaußlets sind zur besseren Unterscheidung anders als die Gitterfunktionen skaliert.*

Abschnitte.) Die Anzahl der nichtverschwindenden Dreizentrenintegrale wächst bei uns nur linear mit der Anzahl der Basisfunktionen – ein großer Vorteil gegenüber Basisfunktionen mit unendlichem Träger, für die diese Anzahl kubisch wächst.

Analog zu Standardimplementierungen, in denen an einem Kern mehrere Gaußfunktionen plaziert werden, plazieren wir in unserer Implementierung an einem Kern mehrere Gaußlets. Diese sind für die Kernposition $\vec{\boldsymbol{r}}' = (x', y', z')$ in T^G identisch mit den Gaußfunktionen

$$(x - x')^r (y - y')^s (z - z')^t \exp(-\alpha_{mi} |\vec{\boldsymbol{r}} - \vec{\boldsymbol{r}}'|^2).$$

Der polynomiale Vorfaktor wird oft auch als *kartesisches Polynom* bezeichnet. Der Grad der Monome in diesem Polynom hängt ab von der magnetischen Quantenzahl der Orbitale (z.B. s-artig, p-artig, d-artig oder f-artig), welche mit der Basisfunktion approximiert werden sollen bzw. bei der Approximation der Potentiale davon, ob ein Monopol-, Dipol- oder höherer Multipolanteil angenähert werden soll. Die Summe der Monomgrade $m := r + s + t$ bezeichnen wir im folgenden abkürzend als den *Grad des Gaußlets*.

Zu jedem Grad $m = 0, 1, 2, \ldots$ wählt man in der praktischen Anwendung einen Satz Koeffizienten α_{mi}. Für jeden dieser Koeffizienten erhält man $(m+1)(m+2)/2$ Basisfunktionen, nämlich all diejenigen, für die $r + s + t = m$ gilt (s. Anhang C). Dabei setzen wir für alle Kerne derselben Ordnungszahl die gleichen Folgen von Koeffizienten α_{mi} ein. In Anlehnung an die Gepflogenheiten der Quantenchemie bezeichnen wir diese Koeffizienten für ein bestimmtes Element als *Basissatz*[1].

[1]Basissatz ist bei uns *kein* Synonym für die gesamte verwendete Basis.

Die Gaußlets vom Grad m sollten idealerweise in Analogie zu den Orbitalfunktionen des Wasserstoffs m Knotenebenen besitzen, d.h. Ebenen, in denen sie identisch Null sind. Für $m = 2$ existieren aber nur fünf d-Orbitalfunktionen des Wasserstoffs mit dieser Anzahl von Knotenebenen. In unserem Ansatz verwenden wir jedoch sechs Gaußlets, von denen noch dazu nur drei die gewünschte Knotenebene aufweisen. Ebenso verwenden wir statt sieben physikalisch sinnvoller Funktionen für $m = 3$ deren zehn, usw. Die Funktionen sind allerdings linear unabhängig und enthalten die Funktionen mit der richtigen Zahl von Knotenebenen in ihrem Span. Kugelflächenfunktionen (vgl. Anhang B) als polynomiale Vorfaktoren statt kartesischer Polynome würden annähernd die gleiche Genauigkeit bei kleinerer Dimension der Basis ergeben.

Wir verwenden für die Diskretisierung der Gleichungen in Abschnitt 4.1 im wesentlichen zwei Basen, nämlich $\mathcal{W}$ („w̲ave functions") zur Darstellung der Orbitalfunktionen und der Potentiale $\mathbf{v}^{\mathbf{xc}}_{\langle s\rangle}$, sowie $\mathcal{C}$ („c̲lassical potential") zur Darstellung des klassischen Potentials $\mathbf{v}^{\mathbf{class}}$. Zur Darstellung der Dirichlet-Randfunktion für das Poisson-Problem (4.3) benutzen wir eine dritte, in nicht-trivialen Fällen sehr viel kleinere Basis als $\mathcal{W}$ und $\mathcal{C}$, nämlich $\mathcal{D}$ („d̲irichlet"). Basisfunktionen aus $\mathcal{W}, \mathcal{C}, \mathcal{D}$ bezeichnen wir mit $\mathbf{w}_i, \mathbf{c}_i, \mathbf{d}_i$. Durch den generischen Bezeichner $\mathbf{b}_i$ bezeichnen wir eine Basisfunktion aus einer beliebigen Basis.

$\mathcal{W}$ und $\mathcal{C}$ enthalten für jeden *inneren* Gitterpunkt Basisfunktionen, sowie zusätzlich an den Kernen zentrierte Gaußlets. Wir haben in dieser Arbeit für $\mathcal{W}$ nur trilineare Gitterfunktionen verwendet. Trikubische Gitterfunktionen mit der gegenüber trilinearen Gitterfunktionen achtfach höheren Zahl an Freiheitsgraden machen das Eigenproblem sonst zu rechenaufwendig. $\mathcal{D}$ enthält nur diejenigen hermiteschen Finiten Elemente vom selben Polynomgrad wie $\mathcal{C}$, die an den Randgitterpunkten den Wert 1 annehmen.

Es wäre sicherlich vorteilhaft, für $\mathcal{W}$ und $\mathcal{C}$ verschiedene eigens für den jeweiligen Einsatzzweck optimierte Basissätze zu verwenden. Solche Optimierungen konnten wir im Rahmen dieser Arbeit aber nicht durchführen.

Wir verwenden daher für $\mathcal{W}$ und $\mathcal{C}$ identische Basissätze nach [vD71, Huz84, Kna90], die auch von Standard-Codes eingesetzt werden. Diese Basissätze wurden für die Darstellung der Orbitalfunktionen des jeweiligen Atoms optimiert, und sind in Anhang C tabellarisch aufgeführt.

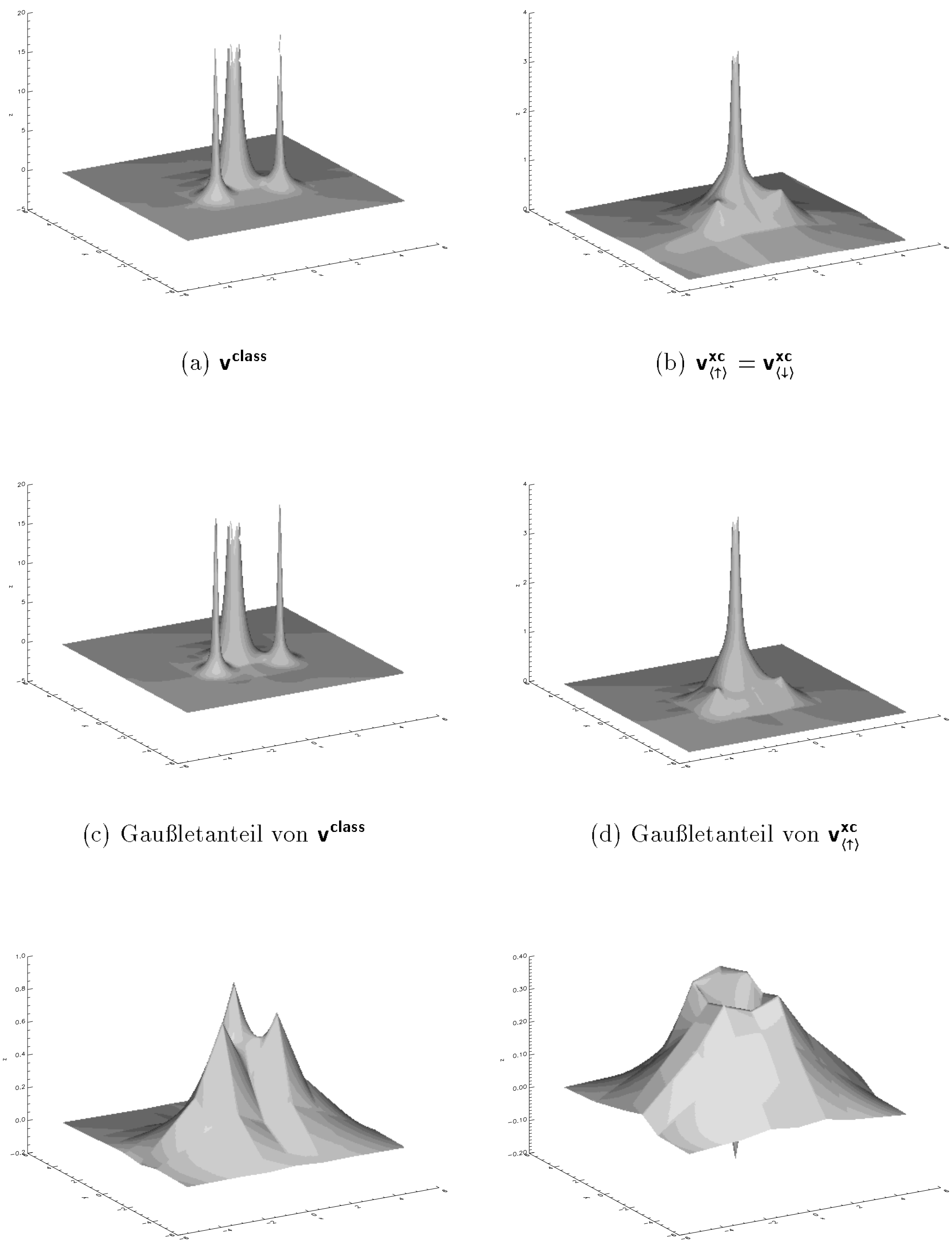
Das kartesische Gitter (und damit das Diskretisierungsgebiet) wird so gewählt, daß es das in jeder Koordinatenrichtung am weitesten außen liegende Atom um mehrere (ca. 10) atomare Einheiten überragt. In diesem Abstand von den Atomkernen haben die Orbitalfunktion und Potentiale nur noch sehr kleine Variation. Dies ist im folgenden wichtig, um Randeinflüsse gut approximieren zu können.

Am Ende dieses Abschnitts zeigen wir Visualisierungen von Schnitten durch Potentiale und Orbitalfunktionen, die unsere Überlegungen etwas illustrieren sollen.

Die Potentiale und Orbitalfunktionen setzen sich wie oben erläutert aus einem Anteil zusammen, der durch die Gaußlet-Basisfunktionen dargestellt wird, und aus einem Anteil, der durch die Gitterfunktionen dargestellt wird. In den Abbildungen 4.10 stellen wir für die zu einem Wassermolekül gehörenden Potentiale $\mathbf{v}^{\mathsf{class}}$ und $\mathbf{v}^{xc}_{(\uparrow)} = \mathbf{v}^{xc}_{(\downarrow)}$ diese Anteile dar, in den Abbildungen 4.11 für die Orbitalfunktionen des Wassermoleküls zum niedrigsten und höchsten besetzten Energieniveau. Wir verwenden in diesem Fall trilineare Gitterfunktionen für die Basen $\mathcal{W} \equiv \mathcal{C}$.

Das Sauerstoffatom liegt dabei im Ursprung, die Wasserstoffatome sind an $(1.1117, \pm 1.4646, 0)$ positioniert. Die Schnitte gehen durch die Zentralebene des Wassermoleküls. Der dargestellte Ausschnitt reicht in allen Abbildungen von $(-5, -5, 0)$ bis $(5, 5, 0)$. In den beiden relevanten Koordinatenrichtungen befinden sich innerhalb des dargestellten Ausschnitts Gitterpunkte bei $0, \pm 1.25, \pm 2.5, \pm 5$.

Man sieht, daß die durch die Gitterfunktionen dargestellten Anteile in Kernnähe betragsmäßig erheblich kleiner sind als die durch die Gaußlets dargestellten, daß also die Darstellung der stark variierenden Funktionsanteile überwiegend mit den Gaußlets erfolgt. Die Bereiche schwacher Variation in größerer Entfernung von den Kernen werden dagegen von den Gitterfunktionen approximiert.



(a) $\mathbf{v}^{\mathbf{class}}$

(b) $\mathbf{v}^{\mathbf{xc}}_{\langle\uparrow\rangle} = \mathbf{v}^{\mathbf{xc}}_{\langle\downarrow\rangle}$

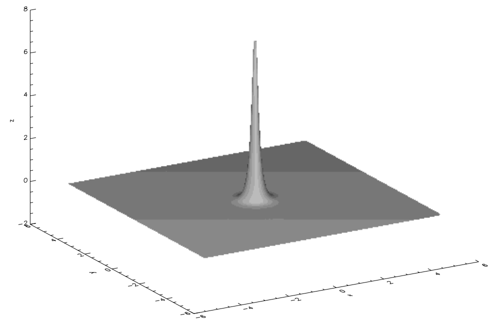
(c) Gaußletanteil von $\mathbf{v}^{\mathbf{class}}$

(d) Gaußletanteil von $\mathbf{v}^{\mathbf{xc}}_{\langle\uparrow\rangle}$

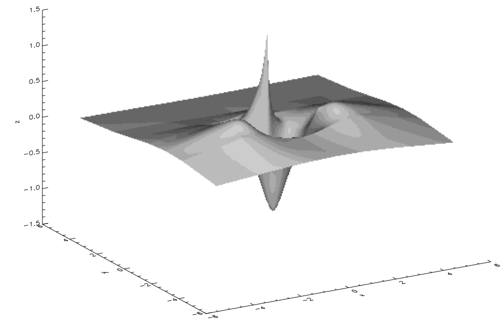
(e) Gitteranteil von $\mathbf{v}^{\mathbf{class}}$

(f) Gitteranteil von $\mathbf{v}^{\mathbf{xc}}_{\langle\uparrow\rangle}$

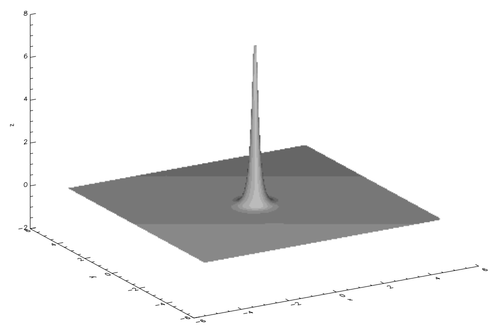
Abbildung 4.10: *(a): Approximation an* $\mathbf{v}^{\mathbf{class}}$*, (b): Approximation an* $\mathbf{v}^{\mathbf{xc}}$*. (c) und (d): Durch die Gaußlets dargestellte Anteile. (e) und (f): Durch die Gitterfunktionen dargestellte Anteile. Die Skalierung ist nicht einheitlich.*



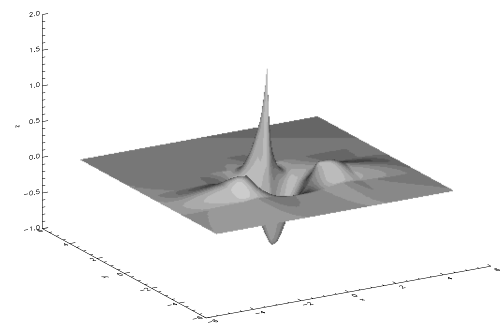
(a) $\mathbf{e}_{1\langle\uparrow\rangle} = \mathbf{e}_{1\langle\downarrow\rangle}$



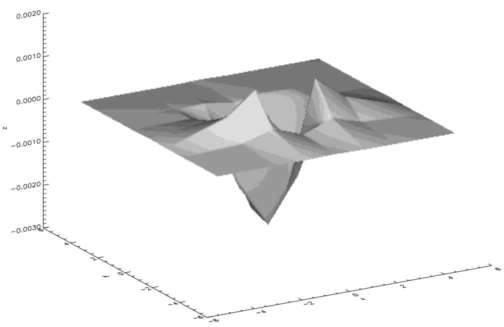
(b) $\mathbf{e}_{5\langle\uparrow\rangle} = \mathbf{e}_{5\langle\downarrow\rangle}$



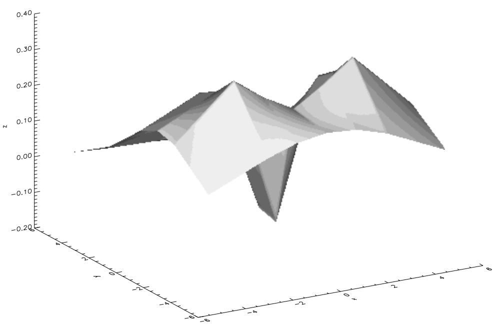
(c) Gaußletanteil von $\mathbf{e}_{1\langle\uparrow\rangle}$



(d) Gaußletanteil von $\mathbf{e}_{5\langle\uparrow\rangle}$



(e) Gitteranteil von $\mathbf{e}_{1\langle\uparrow\rangle}$



(f) Gitteranteil von $\mathbf{e}_{5\langle\uparrow\rangle}$

Abbildung 4.11: *(a): Approximation an den Eigenvektor zum kleinsten Eigenwert, (b): Approximation an den Eigenvektor zum fünftkleinsten Eigenwert, also dem höchsten besetzten Energieniveau. (c) und (d): Durch die Gaußlets dargestellte Anteile. (e) und (f): Durch die Gitterfunktionen dargestellte Anteile. Die Skalierung ist nicht einheitlich.*

4.3 Maschenweite und Koeffizientenkriterium

Verfeinern wir in einem vorgegebenen Diskretisierungsgebiet das Gitter, so bedingt dies eine größere Zahl von Freiheitsgraden. Ein gröberes Gitter hingegen hat zur Folge, daß mehr an verschiedenen Kernen zentrierte Gaußlets gegenseitig überlappende Träger besitzen. Beides erhöht den Rechenaufwand.

Wir müssen hier einen Kompromiß eingehen. Dieser sieht wie folgt aus: Wir wählen die feineren Maschenweiten im Bereich der Bindungslängen im Molekül. Im Inneren großer Moleküle verwenden wir meist eine konstante Maschenweite, z.B. 2 a.u. Mit wachsendem Abstand zum Molekül verwenden wir nach außen hin größer werdende Maschenweiten.

Bei 2 a.u. Maschenweite können mit den Standardeinstellungen aus Abschnitt 4.2 Gaußlets an Atomen überlappen, die bis zu 8 atomare Einheiten voneinander entfernt sind. Dies bedeutet je nach Molekülgeometrie oft bereits einen erheblichen Füllungsgrad der Datenstrukturen.

Wir wollen uns nun der Frage zuwenden, wann ein Gaußlet bei einem gegebenen Gitter nichts mehr zur Approximationsgüte beiträgt. Es ist offensichtlich, daß sich ein Gaußlet um so besser durch Gitterfunktionen darstellen läßt, je kleiner der Exponentialkoeffizient α ist. Im Extremfall $\alpha = 0$ liegt das Gaußlet im Span der Gitterfunktionen.

Eine solche (fast) linear abhängige Basisfunktion beeinflußt die Stabilität des Algorithmus wesentlich, da die bei der Diskretisierung entstehenden Matrizen dann (fast) singulär sind. Für zwei Arten von Matrizen, die wir in unser Implementierung verwenden, ist Rangdefizienz unbedingt zu vermeiden, nämlich für die durch

$$\mathbf{M}_{[ij]} := \int \mathbf{w}_i \mathbf{w}_j \; d\vec{\boldsymbol{r}} \tag{4.11}$$

definierte Massenmatrix $\mathbf{M}$ und die durch

$$\mathbf{L}^{\mathcal{C}}_{[ij]} := \int \nabla \mathbf{c}_i \nabla \mathbf{c}_j \; d\vec{\boldsymbol{r}} \tag{4.12}$$

definierte Laplacematrix $\mathbf{L}^{\mathcal{C}}$. Die Laplacematrix entsteht bei der Diskretisierung des Poissonproblems (4.3) und darf nicht singulär sein, damit das lineare Gleichungssystem eindeutig lösbar ist. Die Massenmatrix entsteht bei der Diskretisierung des Kohn-Sham-Eigenproblems (3.14) und muß unbedingt positiv definit sein.

Zu Koeffizienten eines Basissatzes, die kleiner als eine gewisse Schranke sind, sollten also keine Gaußlets gebildet werden. Wir suchen nun nach einer solchen Schranke, die natürlich von der Maschenweite des Gitters abhängen muß. Wir

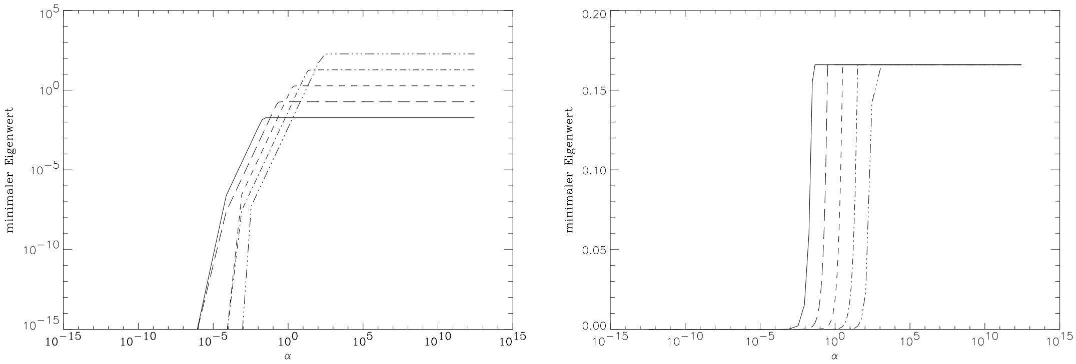


Abbildung 4.12: Links: *Minimaler Eigenwert der Laplacematrix in Abhängigkeit vom Exponentialkoeffizienten* α *des Gaußlets.* Rechts: *Minimaler Eigenwert der Massenmatrix. Die Graphen gehören zu den Maschenweiten* — 10^1, – – $10^{1/2}$, - - 10^0, -·- $10^{-1/2}$, -· · ·- 10^{-1}

bilden dazu eine Basis bestehend aus einem einzelnen Gaußlet und den zu einem kleinen Gitter gehörenden trilinearen Gitterfunktionen. Für diese Basis berechnen wir die kleinsten Eigenwerte von Laplace- und Massenmatrix in Abhängigkeit vom Exponentialkoeffizienten des Gaußlets und der Maschenweite des Gitters.

Es stellt sich heraus, daß die Ergebnisse unabhängig von der Anzahl der Gitterpunkte, der Position des Gaußlets relativ zum Gitter und dem Grad des Gaußlets qualitativ dieselben sind. Den dargestellten Berechnungen liegt ein Gitter mit 8^3 Punkten zugrunde. Das Zentrum des Gaußlets befindet sich in der Mitte des Diskretisierungsgebiets zwischen den Gitterpunkten. Als Grad wählen wir 0, d.h. konstanten polynomialen Anteil. In Abbildung 4.12 sind die zu den Maschenweiten $10^x, x \in \{0, \pm 1/2, \pm 1\}$ berechneten kleinsten Eigenwerte der Laplace- und der Massenmatrix abgebildet. Die minimalen Eigenwerte sowohl der Laplace- als auch der Massenmatrix sind stabil für großes α, fallen für kleiner werdendes α nach einer bestimmten Schranke jedoch exponentiell ab.

Die interessante Beobachtung ist, daß die Graphen im wesentlichen bis auf Translation und Skalierung identisch sind. Die Graphen gehören zu Maschenweiten, die sich um den Faktor $10^{1/2}$ unterscheiden. Die Translation beträgt dagegen stets $\log_{10} 10 = 1$ (man beachte die logarithmische Skala der Abszisse). Dies gilt auch für die Stellen, an denen die kleinsten Eigenwerte beginnen, rapide abzufallen.

Daraus folgt direkt, daß die gesuchte untere Schranke der Exponentialkoeffizienten von $(\boldsymbol{h}^{min})^{-2}$ abhängen sollte. Zur Definition der von uns verwendeten Schranke betrachten wir die dem Gaußlet entsprechende „unbeschnittene" Gaußfunktion. Diese ist das kartesische Produkt dreier eindimensionaler Gaußfunktionen. Eine eindimensionale Gaußfunktion $t^m \exp(-\alpha t^2)$ hat ihre äußeren Wendepunkte bei

$$\pm\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2m+1+\sqrt{8m+1}}{\alpha}}.$$

Damit das Gaußlet in die Basis aufgenommen wird, verlangen wir, daß die Wendepunkte in allen drei Koordinatenrichtungen weniger als $\boldsymbol{h}^{\boldsymbol{min}}$ vom Kern entfernt sind. Daraus resultiert das Kriterium

$$\alpha \geq \frac{2m+1+\sqrt{8m+1}}{(2\boldsymbol{h}^{\boldsymbol{min}})^2}. \tag{4.13}$$

Dieses Kriterium ist sicherlich nicht optimal, liefert aber brauchbare Ergebnisse. In unserer Implementierung gibt es keine obere Schranke für die Exponentialkoeffizienten.

Bei Einsatz des beschriebenen Kriteriums verringert sich die Zahl der kernzentrierten Basisfunktionen bei kleiner werdender Maschenweite. Dies macht Sinn, weil sich die Gitterfunktionen dann immer besser zur Beschreibung der Lösungsfunktionen in Kernnähe eignen.

Wir verwenden dieses Kriterium auch, falls die Gitterfunktionen trikubisch sind. Obwohl dies in unserer Arbeit zu keinen numerischen Problemen führte, sollte für diesen Fall ein gesondertes Kriterium gesucht werden.

Mit dem beschriebenen Koeffizientenkriterium beschließen wir die Beschreibung der Basis. Die Basisfunktionen hängen nun mit den von uns genannten Standardeinstellungen eindeutig von den Basissätzen, den Atompositionen sowie dem kartesischen Gitter ab.

Kapitel 5

Numerischer Algorithmus

Wir können nun mit den von uns gewählten Basisfunktionen den in Abschnitt 4.1 beschriebenen kontinuierlichen Algorithmus diskretisieren. Am Ende dieses Kapitels findet sich ein graphischer Überblick (Abb. 5.2, Seite 60) über die Abfolge der Teilaufgaben, die wir hier zunächst vorstellen wollen.

Dabei beschränken wir uns auf die formale, von den zugrundeliegenden Datenstrukturen unabhängige Darstellung.

5.1 Initialisierungsphase

Die Initialisierungsphase stellt alle für den SCF-Zyklus benötigten Daten bereit.

5.1.1 Berechnung der benötigten Integrale

Alle im SCF-Zyklus benötigten Integrale müssen nur einmal am Beginn eines Programmlaufs berechnet werden. Dies geschieht in unserer Implementierung sehr effizient. Zum einen werden nur diejenigen Integrale berechnet, für die der Integrand von Null verschieden ist. Zum anderen wird die kartesische Produktdarstellung der Basisfunktionen genutzt.

Folgende verschiedene Arten von Integralen treten im Algorithmus auf:

$$\int \mathsf{b}_i \mathsf{b}_j \, d\vec{\boldsymbol{r}}, \qquad \int \nabla \mathsf{b}_i \nabla \mathsf{b}_j \, d\vec{\boldsymbol{r}}, \qquad \int \mathsf{b}_i \mathsf{b}_j \mathsf{b}_k \, d\vec{\boldsymbol{r}}. \tag{5.1}$$

Hierbei seien b_i, b_j und b_k allgemeine Darstellungen von Basisfunktionen aus $\mathcal{W}, \mathcal{C}$ oder $\mathcal{D}$ nach Abschnitt 4.2.

Die erste Art von Integralen benötigen wir für die Massenmatrix (4.11), die zweite unter anderem für die Laplacematrix (4.12). Den dritten Integraltyp bezeichnen wir in dieser Arbeit etwas untreffend als Dreizentrenintegral. Der Begriff ist aus der Quantenchemie übernommen. In Standard-Codes hat jede Basisfunktionen ein atomares Zentrum, und daher stammt der Name für diese Art von Integralen. Die Gitterfunktionen bei uns besitzen aber kein solches Zentrum.

Dreizentrenintegrale werden wir im folgenden öfter benötigen. In praktischen Berechnungen sind sie der speicherplatzlimitierende Faktor, obwohl ihre Anzahl formal nur asymptotisch linear mit der Anzahl der Basisfunktionen wächst. Besonders wegen diesen Integralen müssen wir darauf achten, daß an jedem Punkt des Diskretisierungsgebiets nur wenige Basisfunktionen ungleich Null sind.

Wir erläutern jetzt die Berechnung der einzelnen Integraltypen.

Die Basisfunktionen $\mathsf{b}_i, \mathsf{b}_j, \mathsf{b}_k$ aus $\mathcal{W}, \mathcal{C}$ oder $\mathcal{D}$ besitzen kartesische Produktdarstellungen, z.B. $\mathsf{b}_i(\vec{r}) = \mathsf{b}_i^x(x)\mathsf{b}_i^y(y)\mathsf{b}_i^z(z)$. Damit lassen sich die benötigten Integrale auf Produkte und Summen aus eindimensionalen Integralen zurückführen:

$$\begin{aligned}
\int \mathsf{b}_i\mathsf{b}_j \, d\vec{r} &= \int \mathsf{b}_i^x(x)\mathsf{b}_j^x(x)\,dx \int \mathsf{b}_i^y(y)\mathsf{b}_j^y(y)\,dy \int \mathsf{b}_i^z(z)\mathsf{b}_j^z(z)\,dz \\
\int \nabla\mathsf{b}_i\nabla\mathsf{b}_j \, d\vec{r} &= \int \mathsf{b}_{i\{x\}}^x(x)\mathsf{b}_{j\{x\}}^x(x)\,dx \int \mathsf{b}_i^y(y)\mathsf{b}_j^y(y)\,dy \int \mathsf{b}_i^z(z)\mathsf{b}_j^z(z)\,dz \\
&+ \int \mathsf{b}_i^x(x)\mathsf{b}_j^x(x)\,dx \int \mathsf{b}_{i\{y\}}^y(y)\mathsf{b}_{j\{y\}}^y(y)\,dy \int \mathsf{b}_i^z(z)\mathsf{b}_j^z(z)\,dz \\
&+ \int \mathsf{b}_i^x(x)\mathsf{b}_j^x(x)\,dx \int \mathsf{b}_i^y(y)\mathsf{b}_j^y(y)\,dy \int \mathsf{b}_{i\{z\}}^z(z)\mathsf{b}_{j\{z\}}^z(z)\,dz \\
\int \mathsf{b}_i\mathsf{b}_j\mathsf{b}_k \, d\vec{r} &= \int \mathsf{b}_i^x(x)\mathsf{b}_j^x(x)\mathsf{b}_k^x(x)\,dx \int \mathsf{b}_i^y(y)\mathsf{b}_j^y(y)\mathsf{b}_k^y(y)\,dy \\
&\quad \int \mathsf{b}_i^z(z)\mathsf{b}_j^z(z)\mathsf{b}_k^z(z)\,dz
\end{aligned} \tag{5.2}$$

Wir betrachten folglich nur die Berechnung der eindimensionalen Integrale und verzichten auf die Superindizes, die die Koordinatenrichtung angeben. $\mathsf{f}_i(t)$ stehe nun für eine der eindimensionalen Funktionen $\mathsf{b}_i^x(x), \mathsf{b}_i^y(y), \mathsf{b}_i^z(z)$. Die Funktionen f_i haben innerhalb einer Gitterzelle die analytische Darstellung Polynom mal Exponentialfunktion (vgl. Abschnitt 4.2, allerdings ist der Subindex i hier der Index der Basisfunktion und nicht die Nummer des Trägerintervalls!):

$$\mathsf{f}_i(t) = \mathsf{p}_i(t)\mathsf{e}_i(t) := \left(\sum_{k=0}^{p} a_{ik}t^k\right)\exp(-\alpha_i(t-\beta_i)^2), \quad a_{ik}, \alpha_i, \beta_i \in \mathbb{R}, \alpha_i \geq 0. \tag{5.3}$$

p ist dabei der Grad des Polynoms p_i. Eine solche Funktion nennen wir im weiteren „*Polyexp-Funktion*“.

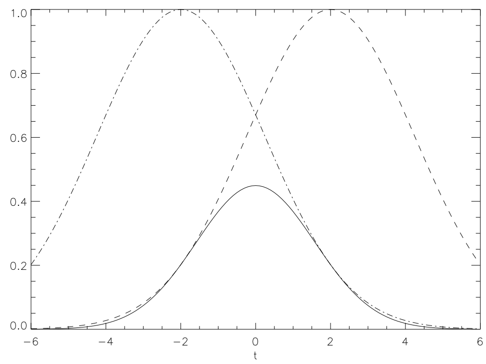


Abbildung 5.1: *Das Produkt der beiden gestrichelt gezeichneten Gaußfunktionen ergibt die durchgezogen gezeichnete Gaußfunktion.*

Die durch die Gitterpunkte abgegrenzten Intervalle sind die Grundintegrationsgebiete. Die Bildung eines Integrals bedeutet also Summation der Teilintegrale über alle Intervalle, die zum Träger des Integranden gehören. Die Berechnung eines Integrals über einem Intervall erfolgt für einen der Integranden aus (5.2) nach folgenden Formeln, die zum Teil wiederholt angewandt werden müssen:

- Falls die Ableitung einer Polyexp-Funktion benötigt wird, bildet man diese nach der Formel

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathsf{f}_i(t) = \left(\frac{\partial}{\partial t}\mathsf{p}_i(t) - 2\alpha_i(t-\beta_i)\mathsf{p}_i(t)\right)\mathsf{e}_i(t).$$

- Produkte von Polyexp-Funktionen $\mathsf{f}_i, \mathsf{f}_j$ faßt man mit folgenden Formeln zu einer Polyexp-Funktion zusammen:
  $\alpha_i = 0, \alpha_j = 0:$

$$\mathsf{f}_i(t)\mathsf{f}_j(t) = \mathsf{p}_i(t)\mathsf{p}_j(t)$$

  o.E. $\alpha_i = 0, \alpha_j > 0:$

$$\mathsf{f}_i(t)\mathsf{f}_j(t) = \mathsf{p}_i(t)\mathsf{p}_j(t)\mathsf{e}_j(t)$$

  $\alpha_i > 0, \alpha_j > 0$:

$$\begin{aligned}\mathsf{f}_i(t)\mathsf{f}_j(t) &= \exp\left(-\alpha_i\alpha_j\frac{(\beta_i-\beta_j)^2}{\alpha_i+\alpha_j}\right)\mathsf{p}_i(t)\mathsf{p}_j(t)\\ &\quad\times\exp\left(-(\alpha_i+\alpha_j)\left(t-\frac{\alpha_i\beta_i+\alpha_j\beta_j}{\alpha_i+\alpha_j}\right)^2\right)\end{aligned}$$

  Hier macht man sich zunutze, daß das Produkt zweier Gaußfunktionen wieder eine Gaußfunktion ergibt (vgl. Abbildung 5.1).

Damit läßt sich jedes der in (5.2) auftretenden eindimensionalen Integrale zurückführen auf ein Integral über eine Polyexp-Funktion. Deswegen lassen wir den Subindex, der die Nummer der Basisfunktion angibt, von nun an weg, und nennen die Polyexp-Funktion einfach nur f. Seien nun a und b die begrenzenden Gitterpunkte des Integrationsintervalls, so kann das Integral über f in diesem Intervall als Summe

$$\int_a^b \mathsf{f}(t)\,dt = \int_a^b \sum_{k=0}^{p} a_k t^k \exp(-\alpha(t-\beta)^2)\,dt = \sum_{k=0}^{p} a_k \int_a^b t^k \exp(-\alpha(t-\beta)^2)\,dt$$

dargestellt werden. Die Integrale $P(k) := \int_a^b t^k \exp(-\alpha(t-\beta)^2)\,dt$ können für den nicht-trivialen Fall $\alpha > 0$ schließlich durch die Rekursionsformeln

$$\begin{aligned} P(k) &= \frac{1}{2\alpha}\left[(k-1)P(k-2) - b^{k-1}\exp(-\alpha(b-\beta)^2)\right. \\ &\quad \left. + a^{k-1}\exp(-\alpha(a-\beta)^2)\right] + \beta P(k-1), \qquad k \geq 1 \\ P(k) &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}(\operatorname{erf}(\sqrt{\alpha}(b-\beta)) - \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha}(a-\beta))), \qquad k = 0 \end{aligned}$$

explizit berechnet werden[1]. erf ist hierbei die effizient auswertbare *Error function*

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

für die es beispielsweise in der *math*-Library der Programmiersprache C eine gleichnamige Routine gibt. Mit den gegebenen Formeln lassen sich alle benötigten Integrale analytisch berechnen.

Die Integrale $\int \mathbf{w}_i \mathbf{w}_j \, d\vec{r}$ und $\int \nabla \mathbf{c}_i \nabla \mathbf{c}_j \, d\vec{r}$ definieren durch (4.11) und (4.12) jeweils die Massenmatrix $\mathbf{M}$ und die Laplacematrix $\mathbf{L}^{\mathcal{C}}$. Durch

$$\mathbf{L}_{[ij]} := \int \nabla \mathbf{w}_i \nabla \mathbf{w}_j \; d\vec{r} \tag{5.4}$$

und

$$\mathbf{L}^{\mathcal{CD}}_{[ij]} := \int \nabla \mathbf{c}_i \nabla \mathbf{d}_j \; d\vec{r} \tag{5.5}$$

definieren wir weitere Laplacematrizen $\mathbf{L}$ und $\mathbf{L}^{\mathcal{CD}}$. Die hochgestellten Indizes spezifizieren hier die Basen, aus denen die im Integranden stehenden Basisfunktionen stammen. Für die Basis $\mathcal{W}$ verzichten wir auf die Angabe des entsprechenden hochgestellten Index. Mit den Dreizentrenintegralen definieren wir die

[1] Die Rekursion erkennt man sofort, wenn man das Integral über $\mathsf{f}'(t)$ bildet. Formal taucht für $k = 1$ in der oberen Formel das undefinierte Integral $P(-1)$ auf. Wegen des dann allerdings verschwindenden Vorfaktors $(k-1)$ spielt dies keine Rolle.

dreidimensionalen Felder $\mathbf{T}, \mathbf{T}^{\mathcal{C}}$ und $\mathbf{T}^{\mathcal{D}}$ durch:

$$\begin{aligned}
\mathbf{T}_{[ijk]} &= \int \mathbf{w}_i \mathbf{w}_j \mathbf{w}_k \; d\vec{\boldsymbol{r}} \\
\mathbf{T}^{\mathcal{C}}_{[ijk]} &= \int \mathbf{w}_i \mathbf{w}_j \mathbf{c}_k \; d\vec{\boldsymbol{r}} \\
\mathbf{T}^{\mathcal{D}}_{[ijk]} &= \int \mathbf{w}_i \mathbf{w}_j \mathbf{d}_k \; d\vec{\boldsymbol{r}}.
\end{aligned} \tag{5.6}$$

Diese Felder $\mathbf{T}^{\mathcal{C}}$ und $\mathbf{T}^{\mathcal{D}}$ sind nur in den beiden ersten Indizes symmetrisch, da diese zu Basisfunktionen der gleichen Basis gehören. Der dritte Index gehört zu einer Basisfunktion aus einer anderen Basis. Diese Basis wird durch den hochgestellten Index spezifiziert.

Alle in diesem Abschnitt definierten Matrizen und dreidimensionalen Felder werden einmalig in der Initialisierungsphase berechnet.

5.1.2 Wahl der Startdichten

Wir benötigen bereits im ersten Iterationsschritt des SCF-Zyklus Näherungen der elektronischen Dichten. Dabei verwenden wir im spinunabhängigen Fall andere Startdichten als im spinabhängigen.

Betrachten wir zunächst den spinabhängigen Fall. Hier wählen wir als Startdichte $\boldsymbol{\rho}_{\langle\uparrow\rangle(0)}$ eine Approximation an die Summe der atomaren Gesamtdichten

$$\boldsymbol{\rho}^{\boldsymbol{\Sigma}}(\vec{\boldsymbol{r}}) \approx \sum_{A} \boldsymbol{\rho}^{at}_{A}(\vec{\boldsymbol{r}} - \vec{\boldsymbol{r}}_A), \tag{5.7}$$

wobei $\boldsymbol{\rho}^{at}_{A}$ die Gesamtdichte für das isolierte im Ursprung gelegene Atom A ist. $\boldsymbol{\rho}_{\langle\downarrow\rangle(0)}$ setzen wir gleich Null.

Im spinunabhängigen Fall setzen wir $\boldsymbol{\rho}_{\langle\uparrow\rangle(0)} = \boldsymbol{\rho}_{\langle\downarrow\rangle(0)} = 1/2\boldsymbol{\rho}^{\boldsymbol{\Sigma}}$.

Aus den Formeln in Kapitel 3 ersieht man, daß die unsymmetrische Initialisierung für den spinabhängigen Fall nur Konsequenzen für die Austausch-Korrelations-Terme hat. Ob andere, weniger ausgeprägt unsymmetrische Initialisierungen, beispielsweise $\boldsymbol{\rho}_{\langle\uparrow\rangle(0)} = 6/10\boldsymbol{\rho}^{\boldsymbol{\Sigma}}$ und $\boldsymbol{\rho}_{\langle\downarrow\rangle(0)} = 4/10\boldsymbol{\rho}^{\boldsymbol{\Sigma}}$ vorteilhaft sind, haben wir nicht getestet.

Zur weiteren Beschreibung des Algorithmus zur Berechnung von $\boldsymbol{\rho}^{\boldsymbol{\Sigma}}$ benötigen wir die Dichtematrizen. Die Dichtematrizen sind die diskreten Analoga der kontinuierlichen Dichten und werden im folgenden sehr oft benötigt.

$\boldsymbol{\rho}_{\langle s\rangle}$ ist nach (3.11) die Summe der Betragsquadrate derjenigen Orbitalfunktionen $\mathbf{e}_{\langle s\rangle i}$, die zu besetzten Orbitalen gehören. Wir beschränken uns dabei im folgenden auf reellwertige Eigenvektoren. Die Approximationen

$$\mathbf{e}_{\langle s\rangle i} = \sum_m \mathbf{e}_{\langle s\rangle i[m]} \mathbf{w}_m$$

der Orbitalfunktionen als Linearkombination von Basisfunktionen $\mathbf{w}_m$ aus $\mathcal{W}$ sind eindeutig festgelegt durch den Vektor der Koeffizienten $\mathbf{e}_{\langle s\rangle i}$. Die symmetrische Spindichtematrix $\mathbf{P}_{\langle s\rangle}$ ist dann definiert durch

$$\mathbf{P}_{\langle s\rangle[mn]} := \sum_i \boldsymbol{n}_{\langle s\rangle i} \mathbf{e}_{\langle s\rangle i[m]} \mathbf{e}_{\langle s\rangle i[n]}. \tag{5.8}$$

Die Spindichtematrix legt die Spindichte bei vorgegebener Basis fest:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\rho}_{\langle s\rangle} &= \sum_i \boldsymbol{n}_{\langle s\rangle i} \mathbf{e}_{\langle s\rangle i} \mathbf{e}_{\langle s\rangle i} = \sum_i \boldsymbol{n}_{\langle s\rangle i} \left(\sum_m \mathbf{e}_{\langle s\rangle i[m]} \mathbf{w}_m \right) \left(\sum_n \mathbf{e}_{\langle s\rangle i[n]} \mathbf{w}_n \right) \\ &= \sum_{m,n} (\sum_i \boldsymbol{n}_{\langle s\rangle i} \mathbf{e}_{\langle s\rangle i[m]} \mathbf{e}_{\langle s\rangle i[n]}) \mathbf{w}_m \mathbf{w}_n = \sum_{m,n} \mathbf{P}_{\langle s\rangle[mn]} \mathbf{w}_m \mathbf{w}_n \end{aligned} \tag{5.9}$$

Die Bedingung $\int \boldsymbol{\rho}_{\langle s\rangle} \, d\vec{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{N}^e_{\langle s\rangle}$ ist äquivalent zu

$$\sum_{m,n} \mathbf{P}_{\langle s\rangle[mn]} \int \mathbf{w}_m \mathbf{w}_n \, d\vec{\boldsymbol{r}} = \sum_{m,n} \mathbf{P}_{\langle s\rangle[mn]} \mathbf{M}_{[mn]} = \mathbf{tr}(P_{\langle s\rangle} M) = \boldsymbol{N}^e_{\langle s\rangle}. \tag{5.10}$$

Hier ist **tr** der Spuroperator. Diese Bedingung läßt sich durch einfache Skalierung der Dichtematrizen leicht erfüllen.

Die Gesamtdichtematrix ist analog zur Gesamtdichte (3.1) gegeben durch $\mathbf{P} := \mathbf{P}_{\langle\uparrow\rangle} + \mathbf{P}_{\langle\downarrow\rangle}$. Damit hat die Gesamtdichte $\boldsymbol{\rho}$ die Darstellung

$$\boldsymbol{\rho} = \sum_{m,n} \mathbf{P}_{[mn]} \mathbf{w}_m \mathbf{w}_n \tag{5.11}$$

und erfüllt die Bedingung $\int \boldsymbol{\rho} \, d\vec{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{N}^e$.

Die Formeln (5.8) bis (5.11) werden wir bei der Beschreibung des Algorithmus noch öfter verwenden.

Kommen wir nun zurück zur Berechnung der Startdichten. Die diskrete Größe, die wir berechnen wollen, ist eine Dichtematrix $\mathbf{P}^{\boldsymbol{\Sigma}}$, die die kontinuierliche Dichte $\boldsymbol{\rho}^{\boldsymbol{\Sigma}}$ festlegt.

Naheliegend wäre es, analog zu (5.7) als Startdichtematrix die Summe der Dichtematrizen aus den Atomrechnungen zu verwenden. Dies ist natürlich nur möglich, falls man für alle Atomrechnungen und die Molekülrechnung dieselben Basen verwendet, was normalerweise nicht der Fall sein wird, da sich die Gitter unterscheiden. Daher müssen wir etwas mehr Aufwand betreiben.

Die Grundidee ist folgende: Wir suchen im Span der Basis $\mathcal{W}$ eine Funktion $\mathsf{d} := \sum_m \mathrm{d}_{[m]}\mathbf{w}_m$, so daß d^2 eine möglichst gute Approximation an $\boldsymbol{\rho}^\Sigma$ darstellt. Aus dieser Wellenfunktion berechnen wir dann eine genäherte Gesamtdichtematrix $\mathbf{P}^\Sigma$ durch

$$\mathbf{P}^\Sigma_{[mn]} = \mathsf{d}_{[m]}\mathsf{d}_{[n]}. \tag{5.12}$$

Die Koeffizienten d erhalten wir durch Lösung eines linearen Ausgleichsproblems (Methode der kleinsten Fehlerquadrate oder *Least-squares-Fit*, s. [Sto89]). Dabei fitten wir eine Linearkombination der Basisfunktionen aus $\mathcal{W}$ an die Funktionswerte von $(\boldsymbol{\rho}^\Sigma)^{1/2}$ an ausgewählten Punkten $\vec{\boldsymbol{r}}_i^{\boldsymbol{fit}}$, nämlich den Gitterpunkten sowie zusätzlichen Punkten in der Nähe der Kerne. Die Wahl dieser Fitpunkte wird in Abschnitt 5.2.2 näher beschrieben, wo sie nochmals zur Anwendung kommen. Die Funktionsauswertungen definieren eine Rechtecksmatrix

$$\mathbf{W}_{[ij]} := \mathbf{w}_j(\vec{\boldsymbol{r}}_i^{\boldsymbol{fit}}),$$

die Auswertungen von $\boldsymbol{\rho}^\Sigma$ den Vektor

$$\mathrm{a}_{[i]} := \boldsymbol{\rho}^\Sigma(\vec{\boldsymbol{r}}_i^{\boldsymbol{fit}}).$$

Um die atomaren Dichten auswerten zu können, benötigen wir die zugehörigen Dichtematrizen. Für alle in unseren Berechnungen auftretenden Elemente (C, H, N und O) haben wir Atomrechnungen durchgeführt und die Dichtematrizen zu den auskonvergierten Gesamtdichten gespeichert[2].

Die zu Atom A vorab berechnete und gespeicherte Dichtematrix sei $\mathbf{P}_A^{\mathbf{at}}$. Eine Punktauswertung der Summendichte $\boldsymbol{\rho}^{\boldsymbol{\Sigma}}$ erfolgt dann nach

$$\boldsymbol{\rho}^{\boldsymbol{\Sigma}}(\vec{\boldsymbol{r}}) = \sum_A \boldsymbol{\rho}_A^{\boldsymbol{at}}(\vec{\boldsymbol{r}} - \vec{\boldsymbol{r}}_A) = \sum_A \sum_{k,l} \mathbf{P}^{\mathbf{at}}_{A[kl]} \mathsf{w}_{A,k}(\vec{\boldsymbol{r}} - \vec{\boldsymbol{r}}_A)\mathsf{w}_{A,l}(\vec{\boldsymbol{r}} - \vec{\boldsymbol{r}}_A).$$

Die $\mathsf{w}_{A,l}$ sind hierbei die Basisfunktionen der für die Atomrechnungen verwendeten Basen $\mathcal{W}_A$.

Wir lösen nun die Normalengleichung

$$\mathbf{W}^T\mathbf{W}\mathrm{d} = \mathbf{W}^T\mathrm{a} \tag{5.13}$$

und erhalten so die gesuchten Koeffizienten d, die durch (5.12) eine Startdichte definieren.

[2] Für diese einmaligen Berechnungen verwandten wir Zufallsstartdichten.

Zur Lösung der linearen Gleichungssyteme verwenden wir in unserer Implementierung wegen der Dünnbesetztheit der Matrizen einen iterativen Löser, der nur Matrix-Vektor-Multiplikationen benötigt, nämlich ein Jacobi-vorkonditioniertes *CG*-Verfahren (*conjugate gradients*, [HS52, BBC+94]). Dabei nutzen wir, daß die Matrizen in allen linearen Gleichungssystemen symmetrisch positiv definit sind.

Die Summe der atomaren Gesamtdichten ist eine gute Näherung für die molekulare Gesamtdichte. Starke Abweichungen sind auf kleinräumige Gebiete in Kernnähe beschränkt. Betragsmäßig kleinere, dafür aber ausgedehntere Abweichungen befinden sich in Bindungszonen. Bei der Berechnung der Startdichtematrix $\mathbf{P}^{\Sigma}$ geht durch die Darstellung mit einer einzigen Wellenfunktion sowie die Umrechnung zwischen den verschiedenen Basen allerdings Genauigkeit verloren.

Dennoch sparen wir mit dieser Wahl der Startdichtematrix ca. 3-5 SCF-Iterationsschritte gegenüber einer Initialisierung, die keinerlei physikalisches Vorwissen nutzt. Verwendet man einen iterativen Eigenlöser, so ist dieses Vorgehen zusätzlich vorteilhaft, weil man mit dem kleinsten Eigenwert aller vorkommenden Atome eine gute Abschätzung für einen geeigneten Shiftfaktor hat (s. Abschnitt 5.2.4).

5.2 Teilaufgaben eines SCF-Iterationsschrittes

Die Dichte und alle von ihr abhängigen Größen ändern sich von Iteration zu Iteration. Dennoch geben wir die Indizes der Iterationsschritte um der Übersichtlichkeit willen nicht eigens an, außer in Abschnitt 5.2.6, wo sie für das Verständnis wichtig sind.

5.2.1 Berechnung des klassischen Potentials

Mit dieser Teilaufgabe erfolgt der Einstieg in den SCF-Zyklus. Wir diskretisieren zunächst die kontinuierliche Poissongleichung (4.3) und berechnen im Span von $\mathcal{C}$ eine Approximation $\tilde{\mathbf{v}}^{\mathbf{class}}$ an $\mathbf{v}^{\mathbf{class}}$.

Damit das durch die Poisson-Gleichung beschriebene Problem auf einem endlichen Diskretisierungsgebiet sachgemäß gestellt ist, müssen wir geeignete Randbedingungen vorgeben und diese bei der Diskretisierung integrieren. Wir stellen Dirichlet-Randbedingungen, fordern also, daß die approximative Lösung $\tilde{\mathbf{v}}^{\mathbf{class}}$ auf dem Rand des Diskretisierungsgebiets identisch zu einer festgelegten Randfunktion $\mathbf{g}^{\mathbf{class}}$ ist. Diese Randfunktion stellen wir in der Basis $\mathcal{D}$ dar:

$$\mathbf{g}^{\mathbf{class}} = \sum_{l} \mathrm{g}_{[l]}^{\mathrm{class}} \mathbf{d}_l.$$

Wir müssen nun den Koeffizientenvektor $\mathbf{g}^{\mathbf{class}}$ physikalisch sinnvoll festlegen. Für ungeladene Moleküle bieten sich Koeffizienten gleich Null an, da die Differenz von $\mathsf{v}^{\mathsf{coul}}$ und v^{ne} für solche Moleküle exponentiell abfällt und damit $\mathsf{g}^{\mathsf{class}} \equiv 0$ eine gute Näherung darstellt. Dies scheint für die Größe der Diskretisierungsgebiete, wie wir sie in Abschnitt 4.2, Seite 35, festgelgt haben, gute Genauigkeiten zu ergeben. Schwieriger ist es bei geladenen Molekülen und Atomen. Jede Basisfunktion d_l aus $\mathcal{D}$ nimmt an genau einem der Randgitterpunkte den Wert 1 an. An diesem Punkt werten wir die Funktion

$$\mathsf{dir}(\vec{\boldsymbol{r}}, \mu) := \mu \left(\sum_A \boldsymbol{Z}_A \right)^{-1} \sum_A \frac{\boldsymbol{Z}_A}{|\vec{\boldsymbol{r}} - \vec{\boldsymbol{R}}_A|}. \tag{5.14}$$

aus, die wir in Abschnitt 5.3 nochmals benötigen. Dabei ist μ hier die negative Gesamtladung $\boldsymbol{N}^e - \sum_A \boldsymbol{Z}_A$ des Moleküls. Das Ergebnis dieser Auswertung verwenden wir als Koeffizient $\mathbf{g}^{\mathbf{class}}_{[l]}$. Die zugrundeliegende Idee ist, daß die Elektronenverteilung und die Potentiale wesentlich von der Kernladungszahl und der Position der Atome abhängen. Allerdings ist dieser Zusammenhang nicht immer strikt gegeben (vgl. das Konzept der Elektronegativität).

Wir bestimmen nun die Approximation $\tilde{\mathsf{v}}^{\mathsf{class}}$ als Linearkombination

$$\tilde{\mathsf{v}}^{\mathsf{class}} = \sum_i \mathbf{v}^{\mathbf{class}}_{[i]} \mathsf{c}_i + \mathsf{g}^{\mathsf{class}}$$

von Basisfunktionen c_i aus $\mathcal{C}$ und der Randfunktion $\mathsf{g}^{\mathsf{class}}$. Dabei ist nur der Koeffizientenvektor $\mathbf{v}^{\mathbf{class}}$ unbekannt.

Wir setzen diese Approximation für $\mathsf{v}^{\mathsf{class}}$ in das Poissonproblem (4.3) ein, multiplizieren beide Seiten mit einer Testfunktion c_j aus $\mathcal{C}$ und integrieren[3]. Damit erhalten wir:

$$\begin{aligned} \sum_i \mathbf{v}^{\mathbf{class}}_{[i]} \left(\int \nabla \mathsf{c}_i \nabla \mathsf{c}_j \, d\vec{\boldsymbol{r}} \right) \quad + \quad \sum_k \mathbf{g}_{[k]} \int \nabla \mathsf{d}_k \nabla \mathsf{c}_j \, d\vec{\boldsymbol{r}} & \\ = \quad 4\pi \left(\int \boldsymbol{\rho} \mathsf{c}_j \, d\vec{\boldsymbol{r}} - \sum_A \boldsymbol{Z}_A \int \boldsymbol{\delta}(\vec{\boldsymbol{R}}_A) \mathsf{c}_j \, d\vec{\boldsymbol{r}} \right) & \end{aligned}$$

Für die Umformung von $\boldsymbol{\Delta} \to \nabla\nabla$ verwendeten wir den Satz von Green. Wir bringen alle bekannten Ausdrücke auf die rechte Seite. Damit ergibt sich ein lineares Gleichungssystem für den Koeffizientenvektor $\mathbf{v}^{\mathbf{class}}$:

$$\begin{aligned} \sum_i \mathbf{L}^{\mathcal{C}}_{[ji]} \mathbf{v}^{\mathbf{class}}_{[i]} \quad = \quad & 4\pi \left(\sum_{k,l} \mathbf{P}_{[kl]} \mathbf{T}^{\mathcal{C}}_{[klj]} - \sum_A \boldsymbol{Z}_A \mathsf{c}_j(\vec{\boldsymbol{R}}_A) \right) \\ & - \sum_k \mathbf{g}_{[k]} \mathbf{L}^{\mathcal{CD}}_{[kj]}. \end{aligned} \tag{5.15}$$

[3]Wir wählen also in der Finite-Element-Terminologie den Testraum identisch zum Ansatzraum, was für symmetrische Operatoren optimal ist.

Dabei verwendeten wir auf der rechten Seite die Darstellung der Dichte durch (5.11) sowie die Eigenschaft der Dirac'schen Deltafunktion, bei Integration in eine Punktauswertung überzugehen. Die Lösung des linearen Gleichungssystems (5.15) erfolgt wieder mit dem *CG*-Verfahren.

5.2.2 Berechnung der Austausch-Korrelations-Potentiale

Auf den physikalischen Hintergrund des Austausch-Korrelations-Potentials sind wir bereits in Kapitel 3 eingegangen. Für dieses Potential gibt es keine exakte Darstellung, so daß wir auf Näherungen zurückgreifen müssen. Diese Näherungen lassen sich nicht so elegant in den Ritz-Ansatz einbetten wie das klassische Potential. Wir können die genäherten Potentiale $\mathsf{v}^{\mathsf{xc}}_{\langle s\rangle}$ nur punktweise auswerten. Die meisten Implementierungen der Dichtefunktionalmethode berechnen daher die Integralelemente $\int \mathsf{w}_i \mathsf{v}^{\mathsf{xc}}_{\langle s\rangle} \mathsf{w}_j \, d\vec{r}$ durch numerische Integration, also durch Summation von gewichteten Auswertungen des Integranden. Dazu verwenden sie an den Kernen orientierte radiale Integrationsgitter, die sich auch überlappen können. Diese Wahl des Integrationsgitters ist sicherlich angemessen für die kernorientierten Gaußfunktionen, aber nicht für unsere hybride Basis. Da die Träger der Basisfunktionen in unserem Ansatz durch kartesische Gitterlinien begrenzt sind, führten radiale Integrationsgitter zu schwierig zu berechnenden Integrationsgewichten. Kartesische Integrationsgitter wiederum würden in Kernnähe keine ausreichende Genauigkeit ergeben.

Statt einer numerischen Integration bestimmen wir daher ein $\mathsf{v}^{\mathsf{xc}}_{\langle s\rangle}$ approximierendes Potential

$$\tilde{\mathsf{v}}^{\mathsf{xc}}_{\langle s\rangle} = \sum_i \mathrm{v}^{\mathsf{xc}}_{\langle s\rangle[i]} \mathsf{w}_i .$$

Da das Austausch-Korrelations-Potential exponentiell abfällt, machen wir nur einen kleinen Fehler, wenn wir dafür Randeinflüsse vernachlässigen. Analog dem Vorgehen zur Bestimmung der Startdichte in Abschnitt 5.1.2 werten wir das Austausch-Korrelations-Potential $\mathsf{v}^{\mathsf{xc}}_{\langle s\rangle}$ an ausgewählten Punkten $\vec{r}^{\,fit}_i$ aus. Dies definiert uns einen Vektor

$$\mathrm{x}_{\langle s\rangle[i]} := \mathsf{v}^{\mathsf{xc}}_{\langle s\rangle}(\vec{r}^{\,fit}_i).$$

Den Koeffizientenvektor $\mathbf{v}^{\mathsf{xc}}_{\langle s\rangle}$ erhalten wir dann als Lösung der Normalengleichung

$$\mathbf{W}^T \mathbf{W} \mathbf{v}^{\mathsf{xc}}_{\langle s\rangle} = \mathbf{W}^T \mathrm{x}_{\langle s\rangle}. \tag{5.16}$$

Dieses Gleichungssystem lösen wir wieder mit dem *CG*-Verfahren.

Die Genauigkeit der approximativen Austausch-Korrelations-Potentiale hängt sensibel von der Wahl der Fitpunkte ab. Mehr Fitpunkte bedeuten keineswegs mehr Genauigkeit.

Wir legen die Fitpunkte $\vec{r}_i^{fit}$ in unserer Arbeit wie folgt fest: Jeder Gitterpunkt gehört zu ihnen, ferner die Kernpositionen und für jede kernzentrierte Funktion acht weitere Punkte. Jedes Gaußlet hat am Kern die Darstellung einer Gaußfunktion. Diese Gaußfunktion wiederum ist das kartesische Produkt dreier eindimensionaler Gaußfunktionen. Die kartesischen Produkte der beiden äußeren Wendepunkte dieser eindimensionalen Gaußfunktionen legen nun die acht Fitpunkte fest.

Durch diese spezielle Wahl der Fitpunkte ist der Rang der Matrix $\mathbf{W}$ größer oder gleich der Dimension der Basis $\mathcal{W}$ und das Gleichungssystem (5.16) somit eindeutig lösbar. Ebenso ist damit sichergestellt, daß im Träger eines jeden Gaußlets Fitpunkte liegen.

Sowohl LSD- als auch GGA-Potentiale lassen sich in unseren Ansatz integrieren. Für letztere benötigt man Ableitungen der Dichten. Wir haben zwar mehrere GGA-Potentiale implementiert, es konnte im Rahmen dieser Arbeit aber nicht untersucht werden, ob sich eines dieser Potentiale für unsere Implementierung besonders gut eignet.

Für die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse verwenden wir für die Austausch-Wechselwirkung ausschließlich das X^α-Potential mit $\alpha = 2/3$ (in der Literatur auch als Dirac-Slater-Potential bekannt). Für die Korrelation verwenden wir das Potential nach Vosko, Wilk und Nusair (*VWN*, s. [VWN80],[JGP93]). Beides sind LSD-Potentiale und damit sehr einfach in der Auswertung. Wir benötigen an einem gegebenen Punkt nur die Werte der Dichten $\boldsymbol{\rho}_{\langle s\rangle}$.

Diese berechnen wir mit der Darstellung (5.9) der Spindichte:

$$\boldsymbol{\rho}_{\langle s\rangle}(\vec{r}) = \sum_{m,n} \mathbf{P}_{\langle s\rangle[mn]} \mathsf{w}_m(\vec{r}) \mathsf{w}_n(\vec{r}). \tag{5.17}$$

In Anhang D werden die X^α-und VWN-Potentiale definiert.

5.2.3 Aufbau der Hamiltonmatrizen

Wenden wir uns nun der Aufgabe zu, die Kohn-Sham-Gleichungen (3.14) in algebraische verallgemeinerte Eigenwertprobleme zu überführen. Dazu multiplizieren wir sie von links und rechts mit einer Basisfunktion aus $\mathcal{W}$ und integrieren. Auf der linken Seite entsteht die Hamiltonmatrix $\mathbf{H}_{\langle s\rangle}$, die durch

$$\mathbf{H}_{\langle s\rangle[ij]} := \int \mathsf{w}_i \mathsf{H}_{\langle s\rangle} \mathsf{w}_j \; d\vec{r}$$

definiert ist. Analog zur Darstellung von $\mathsf{H}_{\langle s\rangle}$ als Summe $\mathsf{H}_{\langle s\rangle} = -\frac{1}{2}\boldsymbol{\Delta} + \mathsf{v}^{\mathsf{class}} + \mathsf{v}^{xc}_{\langle s\rangle}$ spalten wir $\mathbf{H}_{\langle s\rangle}$ auf in

$$\mathbf{H}_{\langle s\rangle} = \mathbf{H}^{\mathbf{kin}} + \mathbf{H}^{\mathbf{class}} + \mathbf{H}^{\mathbf{xc}}_{\langle s\rangle},$$

und betrachten die Berechnung der Matrixelemente für die Summanden.

Der kinetische Anteil der Hamiltonmatrix $\mathbf{H}^{\mathbf{kin}}$ ist gegeben durch die Integrale über die Produkte der Gradienten der Basisfunktionen:

$$\mathbf{H}^{\mathbf{kin}}_{[ij]} = -\frac{1}{2}\int \mathbf{w}_i \boldsymbol{\Delta} \mathbf{w}_j \; d\vec{\boldsymbol{r}} = \frac{1}{2}\int \nabla \mathbf{w}_i \nabla \mathbf{w}_j \; d\vec{\boldsymbol{r}} = \frac{1}{2}\mathbf{L}_{[ij]}. \tag{5.18}$$

Die Berechnung der Integrale (5.18) haben wir bereits in Abschnitt 5.1.1 besprochen. Da $\mathbf{H}^{\mathbf{kin}} = 1/2\mathbf{L}$ nicht von der Dichte abhängt, muß es nur einmalig in der Initialisierungsphase berechnet werden.

Die Elemente des vom Potential $\mathbf{v}^{\mathbf{class}}$ abhängigen Matrixteils $\mathbf{H}^{\mathbf{class}}$ erhalten wir mit dem in Abschnitt 5.2.1 berechneten approximativen Potential

$$\tilde{\mathbf{v}}^{\mathbf{class}} = \sum_l \mathrm{v}^{\mathbf{class}}_{[l]} \mathbf{c}_l + \sum_k \mathrm{g}^{\mathbf{class}}_{[k]} \mathbf{d}_{[k]}$$

näherungsweise durch

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}^{\mathbf{class}}_{[ij]} &\approx \int \mathbf{w}_i \tilde{\mathbf{v}}^{\mathbf{class}} \mathbf{w}_j \; d\vec{\boldsymbol{r}} = \sum_l \mathrm{v}^{\mathbf{class}}_{[l]} \int \mathbf{w}_i \mathbf{c}_l \mathbf{w}_j \; d\vec{\boldsymbol{r}} + \sum_k \mathrm{g}^{\mathbf{class}}_{[k]} \int \mathbf{w}_i \mathbf{d}_k \mathbf{w}_j \; d\vec{\boldsymbol{r}} \\
&= \sum_l \mathrm{v}^{\mathbf{class}}_{[l]} \mathbf{T}^{\mathcal{C}}_{[ijl]} + \sum_k \mathrm{g}^{\mathbf{class}}_{[k]} \mathbf{T}^{\mathcal{D}}_{[ijk]}.
\end{aligned}$$

Auf dieselbe Weise erhalten wir eine Näherung des von $\mathbf{v}^{\mathbf{xc}}_{\langle s\rangle}$ abhängigen Matrixanteils $\mathbf{H}^{\mathbf{xc}}_{\langle s\rangle}$ mit dem in Abschnitt 5.2.2 berechneten approximativen Austausch-Korrelations-Potential

$$\tilde{\mathbf{v}}^{\mathbf{xc}}_{\langle s\rangle} = \sum_l \mathrm{v}^{\mathbf{xc}}_{\langle s\rangle[l]} \mathbf{w}_l$$

als

$$\mathbf{H}^{\mathbf{xc}}_{\langle s\rangle[ij]} \approx \int \mathbf{w}_i \tilde{\mathbf{v}}^{\mathbf{xc}}_{\langle s\rangle} \mathbf{w}_j \; d\vec{\boldsymbol{r}} = \sum_l \mathrm{v}^{\mathbf{xc}}_{\langle s\rangle[l]} \int \mathbf{w}_i \mathbf{w}_l \mathbf{w}_j \; d\vec{\boldsymbol{r}} = \sum_l \mathrm{v}^{\mathbf{xc}}_{\langle s\rangle[l]} \mathbf{T}_{[ijl]}. \tag{5.19}$$

Diese Art, die Integralelemente zu berechnen, entspräche zusammen mit dem Fit in Abschnitt 5.2.2 für eine nur aus Gitterfunktionen bestehende Basis einfachen Quadraturformeln.

Bei der Diskretisierung der Kohn-Sham-Gleichungen (3.14) entsteht auf der rechten Seite auch die Massenmatrix $\mathbf{M}$ (4.11), die bereits in der Initialisierungsphase vorab berechnet wurde.

Die Anteile $\mathbf{H}^{\mathbf{class}}$ und $\mathbf{H}^{\mathbf{xc}}_{\langle s\rangle}$ der Hamiltonmatrix berechnen wir dagegen in jedem Iterationsschritt des SCF-Zyklus neu, da sie von den Dichten $\boldsymbol{\rho}_{\langle s\rangle}$ abhängen.

5.2.4 Lösung der Eigenprobleme

Mit den im vorigen Abschnitt berechneten Hamiltonmatrizen $\mathbf{H}_{\langle s\rangle}$ und der in der Initialisierungsphase berechneten Massenmatrix $\mathbf{M}$ haben wir nun zwei algebraische verallgemeinerte Eigenprobleme

$$\mathbf{H}_{\langle s\rangle}\mathbf{e}_{\langle s\rangle i} = \epsilon_{\langle s\rangle i}\mathbf{M}\mathbf{e}_{\langle s\rangle i}. \tag{5.20}$$

Die $\mathbf{H}_{\langle s\rangle}$ sind symmetrisch und $\mathbf{M}$ überdies sogar noch positiv definit. Damit sind die Eigenwerte $\epsilon_{\langle s\rangle i}$ und Eigenvektoren $\mathbf{e}_{\langle s\rangle i}$ reell. Von diesen Eigenpaaren benötigen wir diejenigen zu den kleinsten Eigenwerten, welche zu besetzten Orbitalen korrespondieren.

Für dieses Eigenproblem gibt es eine Reihe von Lösungsalgorithmen. Da die Matrizen alle dünnbesetzt sind, galt unser erstes Augenmerk natürlich Lösern, mit denen man diese Eigenschaft ausnutzen kann. Solche Löser erfordern nur Matrix-Vektor-Multiplikationen, meist Multiplikation eines Vektors mit der Matrix $(\mathbf{H}_{\langle s\rangle} + \tau\mathbf{M})^{-1}$ (*Shift and invert*, wird natürlich implementiert durch die Lösung eines Gleichungssystems) und mit der Massenmatrix $\mathbf{M}$. Der *Shift* $\tau > 0$ muß so gewählt sein, daß $\mathbf{H}_{\langle s\rangle} + \tau\mathbf{M}$ symmetrisch positiv definit ist, denn die gängigen Löser können nur die betragsmäßig kleinsten, nicht aber die kleinsten Eigenwerte berechnen. Der Shift verschiebt die Eigenwerte um τ und läßt die Eigenvektoren unverändert. Als Anhaltspunkt für ein geeignetes τ kann bei guter Wahl der Startdichte das Maximum aller mit -1 multiplizierten 1s-Eigenwerte der im Molekül vorkommenden Atome dienen (vgl. Abschnitt 5.1.2). Der Shift kann zur Iterationsbeschleunigung im Verlauf des SCF-Zyklus auch noch verkleinert werden.

Die größte Verbreitung von allen iterativen Lösern für diese Art von Eigenproblemen haben zur Zeit *Jacobi-Davidson*- und *Lanczos*-Verfahren ([SvdV96, Lan50]). Wir testeten frei verfügbare Implementierungen dieser Verfahren, aber weder die numerische Stabilität noch die Geschwindigkeit überzeugten[4].

Deshalb verwenden wir den Löser für vollbesetzte Matrizen aus der *LAPACK*-Bibliothek ([ABB+92]). Dieser ist numerisch stabil, benötigt eine vorhersagbare Anzahl von Operationen und liefert alle Eigenpaare. Auch sind keine a-priori-Schätzungen wie der Shiftparameter τ nötig.

Die Eigenvektoren werden vom *LAPACK*-Löser so normiert, daß $\mathbf{e}^T_{\langle s\rangle i}\mathbf{M}\mathbf{e}_{\langle s\rangle i} = 1$ gilt. Dies ist wichtig, damit die Integrale über die Dichten die richtige Anzahl der Elektronen ergeben.

[4]Siehe z.B. die Matlab-Dokumentation für *eigs*, dem Eigenlöser für dünnbesetzte Matrizen ([Math97]):

> „If the problem fits into memory, it may be quicker to use eig(full(A)).“

5.2.5 Bestimmung der besetzten Orbitale

Für die Dichtematrizen benötigen wir die Besetzungszahlen $\boldsymbol{n}_{\langle s\rangle i}$, die für jedes Orbital angeben, ob es besetzt ist ($\boldsymbol{n}_{\langle s\rangle i} = 1$) oder nicht ($\boldsymbol{n}_{\langle s\rangle i} = 0$)[5].

Bei der Berechnung der elektronischen Konfiguration des Grundzustands, und nur um diesen dreht es sich in dieser Arbeit, gehen wir bei der Orbitalbesetzung streng nach der Größe der Eigenwerte vor.

Seien alle Eigenwerte nach Größe aufsteigend sortiert:

$$\boldsymbol{\epsilon}_{\langle s_0\rangle i_0} \leq \boldsymbol{\epsilon}_{\langle s_1\rangle i_1} \leq \boldsymbol{\epsilon}_{\langle s_2\rangle i_2} \dots$$

Falls mehrere gleiche Eigenwerte zu einem Spin existieren, sollen sie in der Reihung direkt aufeinander folgen (Konsequenz der *Hund'schen Regel*). Nun setzen wir die ersten $\boldsymbol{N}^e$ Besetzungszahlen $\boldsymbol{n}_{\langle s_l\rangle i_l}$ gleich 1, alle anderen setzen wir 0.

Die Anzahl $\boldsymbol{N}^e_{\langle s\rangle}$ der Elektronen mit Spin s kann sich damit im Verlauf der Iteration ändern.

5.2.6 Berechnung der Dichtematrizen

Die Dichtematrizen werden aus den Koeffizienten der Eigenvektoren $\mathbf{e}_{\langle s\rangle i}$ in jedem SCF-Iterationsschritt neu berechnet. Geschähe dies nach der Formel (5.8) als

$$\mathbf{P}_{\langle s\rangle[lm]} = \sum_i \boldsymbol{n}_{\langle s\rangle i} \mathbf{e}_{\langle s\rangle i[l]} \mathbf{e}_{\langle s\rangle i[m]},$$

so würde das SCF-Verfahren dadurch instabil, und wir erreichten in den seltensten Fällen Konvergenz. Deshalb mischen wir in jedem Iterationsschritt alte und neue Dichtematrizen in einem geeigneten Verhältnis, so daß Oszillationen weggedämpft werden.

Um den Algorithmus hierfür beschreiben zu können, müssen wir die Nummer des SCF-Iterationsschritts, in dem die Größe berechnet wurde, als zusätzlichen Index (in runden Klammern) mitführen.

Die Formel für die Mischung in Iterationsschritt k ist

$$\mathbf{P}_{\langle s\rangle[lm](k)} = \beta_{\langle s\rangle(k)} \mathbf{P}_{\langle s\rangle[lm](k-1)} + (1 - \beta_{\langle s\rangle(k)}) \sum_i \boldsymbol{n}_{\langle s\rangle i} \mathbf{e}_{\langle s\rangle i[l](k)} \mathbf{e}_{\langle s\rangle i[m](k)}. \tag{5.21}$$

[5]Wir beschränken uns in dieser Arbeit auf diese Werte. Für manche Anwendungen, wenn sich besetzte von unbesetzten Orbitalen energetisch nur wenig unterscheiden, benötigt man nicht-ganzzahlige Besetzungszahlen.

Der Mischungsfaktor $\beta_{\langle s\rangle(k)} \in [0,1[$ ist in den ersten Iterationsschritten gleich 0 und wird danach abhängig von einem Konvergenzkriterium

$$\gamma_{\langle s\rangle(k)} := \max_{lm} |\mathbf{P}_{\langle s\rangle[lm](k)} - \mathbf{P}_{\langle s\rangle[lm](k-1)}|,$$

bzw. den zugehörigen Konvergenzraten

$$\kappa_{\langle s\rangle(k)} := \frac{\gamma_{\langle s\rangle(k)}}{\gamma_{\langle s\rangle(k-1)}}$$

gewählt. Seien $\kappa_{\langle s\rangle(k-5)} \ldots \kappa_{\langle s\rangle(k-1)}$ die Konvergenzraten in den SCF-Iterationsschritten $k-5 \ldots k-1$. Dann definieren wir den Faktor $\tau_{\langle s\rangle(k)}$ durch

$$\tau_{\langle s\rangle(k)} := \frac{1}{5}\left(\sum_{j=k-5}^{k-1} \kappa_{\langle s\rangle(j)}\right) - \frac{1}{10}$$

und damit schließlich

$$\beta_{\langle s\rangle(k)} = \max(0, \min(0.8, \tau_{\langle s\rangle(k)})).$$

Durch diese Wahl wird der Mischungsfaktor näher an 1 gewählt, wenn die Konvergenzraten schlechter sind, d.h. wir ändern die Dichtematrix weniger. Bei guter Konvergenzrate wählen wir den Mischungsfaktor näher bei Null. Die Subtraktion von 1/10 vom arithmetischen Mittel der Konvergenzfaktoren soll bewirken, daß sich bei Verbesserung der Konvergenzraten der Mischungsfaktor verkleinert. In keinem Fall aber wird der Mischungsfaktor größer als 0.8 gewählt. Die Wahl der Werte hat sich in der Praxis meist bewährt.

Folgender Punkt muß beachtet werden: Ändert sich zwischen zwei Iterationsschritten die Anzahl der Elektronen von gleichem Spin, so müssen die Koeffizienten $\beta_{\langle s\rangle(k)}$ so angepaßt werden, daß die Integrale über die Spindichten nach (5.10) den richtigen Wert ergeben.

Noch eine zweite wichtige rechentechnische Bemerkung: Die Dichtematrizen $\mathbf{P}_{\langle s\rangle}$ sind voll besetzt, da die Eigenvektoren voll besetzt sind. Allerdings benötigen wir nur die Einträge $\mathbf{P}_{\langle s\rangle[lm]}$, für die die Basisfunktionen $\mathbf{w}_l$ und $\mathbf{w}_m$ überlappende Träger besitzen. Daher müssen wir in unserem Ansatz nur eine linear von der Dimension der Basis $\mathcal{W}$ abhängige Anzahl von Einträgen berechnen.

Die Gesamtdichtematrix $\mathbf{P}$ wird als Summe von $\mathbf{P}_{\langle\uparrow\rangle}$ und $\mathbf{P}_{\langle\downarrow\rangle}$ gebildet.

5.2.7 Konvergenzkriterium

Sinken beide Konvergenzkriterien $\gamma_{\langle s\rangle(k)}$ aus dem letzten Abschnitt unter eine vorgegebene kleine Schranke – ändern sich die Dichten zwischen zwei Iterationsschritten also nur noch unerheblich – so haben wir einen selbstkonsistenten

Zustand erreicht und beenden die SCF-Iteration. Andernfalls beginnen wir einen weiteren Iterationsschritt mit der Berechnung der Potentiale.

Viele quantenmechanische Codes berücksichtigen auch noch die Änderung der Gesamtenergie und verwenden ein gemischtes Konvergenzkriterium. Meist konvergieren aber die Energien schneller als die Dichten, so daß ein reines Dichtekriterium genauso restriktiv ist.

Wir wählen in unserer Implementierung als Konvergenzkriterium $\gamma_{\langle s\rangle(k)} < 10^{-10}$.

5.3 Berechnung der Energien

Die Dichtematrizen aus dem konvergierten SCF-Zyklus legen über (5.9) gute Näherungen der Grundzustandsdichten fest. Daraus läßt sich nun mit (3.3) eine Näherung an die Energie des Grundzustands, sowie die in (3.4)-(3.8) definierten Teilenergien berechnen.

Die kinetische Energie ergibt sich zu

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{E}^{kin} &= \sum_{s,i} \boldsymbol{n}_{\langle s\rangle i} \int \mathbf{e}_{\langle s\rangle i}(-\frac{1}{2}\boldsymbol{\Delta})\mathbf{e}_{\langle s\rangle i}\, d\vec{\boldsymbol{r}} \\
&= \sum_{s,i} \boldsymbol{n}_{\langle s\rangle i} \int \left(\sum_{l} \mathbf{e}_{\langle s\rangle i[l]}\mathbf{w}_l\right)(-\frac{1}{2}\boldsymbol{\Delta})\left(\sum_{m} \mathbf{e}_{\langle s\rangle i[m]}\mathbf{w}_m\right) d\vec{\boldsymbol{r}} \\
&= \sum_{l,m}\sum_{i} \boldsymbol{n}_{\langle s\rangle i}\mathbf{e}_{\langle s\rangle i[l]}\mathbf{e}_{\langle s\rangle i[m]} \int \mathbf{w}_l(-\frac{1}{2}\boldsymbol{\Delta})\mathbf{w}_m\, d\vec{\boldsymbol{r}} = \sum_{l,m} \mathbf{P}_{[lm]}\mathbf{H}^{\mathbf{kin}}_{[lm]} \\
&= \mathbf{tr}(\mathbf{PH}^{kin}) = \frac{1}{2}\mathbf{tr}(\mathbf{PL}).
\end{aligned}$$

Das konstante, von der Dichte unabhängige

$$\boldsymbol{E}^{nn} = \sum_{B>A} \frac{\boldsymbol{Z}_A\boldsymbol{Z}_B}{|\vec{\boldsymbol{R}}_A - \vec{\boldsymbol{R}}_B|}.$$

wird ebenfalls zur Gesamtenergie addiert.

Während des SCF-Zyklus haben wir immer nur $\mathbf{v}^{\mathbf{class}}$, die Summe von $\mathbf{v}^{\mathbf{ne}}$ und $\mathbf{v}^{\mathbf{coul}}$, verwendet. Bei der Energieberechnung wollen wir $\boldsymbol{E}^{ne}$ und $\boldsymbol{E}^{coul}$ aber getrennt berechnen. Dazu berechnen wir mit den diskreten Fassungen der Poissongleichungen (4.1) und (4.2) approximative Potentiale $\tilde{\mathbf{v}}^{\mathbf{ne}}$ und $\tilde{\mathbf{v}}^{\mathbf{coul}}$. Die Vorgehensweise ist ähnlich wie in Abschnitt 5.2.1, nur müssen wir an den Randgitterpunkten andere Randfunktionen auswerten. Für die Berechnung von $\tilde{\mathbf{v}}^{\mathbf{ne}}$ werten wir $\mathbf{dir}(\vec{r}, -\sum_A Z_A)$ aus, für $\tilde{\mathbf{v}}^{\mathbf{coul}}$ dagegen $\mathbf{dir}(\vec{r}, N^e)$. Seien g^{ne} und $\mathrm{g}^{\mathrm{coul}}$ die aus diesen Auswertungen gebildeten Vektoren.

Dann erhalten wir

$$\begin{aligned}
E^{ne} &\approx \int \rho \tilde{\mathbf{v}}^{\mathbf{ne}} \, d\vec{r} \\
&= \int \left(\sum_{l,m} \mathbf{P}_{[lm]} \mathbf{w}_l \mathbf{w}_m \right) \left(\sum_i \tilde{\mathrm{v}}^{\mathrm{ne}}_{[i]} \mathbf{c}_i + \sum_j \mathrm{g}^{\mathrm{ne}}_{[j]} \mathbf{d}_j \right) \, d\vec{r} \\
&= \sum_{l,m} \mathbf{P}_{[lm]} \left(\sum_i \mathrm{v}^{\mathrm{ne}}_{[i]} \mathbf{T}^{\mathcal{C}}_{[lmi]} + \sum_j \mathrm{g}^{\mathrm{ne}}_{[j]} \mathbf{T}^{\mathcal{D}}_{[lmj]} \right)
\end{aligned}$$

und analog

$$\begin{aligned}
E^{coul} &= \frac{1}{2} \int \rho \tilde{\mathbf{v}}^{\mathbf{coul}} \, d\vec{r} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{l,m} \mathbf{P}_{[lm]} \left(\sum_k \mathrm{v}^{\mathrm{coul}}_{[k]} \mathbf{T}^{\mathcal{C}}_{[lmk]} + \sum_j \mathrm{g}^{\mathrm{coul}}_{[j]} \mathbf{T}^{\mathcal{D}}_{[lmj]} \right).
\end{aligned}$$

Mit einer Fitprozedur, fast identisch zu der, die wir in Abschnitt 5.2.2 zur Bestimmung eines approximativen Austausch-Korrelations-Potentials verwendet haben, berechnen wir approximative Näherungen $\tilde{\epsilon}^{xc}$ an das Austausch-Korrelations-Energiefunktional ϵ^{xc} aus (3.12):

$$\epsilon^{xc} \approx \sum_i \mathrm{x}_{[i]} \mathbf{w}_i$$

und erhalten die Austausch-Korrelations-Energie damit als

$$E^{xc} = \int \rho \, \tilde{\epsilon}^{xc} \, d\vec{r} = \sum_{lm} \mathbf{P}_{[lm]} \sum_k \mathrm{x}_{[k]} \mathbf{T}_{[lmk]}.$$

Das in unserer Arbeit verwendete Energiefunktional mit Dirac-Slater-Austausch- und VWN-Korrelationsanteil ist in Anhang D beschrieben.

Wir haben als einzige Postprocessing-Operation die Energieberechnung implementiert, weisen aber darauf hin, daß die Berechnung von Multipolmomenten der Elektronendichte und Orbitalfunktionen unter Ausnutzung der Dünnbesetztheit der Datenstrukturen einfach zu implementieren wäre. Ebenso ist die Berechnung von Differenzdichten effizient möglich. Algorithmen, die die Lokalisierung von Basisfunktionen an Kernen nutzen, wie etwa bei der Analyse von Partialladungen, sind allerdings nicht ohne weiteres auf unsere Implementierung übertragbar, da für die Gitterfunktionen keine natürliche Zuordnung zu bestimmten Kernen gegeben ist.

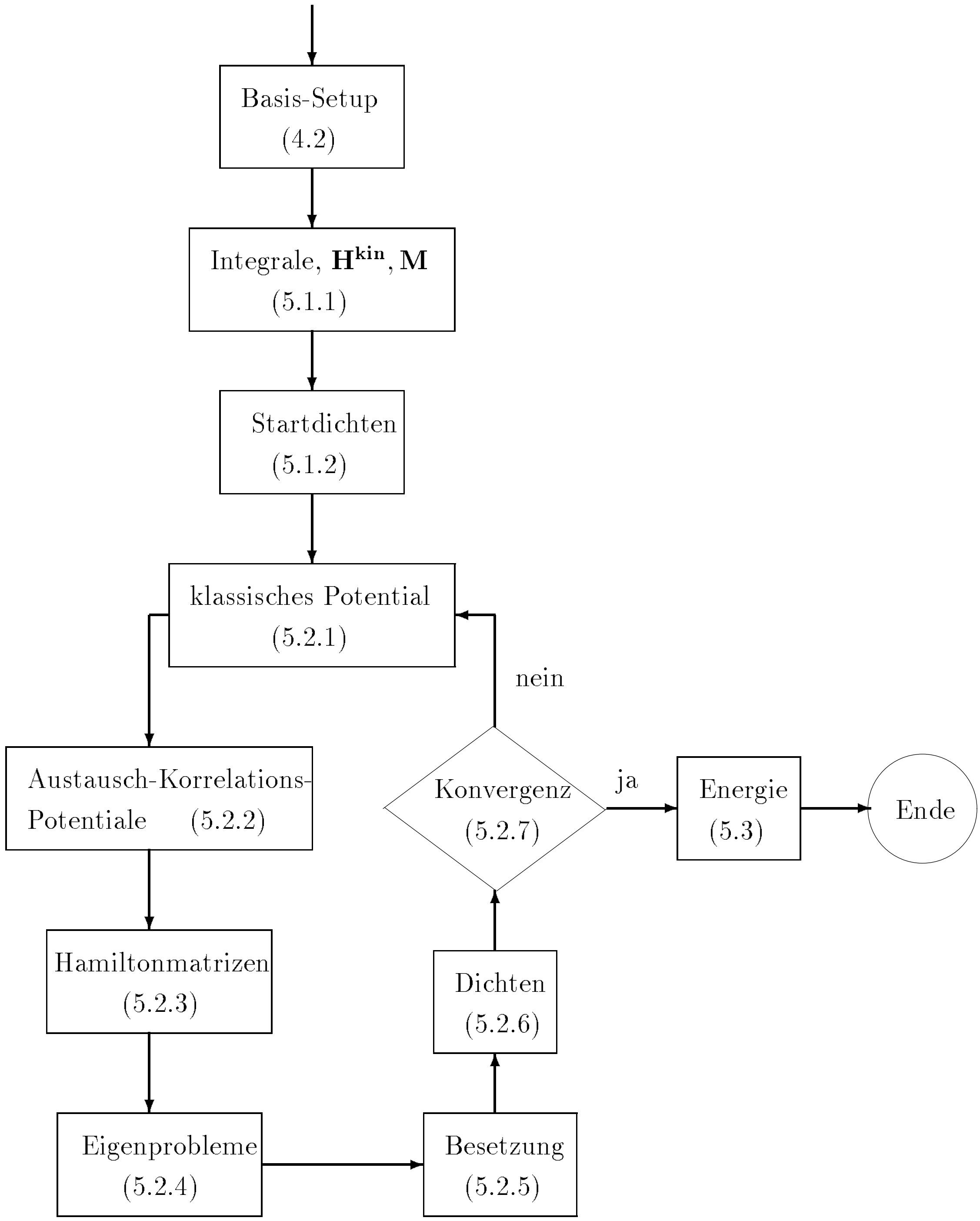


Abbildung 5.2: *Graphischer Überblick über die Programmteile unserer Implementierung. Die Ziffern in Klammern bezeichnen jeweils den Abschnitt, in dem die Berechnung der jeweiligen Größen näher besprochen wird.*

Kapitel 6

Datenstrukturen und Komplexitäten

Die zwei wichtigsten Leistungsmerkmale numerischer Berechnungen sind die Genauigkeit der Ergebnisse, die wir für unsere Implementierung im nächsten Kapitel untersuchen werden, und der Ressourcenbedarf, das ist der zur Ausführung benötigte Speicherplatz sowie die benötigte Rechenzeit (oder äquivalent zur Rechenzeit die Anzahl benötigter Instruktionen). Den Ressourcenbedarf untersuchen wir in Abschnitt 6.2 und geben auch die asymptotischen Komplexitäten an.

Die Effizienz unserer Implementierung hängt ganz wesentlich von den Datenstrukturen ab. Deshalb gehen wir zunächst auf diese ein.

6.1 Datenstrukturen

Für Datenstrukturen gilt mehr noch als für die Programmierung im Allgemeinen: „So einfach wie möglich, so kompliziert wie nötig.“ Die Peak Performance läßt sich auf Großrechnern nur erreichen, wenn man einfache Datenstrukturen wie Arrays verwendet, und die Algorithmen immer relativ lokal auf einen Datenbereich zugreifen. Dann können Optimierungsmechanismen wie Vektorisierung und Caching eingesetzt werden. Standard-Codes mit ihren vollbesetzten ein- und mehrdimensionalen Arrays fallen unter diese Kategorie.

Unsere Implementierung hingegen nutzt die Dünnbesetztheit der Datenstrukturen. Deswegen müssen wir indirekte Adressierung verwenden. Unser Code ist daher kaum vektorisierbar, so daß wir auf Vektorrechnern massive Performanceverluste in Kauf nehmen müssen. Aber auch auf Skalarrechnern ist der elementweise Zugriff auf Matrixeinträge und Dreizentrenintegrale um ein Vielfaches teurer als bei vollbesetzten Datenstrukturen.

Die indirekte Adressierung erfolgt bei uns ausschließlich über Zeiger. In der Initialisierungsphase, wenn die Signatur (d.i. die Anordnung der Nichtnullelemente) der dünnbesetzten Matrizen und dreidimensionalen Felder noch gar nicht feststeht, ist dies kaum anders möglich. Dagegen könnte die indirekte Adressierung danach über Arrays erfolgen. Experimente, die wir in dieser Richtung machten, ergaben allerdings nur leichte Rechenzeitvorteile, die den zusätzlichen Aufwand zur Konvertierung der Datenstrukturen schwerlich rechtfertigen.

Die Implementierung erfolgte in C++, da sich die benötigten komplexen Datenstrukturen objektorientiert wesentlich besser handhaben lassen als mit prozeduralen Programmiersprachen. Alle wesentlichen Datenstrukturen werden bereits in der Initialisierungsphase erzeugt, insbesondere die Integrale aus Abschnitt 5.1.1, aber auch die Signaturen der sich später im SCF-Zyklus noch verändernden Objekte wie der Hamiltonmatrizen.

Die vielleicht schwierigste Aufgabe der Implementierung war es, eine adäquate Datenstruktur zur Beschreibung der Basen zu finden. Wir nutzen konsequent die kartesische Produkteigenschaft (vgl. Abschnitt 4.2) für alle Basisfunktionen. Deshalb kann jede dreidimensionale Basis im wesentlichen durch drei Mengen von eindimensionalen Ansatzfunktionen beschrieben werden. Dazu benötigen wir drei Arrays, die festlegen, aus welchen drei eindimensionalen Ansatzfunktionen sich eine Basisfunktion zusammensetzt.

Jede Menge eindimensionaler Ansatzfunktionen läßt sich durch ein Feld von Polyexp-Funktionen nach (5.3) spezifizieren, von denen jede einer stückweisen Funktionen f_i nach (4.5) entspricht. Jede Polyexp-Funktion ist durch die gespeicherten Parameter a_{ij}, α_i, und t' der Darstellung (4.6–4.8) spezifiziert und einer Ansatzfunktion eindeutig zugeordnet. Wegen der stückweisen Definition der Ansatzfunktionen ist diese Zuordnung in der umgekehrten Richtung natürlich nicht eindeutig.

Für die punktweise Auswertung der Basisfunktionen oder um Nachbarschaftsrelationen auswerten zu können, wie es beispielsweise zur effizienten Berechnung der Integrale (5.2) nötig ist, benötigen wir noch Informationen über die räumliche Lage der Basisfunktionen.

Für die eindimensionalen Ansatzfunktionen ist diese räumliche Information für jedes Intervall des eindimensionalen Gitters eine Liste der Indizes der Polyexp-Funktionen, die dort ungleich Null sind. Für die dreidimensionale Basis brauchen wir für jede Zelle des dreidimensionalen Gitters eine Liste der Indizes der Basisfunktionen, die dort ungleich Null sind.

Die Berechnung der eindimensionalen Integrale erfolgt in einem Durchlauf über die Intervalle des eindimensionalen Gitters. Dabei nutzen wir, daß diese Intervalle die Grundintegrationseinheiten sind und die analytische Darstellung einer Ansatzfunktion in einem Intervall durch eine Polyexp-Funktion gegeben ist. Die Integrationen erfolgen also stückweise.

Aus den eindimensionalen Integralen erzeugen wir die dreidimensionalen durch Summen- und Produktbildung nach (5.2).

Matrizen werden als Felder von einfach verketteten Listen implementiert, je Zeile jeweils eine Liste. Die Elemente der Liste enthalten dann neben Zeigern auf das nächste Element noch den Spaltenindex und den Matrixeintrag. Die Listeneinträge sind dabei nach aufsteigenden Spaltenindizes geordnet. Bei symmetrischen Matrizen wird nur die obere Dreiecksmatrix gespeichert. Die Durchschnittskosten für den Zugriff auf einen Eintrag sind um so höher, je dichter besetzt eine Matrix ist.

Dünnbesetzte dreidimensionale Felder, wie sie zur Speicherung der Dreizentrenintegrale benötigt werden, haben einen ähnlichen Grundaufbau wie die Matrizen. Anstelle der Matrixeinträge in den Listenelementen befinden sich jetzt allerdings Verweise auf Unterlisten. Jedes Listenelement einer Unterliste wiederum speichert neben dem eigentlichen Feldeintrag noch eine Ganzzahl, die die Position festlegt. Die Suche nach einem Eintrag ist aufwendiger als bei einer Matrix, weil zwei Listen durchsucht werden müssen. Für einen Eintrag $[ijk]$ muß in Zeile i erst nach der Unterliste mit Spaltenindex j gesucht werden, in dieser Liste dann nach dem Eintrag mit dem dritten Index k.

Aufgrund dieser zeigerorientierten Speicherung ist klar, daß wir den teuren wahlfreien Zugriff auf Matrix- und Feldeinträge vermeiden, wo es möglich ist, und statt dessen die Datenstrukturen immer geordnet durchlaufen. Spezielle Hilfsklassen, sogenannte Iteratoren (s. [GHJV95]) ermöglichen einen solchen Durchlauf ohne Kenntnis der Details der zugrundeliegenden Datenstruktur und vereinfachen die Programmierung damit erheblich.

6.2 Speicherplatz- und Rechenzeitbedarf

Bei allen quantenmechanischen Verfahren hängt der Ressourcenverbrauch ganz wesentlich von der Anzahl der Atome im gegebenen Molekül ab. Wir analysieren in diesem Abschnitt nun die asymptotische Komplexität von Speicherplatz- und Rechenzeitbedarf für unsere Implementierung.

Die asymptotischen Ergebnisse hängen *nicht* von der gewählten (allerdings als endlich vorausgesetzten) Maschenweite ab. Wir benutzen, daß die von uns eingesetzten Basen Finite-Element-Eigenschaft besitzen, daß also die Anzahl der von Null verschiedenen Basisfunktionen für alle Gitterzellen durch ein- und dieselbe

Konstante beschränkt ist.

Folgende Grundannahme machen wir noch: Die Dimension jeder Basis skaliere linear mit der Anzahl der Kerne, die wir im folgenden statt mit $\boldsymbol{N^n}$ kurz mit N bezeichnen. Für die Gaußlets ist dies sofort klar. Für ein doppelt so großes Molekül werden wir auch ein ungefähr doppelt so großes Gitter wählen, so daß auch die Anzahl der Gitterfunktion asymptotisch linear mit N skaliert. Jede linear in der Anzahl der Basisfunktionen skalierende Größe tut dies also auch linear in der Anzahl der Atome N.

Wir benutzen im folgenden die übliche Definition der Komplexität: Falls es eine Konstante $c > 0$ und eine Funktion $\mathsf{f}(N)$ gibt, so daß sich eine von N abhängige Größe nach oben durch $c\mathsf{f}(N)$ beschränken läßt, so hat die Größe die asymptotische Komplexität $\mathcal{O}(\mathsf{f}(N))$.

Wir haben nun für ein Modellproblem Berechnungen angestellt und die Anzahl der gespeicherten Integrale sowie die Laufzeiten für die einzelnen Programmteile unserer Implementierung untersucht. In diesem Modellproblem sind N Atomkerne auf einer Koordinatenachse äquidistant mit einem Abstand von 2 a.u. angeordnet. Diese Punkte definieren auch das eindimensionale kartesische Gitter in dieser Koordinatenrichtung. In den beiden anderen Koordinatenrichtungen verwenden wir nur jeweils zwei Gitterpunkte bei ± 2. Das durch diese eindimensionalen Gitter definierte dreidimensionale Gitter hat keine inneren Punkte. Daher enthält die Basis $\mathcal{W} \equiv \mathcal{C}$ in diesem Fall auch keine Gitterfunktionen. An jeder Kernposition plazieren wir ein einzelnes Gaußlet vom Grad 0 mit Exponentialkoeffizienten $\alpha = 1$. Mit unseren Standardeinstellungen erstreckt sich jedes Gaußlet über vier benachbarte Zellen.

Trotz seines artifiziellen Charakters stellt das Modellproblem keine qualitative Vereinfachung dar, d.h. es würden sich bei Untersuchung von beispielsweise haufenförmigen Molekülen unter Verwendung von mehr Gaußlets je Atomkern und zusätzlichen Gitterfunktionen dieselben asymptotischen Komplexitäten $\mathsf{f}(N)$ einstellen.

Die Vereinfachung ist rein quantitativer Natur. Es ist also in der obigen Definition der asymptotischen Komplexität nur die Konstante c vergleichsweise klein. Dies liegt daran, daß der Träger einer jeden Basisfunktion nur mit wenigen anderen überlappt. Somit kann man für das Modellproblem in erträglicher Zeit auch Berechnungen für eine sehr große Anzahl an Atomen durchzuführen.

Die Berechnungen erfolgten auf einer SGI Origin mit 180 MHz R10000 Prozessor und 2 GB Hauptspeicher.

Beginnen wir mit der Untersuchung des Speicherplatzbedarfs. Wir brauchen Datenstrukturen, die die Basisfunktionen beschreiben. Diese haben wir mit $\mathcal{O}(N)$ Speicherplatzbedarf implementiert. Auch die Integrale über die Produkte von

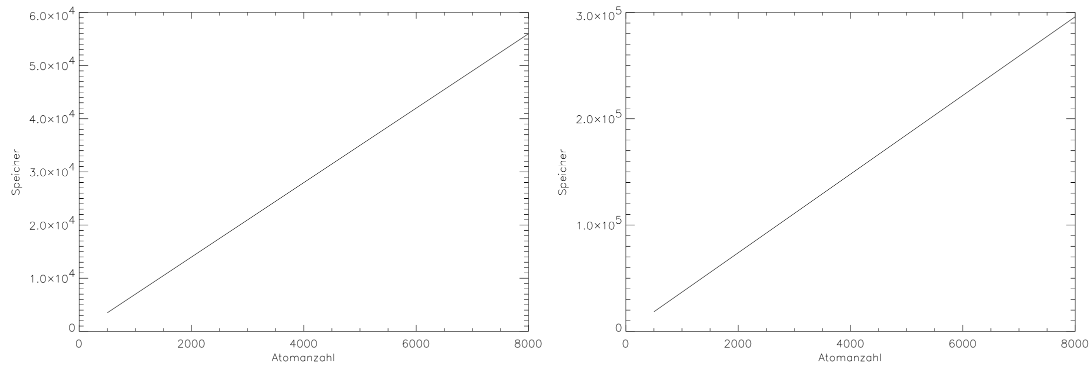


Abbildung 6.1: Links: *Anzahl der Nichtnullelemente von* $\mathbf{M}$ *in Abhängigkeit von der Anzahl der Atome für das Modellproblem,* rechts: *Anzahl der Nichtnullelemente von* $\mathbf{T}$.

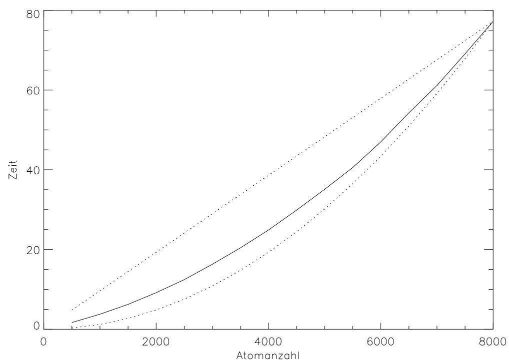
jeweils zwei und drei Basisfunktionen, also $\mathbf{M}, \mathbf{L}$ und $\mathbf{T}$ benötigen alle wegen der Finite-Element-Eigenschaft der zugrundeliegenden Basen nur $\mathcal{O}(N)$ Speicherplatz. Dies wird für das Modellproblem in Abbildung 6.1 dargestellt.

Die Hamiltonmatrizen $\mathbf{H}_{\langle s\rangle}$ haben dieselbe Signatur wie die Matrizen $\mathbf{M}$ und $\mathbf{L}$, für sie gilt also das gleiche. Die Fitmatrix $\mathbf{W}$ hat ebenfalls einen Speicherplatzbedarf von $\mathcal{O}(N)$. Die Dichtematrizen $\mathbf{P}_{\langle s\rangle}$ sind eigentlich dicht besetzt, aber wir speichern nur die $\mathcal{O}(N)$ Einträge, die wir im Algorithmus benötigen.

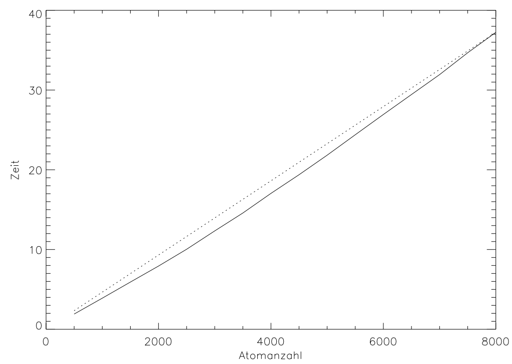
Die Implementierung hat insgesamt dennoch eine Speicherplatzkomplexität von $\mathcal{O}(N^2)$. Dies kommt daher, daß der LAPACK-Eigenlöser $\mathbf{M}$ und $\mathbf{H}_{\langle s\rangle}$ als vollbesetzte Matrizen verwendet, und auch daher, daß wir im Rahmen der Kohn-Sham-Approximation mindestens soviele Eigenvektoren berechnen müssen, wie Orbitale zu besetzen sind. Die Anzahl der zu besetzenden Orbitale skaliert aber ebenfalls linear mit der Anzahl der Atome. Daher benötigen wir $\mathcal{O}(N)$ Eigenvektoren der Länge $\mathcal{O}(N)$, und erhalten damit eine Speicherplatzkomplexität von $\mathcal{O}(N^2)$.

Dies ist asymptotisch aber immer noch besser als die Speicherplatzkomplexität von $\mathcal{O}(N^3)$, mit der Standard-Codes wegen der Dreizentrenintegrale skalieren.

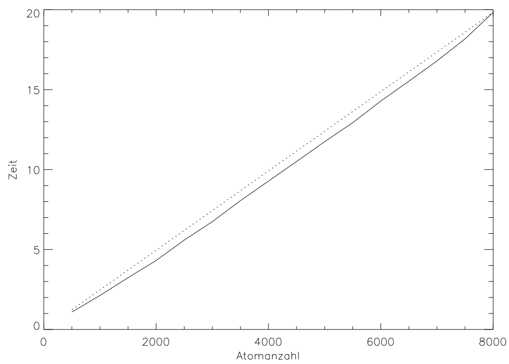
Wir geben hier keine detaillierte theoretische Analyse der asymptotischen Rechenzeitkomplexitäten für die einzelnen in Kapitel 5 beschriebenen Programmteile. Statt dessen besprechen wir sie anhand der für das Modellproblem gemessenen Zeiten, die in den Abbildungen 6.2 und 6.3 dargestellt sind. Dabei sind die durchgezogenen Linien stets die Meßwerte, gepunktete Linien sind Vergleichskomplexitäten. Die Messungen erfolgten für den Eigenlöser an Berechnungen mit bis zu 2000 Atomen. Für eine größere Anzahl von Atomen werden die Rechenzeiten unakzeptabel lang. Da viele der anderen Programmteile bei 2000 Atomen aber noch keine Asymptotik annehmen, haben wir dafür Messungen an Berechnungen bis zu 8000 Atomen durchgeführt. Für die Eigenvektoren wurden in diesem Fall



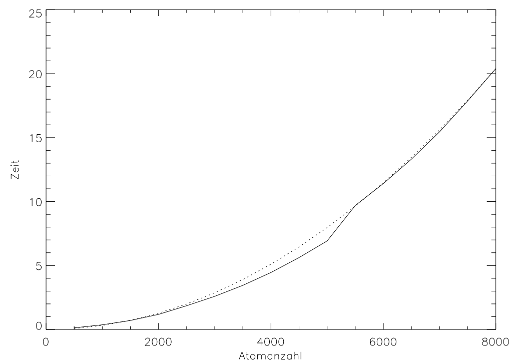
(a) Initialisierung der Basen, $\kappa = 1, 2$



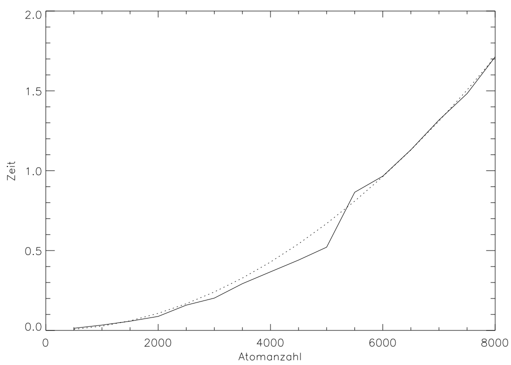
(b) Berechnung der Dreizentrenintegrale, $\kappa = 1$



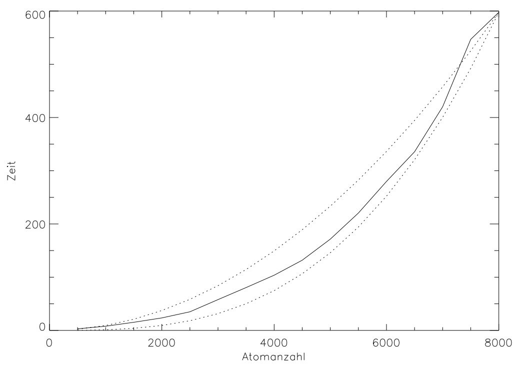
(c) Berechnung von L und M, $\kappa = 1$



(d) Auswertung der FE-Funktionen, $\kappa = 2$



(e) Berechnung der Normalenmatrix, $\kappa = 2$



(f) Berechnung der Startdichte, $\kappa = 2, 3$

Abbildung 6.2: *Am Modellproblem gemessene Rechenzeiten in CPU-Sekunden für einzelne Programmteile der Initialisierungsphase in Abhängigkeit von der Anzahl der Atome (durchgezogene Linien). Gepunktet sind Vergleichskomplexitäten $\mathcal{O}(N^\kappa)$ eingezeichnet.*

Zufallswerte gewählt.

In Abbildung 6.2 sind die für die einzelnen Teile der Initialisierungsphase gemessenen Zeiten dargestellt, als erstes in 6.2(a) für die Initialisierung der die Basisfunktionen beschreibenden Datenstrukturen. Dieser Prozeß sollte theoretisch linear skalieren, das tatsächliche Skalierungsverhalten liegt aber etwas näher an quadratischer Komplexität, wofür uns der Grund allerdings unbekannt ist.

Die in 6.2(b) und 6.2(c) dargestellten Zeiten für die Berechnung der Integrale über die Produkte zweier und dreier Basisfunktionen liegen dagegen fast exakt auf der linearen Vergleichskurve. Diese Berechnungsteile zeigen also die erwartete asymptotische Komplexität von $\mathcal{O}(N)$.

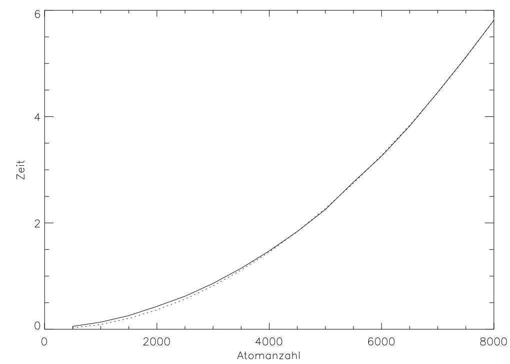
In den Träger jeder Basisfunktion fallen eigentlich nur $\mathcal{O}(1)$ Fitpunkte und so könnte die Berechnung der Matrix $\mathbf{W}$ eigentlich mit linearer Komplexität implementiert werden. Die in der Abbildung 6.2(d) dargestellten gemessenen Zeiten skalieren allerdings quadratisch. Dies liegt daran, daß wir zur Bestimmung der eindimensionalen Gitterintervalle, in die ein Fitpunkt fällt, einfach einen linearen Durchlauf über die Gitterpunkte machen. Dieser Durchlauf hat lineare Komplexität, und da wir ihn für $\mathcal{O}(N)$ Fitpunkte machen, ergibt sich damit insgesamt eine quadratische Komplexität.

Die zur Berechnung der Normalenmatrix benötigte Rechenzeit in 6.2(e) skaliert augenscheinlich ebenfalls quadratisch statt wie erwartet linear. Auch hier ist die Ursache unklar, allerdings sind die von diesem Programmteil benötigten Rechenzeiten selbst für 8000 Atome noch sehr klein, so daß eventuell die Asymptotik auch noch nicht angenommen wurde.

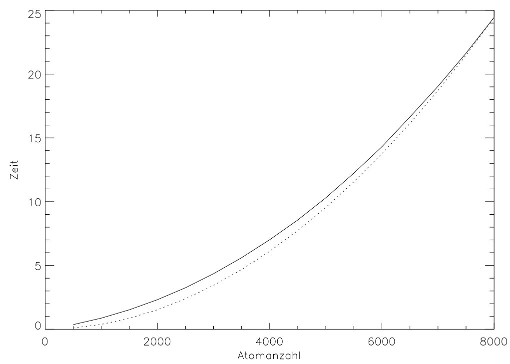
Die asymptotische Komplexität der Berechnung der Startdichte ist unter der Voraussetzung, daß die atomaren Dichten durch $\mathcal{O}(1)$ Basisfunktionen dargestellt werden, hypothetisch gleich $\mathcal{O}(N^2)$. Die konkret gemessenen Zeiten in 6.2(f) befinden sich aber zwischen quadratischer und kubischer Komplexität, was noch genauer untersucht werden müßte.

In Abbildung 6.3 sind die Messungen für die einzelnen Programmteile eines SCF-Iterationsschrittes sowie die Energieberechnung zusammengefaßt.

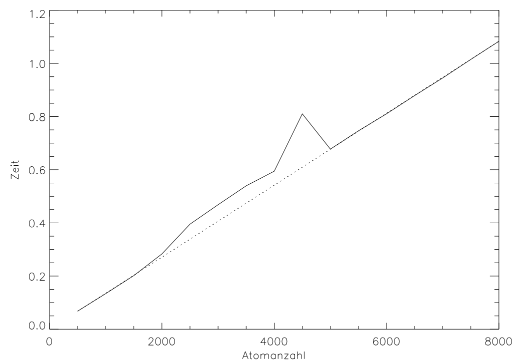
In den Abbildungen 6.3(a) und 6.3(b) sind die Zeiten für die Berechnung des klassischen Potentials und der Austausch-Korrelations-Potentiale dargestellt. Sie skalieren fast perfekt quadratisch. Dies liegt daran, daß wir für das klassische Potential Basisfunktionen an den $\mathcal{O}(N)$ Kernpunkten und für das Austausch-Korrelations-Potential die Dichte an den $\mathcal{O}(N)$ Fitpunkten auswerten müssen. Weil die Suche nach der Gitterzelle, in der ein Punkt liegt, in unserer Implementierung linear skaliert, resultiert daraus wie bei der Berechnung von $\mathbf{W}$ die beobachtete quadratische Komplexität. Das Skalierungsverhaltens des in beiden Teilaufgaben eingesetzten *CG*-Lösers für die linearen Gleichungssysteme haben



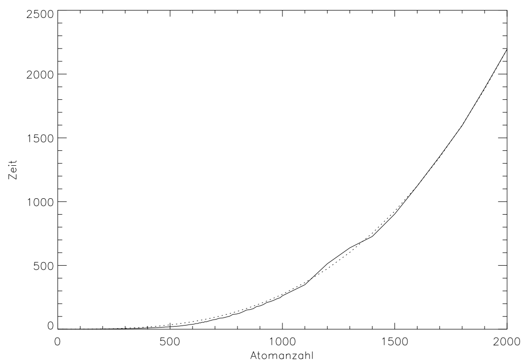
(a) Berechnung von $\mathbf{v}^{\mathbf{class}}$, $\kappa = 2$



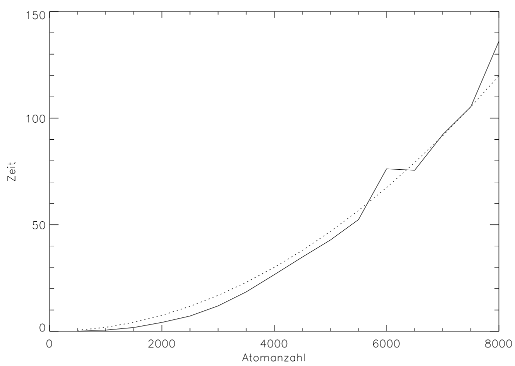
(b) Berechnung von $\mathbf{v}^{\mathbf{xc}}_{\langle s \rangle}$, $\kappa = 2$



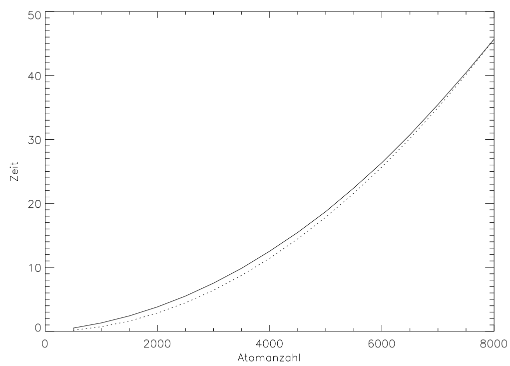
(c) Berechnung der Hamiltonmatrizen, $\kappa = 1$



(d) Lösung der Eigenprobleme, $\kappa = 3$



(e) Berechnung der Dichten, $\kappa = 2$



(f) Energieberechnung, $\kappa = 2$

Abbildung 6.3: *Am Modellproblem gemessene Rechenzeiten in CPU-Sekunden für die einzelnen Programmteile eines SCF-Schrittes sowie für die Energieberechnung in Abhängigkeit von der Anzahl der Atome (durchgezogene Linien). Gepunktet sind Vergleichskomplexitäten $\mathcal{O}(N^\kappa)$ eingezeichnet.*

wir nicht eigens untersucht. Es ist aber in jedem Fall nicht schlechter als quadratisch.

Die Berechnung der Hamiltonmatrizen benötigt nur $\mathcal{O}(N)$ Operationen. Die gemessenen Zeiten in 6.3(c) skalieren allem Augenschein nach auch linear. Die Fluktuationen sind zwar relativ groß, dies liegt aber wahrscheinlich daran, daß die absoluten Zeiten sehr klein sind. Dieser Programmteil ist damit sehr effizient implementiert, und dies, obwohl für die Teilmatrizen $\mathbf{H}^{\mathbf{class}}$ und $\mathbf{H}^{\mathbf{xc}}_{\langle s \rangle}$ über Dreizentrenintegrale summiert werden muß.

Für die Berechnung von $\mathcal{O}(N)$ Eigenvektoren des verallgemeinerten Eigenwertproblems der Ordnung $\mathcal{O}(N)$ benutzen wir mit dem LAPACK-Eigenlöser ein $\mathcal{O}(N^3)-$Verfahren. Diese Asymptotik wird in Abbildung 6.3(d) auch deutlich angenommen. Man beachte, daß die Abszisse in diesem Fall bloß bis zu 2000 Kernen geht. Ein Vergleich mit den Zeiten, die die anderen Programmteile für 2000 Kerne benötigen, macht klar, wie stark das Eigenproblem die gesamte Ausführungszeit dominiert.

Die Berechnung aller Dichtematrixeinträge nach (5.21) ist von kubischer Komplexität. In unserem Ansatz benötigen wir aber nicht alle Einträge der Dichtematrix. Eine genaue Betrachtung aller Formeln, in denen die Dichtematrizen verwendet werden, zeigt, daß wir nur diejenigen $\mathcal{O}(N)$ Einträge berechnen müssen, für die die Basisfunktionen $\mathbf{b}_i$ und $\mathbf{b}_j$ überlappende Träger besitzen. Dies läßt sich theoretisch mit $\mathcal{O}(N^2)$ Operationen bewerkstelligen. Die für diesen Programmteil gemessenen Zeiten in der Graphik 6.3(e) bewegen sich allerdings etwas wackelig um die quadratische Vergleichslinie. Dies hat einen Grund vielleicht auch darin, daß bei der Berechnung der relevanten Einträge der Dichtematrix auf im Speicher weit voneinander entfernte Daten zugegriffen werden muß. In den Fluktuationen spiegeln sich damit möglicherweise verschiedene Caching-Hierarchien.

Die Berechnung der Energien in der Graphik 6.3(f) skaliert wieder quadratisch. Es müssen in diesem Programmteil für $\boldsymbol{E}^{\boldsymbol{ne}}$ und $\boldsymbol{E}^{\boldsymbol{xc}}$ wieder die Basisfunktionen bzw. Dichten an $\mathcal{O}(N)$ Punkten ausgewertet werden, was in unserer Implementierung wie erwähnt einen quadratisch skalierenden Aufwand nach sich zieht. Auch werden in dieser Teilaufgabe wieder lineare Gleichungssystem gelöst.

Insgesamt haben wir damit für einen SCF-Iterationsschritt wegen des Eigenproblems kubische Zeitkomplexität. Die Anzahl der SCF-Iterationsschritte bis zur Konvergenz, in unseren Berechnungen in Kapitel 7 variiert sie zwischen ca. 10 und 70, hängt nicht von der Anzahl der Atomkerne ab[1], und damit ergibt sich für die Implementierung insgesamt eine kubische Zeitkomplexität.

[1]Sie hängt statt dessen von bestimmten Eigenschaften der elektronischen Struktur eines Moleküls ab, beispielsweise dem Abstand zwischen höchstem besetzten und kleinstem unbesetzten Energieniveau. Je kleiner dieser Abstand ist, desto mehr SCF-Schritte sind normalerweise nötig.

Der Speicherplatzbedarf unseres Algorithmus skaliert also quadratisch und der Rechenzeitbedarf kubisch. Das Eigenproblem ist damit der eigentliche Effizienz-Engpaß in unserer Implementierung. Man beachte allerdings, daß Standard-Codes für alle wichtigen Teilaufgaben außer dem Eigenproblem eine ungünstigere Rechenzeit-Komplexität haben, nämlich fast immer kubisch. In Standard-Codes benötigt der Eigenlöser meist nur einen Bruchteil der Gesamtrechenzeit, während er bei uns klar dominiert. Bei vergleichbaren Dimensionen der verwendeten Basen ließen sich für unsere Implementierung also Rechenzeitvorteile gegenüber Standard-Codes erwarten, normalerweise sind die Dimensionen der von uns eingesetzten Basen wegen der Gitterfunktionen aber erheblich größer.

Aus den in diesem Abschnitt vorgestellten Asymptotiken lassen sich keine realistischen Abschätzungen für die Laufzeiten der einzelnen Programmteile in praxisrelevanten Berechnungen ableiten. Hier können auch linear skalierende Teilaufgaben wie die Integralberechnung mehr Rechenzeit als das kubisch skalierende Eigenproblem verbrauchen.

Da ein Gaußlet nämlich meist einen Träger mit einer Breite von mehreren atomaren Einheiten hat, überlappen oft sehr viele an verschiedenen Kernen zentrierte Gaußlets. Dies führt schnell zu großem Speicher- und Rechenaufwand. Überlappen nämlich n Basisfunktionen auch nur in einer Gitterzelle, so führt dies automatisch zu $\mathcal{O}(n^2)$ „Zweizentrenintegralen“ und $\mathcal{O}(n^3)$ Dreizentrenintegralen. Ein einfaches, realistisches Fallbeispiel: In einer Gitterzelle zwischen vier Kernen überlappen alle an diesen Kernen zentrierte Gaußlets. An jedem Kern seien 30 Gaußlets plaziert, wie das bei uns für C, N und O standardmäßig der Fall ist. Dies führt ohne Berücksichtigung von Symmetrien zu 120^3 =1.728 Mio. Dreizentrenintegralen[2]! In praxisrelevanten Berechnungen überlappen oft sogar noch deutlich mehr kernzentrierte Basisfunktionen.

Eine Abhilfe wäre es, die Maschenweite sehr klein zu wählen. Dann könnten Gaußlets mit kleinen Exponentialkoeffizienten weggelassen werden (s. Abschnitt 4.3), was die Zahl der an einem Kern zentrierten Basisfunktionen deutlich verringern würde. Außerdem würden die Träger der Gaußlets dann kleiner. Aus beiden Faktoren folgten deutlich weniger Überlappungen zwischen den Basisfunktionen. Allerdings würde dann wegen der größeren Zahl an Basisfunktionen das Eigenwertproblem rechenaufwendiger. Bereits ein $22 \times 22 \times 22-$Gitter mit 8000 inneren Knoten führte zu einem Eigenproblem mit eben dieser Dimension. Solche gigantischen Eigenprobleme sind auf heutigen Rechnern kaum lösbar, und schon gar nicht, wie in der SCF-Iteration erforderlich, mehrmals hintereinander. Dies limitiert die Größe des einsetzbaren Gitters.

[2] Durch die Symmetrie reduziert sich die Anzahl um die Permutationen der Indizes, deren zugehörige Basisfunktionen zur selben Basis gehören. Bei $\mathbf{T}$ also auf ungefähr auf ein Sechstel, bei $\mathbf{T}^{\mathcal{C}}$ dagegen nur auf die Hälfte. Aus den Gitterfunktionen resultieren weitere Einträge, die dagegen allerdings vernachlässigbar sind.

In praktischen Berechnungen sind wir daher sowohl nach unten als auch nach oben in der Feinheit des verwendeten Gitters limitiert. Eine Maschenweite in der Größenordnung der Bindungslängen scheint daher ein sinnvoller Kompromiß zu sein.

Kapitel 7

Numerische Ergebnisse

7.1 Atomrechnungen

Als erstes testen wir die Genauigkeit unserer Implementierung in Atomrechnungen. Unser Ziel ist es, zu zeigen, daß wir mit unserer hybriden Basis gute Ergebnisse relativ unabhängig von der lokalen Maschenweite erzielen.

In Tabelle 7.1 finden sich Referenzdaten nach [KLESC95]. Diese sind die Ergebnisse numerisch berechneter hochgenauer DFT-Rechnungen mit dem Dirac-Slater-Austauschfunktional und dem VWN-Korrelationsfunktional. Die Autoren beziffern die Abweichung ihrer Daten von den exakten Werten mit kleiner 10^{-6} a.u.

Solche Genauigkeiten lassen sich nur mit sehr viel größeren als den von uns verwendeten Basissätzen erreichen, sowie zusätzlich einer genaueren Behandlung der Austausch-Korrelations-Anteile. Diese Referenzdaten dienen uns aber dazu, die Genauigkeit der folgenden Ergebnisse abzuschätzen.

Alle anderen Tabellen in diesem Abschnitt enthalten daher auch statt der absoluten Größe nur noch die Differenz zum entsprechenden Eintrag aus Tabelle 7.1.

Tabelle 7.2 enthält die Ergebnisse von Berechnungen mit dem DFT-Programm *ParaGauss* [Sta98, Sta99, Bel98, Nör98]. Dieses Programm arbeitet im Gegensatz zu unserem mit Gaußbasen. Für die Berechnungen wurden die unkontrahierten[1] Basissätze aus Anhang C verwendet, sowie das Dirac-Slater-Austausch- und das VWN-Korrelationspotential.

Zwischen unserer Implementierung und *ParaGauss* besteht nicht nur hinsichtlich der verwendeten Basen ein Unterschied, es weichen auch teilweise die Algorithmen der einzelnen Programmteile voneinander ab.

[1] vgl. Seite 90

	Atom			
Eigenwert	H	C	N	O
1s	−0.268975	−9.940546	−13.99570	−18.76696
	−0.100175	−9.905802	−13.93056	−18.71369
2s		−0.531276	−0.720760	−0.915554
		−0.430897	−0.561354	−0.801638
2p		−0.227557	−0.308848	−0.381133
		−0.139285	−0.160705	−0.272349
Energie	H	C	N	O
$\boldsymbol{E^{kin}}$	0.425027	37.24266	53.73173	74.17881
$\boldsymbol{E^{ne}}$	−0.920999	−87.64644	−127.4162	−177.2793
$\boldsymbol{E^{coul}}$	0.282827	17.72278	25.79985	36.40987
$\boldsymbol{E^{xc}}$	−0.232525	−4.789041	−6.140359	−7.836770
$\boldsymbol{E}$	−0.445671	−37.47003	−54.02502	−74.52741

Tabelle 7.1: *Referenzdaten nach [KLESC95]. In der oberen Hälfte der Tabelle sind die Eigenwerte für die vier betrachteten Atomarten angegeben, jeweils immer für beide Spinrichtungen. In der unteren Hälfte sind dagegen die Teilenergien sowie die Gesamtenergie angetragen.*

ParaGauss berechnet im Gegensatz zu unserer Implementierung die Matrixeinträge von $\mathbf{H}^{\mathbf{xc}}_{(s)}$ durch numerische Integration auf speziellen kernzentrierten Gittern. Ein weiterer wesentlicher algorithmischer Unterschied besteht in der Behandlung der Potentiale $\mathbf{v}^{\mathbf{ne}}$ und $\mathbf{v}^{\mathbf{coul}}$. *ParaGauss* verwendet die exakte Darstellung (3.9) für die Berechnung des von $\mathbf{v}^{\mathbf{ne}}$ abhängigen Anteils der Hamiltonmatrix. Für den von $\mathbf{v}^{\mathbf{coul}}$ abhängigen Anteil nutzt *ParaGauss* die Darstellung (3.10), aber in dieser Formel wird nicht die Dichte $\boldsymbol{\rho}$ selbst verwendet, was sonst zu „Vierzentrenintegralen“ führen würde, sondern eine genäherte Darstellung dieser Dichte als Linearkombination von speziellen Gauß-Basisfunktionen. Dieser Ansatz führt zu Dreizentrenintegralen. Die Koeffizienten der $\boldsymbol{\rho}$ approximierenden Linearkombination werden durch Minimierung der Selbstwechselwirkung der Dichte ermittelt, s. [Nör98].

Die nun folgenden Ergebnisse für unsere Implementierung verwenden drei kartesische Gitter G^{∞}, G^{grob} und G^{fein}, deren definierende eindimensionale Gitter in jeder Raumrichtung gleich sind. Diese eindimensionalen Gitter sind für das Gitter G^{∞} gegeben durch die Punkte $\pm 10^{16}$, für das Gitter G^{grob} durch die Punkte $0, \pm 5, \pm 10, \pm 20$ und für das Gitter G^{fein} durch die Punkte $0, \pm 1.25, \pm 2.5, \pm 5,$

	Atom			
Eigenwert	H	C	N	O
Δ1s	−0.000322	−0.004754	−0.012890	−0.012470
	−0.003795	−0.004564	−0.012510	−0.011770
Δ2s		−0.004147	−0.011955	−0.011528
		−0.004169	−0.012052	−0.010788
Δ2p		−0.004318	−0.012114	−0.011633
		−0.005262	−0.014138	−0.011385
Energie	H	C	N	O
$\Delta \boldsymbol{E}^{kin}$	−0.042616	−0.001260	−0.137540	−0.011070
$\Delta \boldsymbol{E}^{ne}$	0.045651	0.016700	0.345300	0.072800
$\Delta \boldsymbol{E}^{coul}$	−0.016226	−0.023000	−0.254880	−0.082780
$\Delta \boldsymbol{E}^{xc}$	0.046074	0.003827	0.152384	0.010290
$\Delta \boldsymbol{E}$	0.032883	−0.003720	0.105190	−0.010760

Tabelle 7.2: *Abweichungen der vom DFT-Code* ParaGauss *berechneten Ergebnisse von den Werten in Tabelle 7.1.*

± 10, ± 20. Den Atomkern legen wir in allen Rechnungen in den Nullpunkt.

Wir haben für diese Gitter zum Vergleich auch Testrechnungen durchgeführt, in denen wir nur Gitterfunktionen und keine Gaußlets verwendeten. Die Ergebnisse dieser Berechnungen waren aber selbst auf dem feinen Gitter völlig indiskutabel. Die Fehler waren immer von der Größenordnung der Berechnungsgrößen selbst (vgl. die Problematik der Berechnung von Coulombpotentialen in [Ach97]).

In allen nun folgenden Berechnungen mit unserer Implementierung verwenden wir daher aus den Basissätzen in Anhang C erzeugte Gaußlets.

Zunächst betrachten wir einen Spezialfall unserer Implementierung, der sich bei Verwendung des Gitters G^{∞} einstellt. Die Gaußlets sind in unserer Implementierung dann einfach nur Gaußfunktionen. Da G^{∞} keine inneren Punkte enthält, werden auch keine Gitterfunktionen in die Basis $\mathcal{W} \equiv \mathcal{C}$ aufgenommen, so daß wir in diesem Fall mit einer reinen Gaußbasis rechnen. Für dieses Gitter sind alle Potentiale und die Orbitalfunktionen im Rahmen der Rechengenauigkeit am Rand des Diskretisierungsgebiets gleich Null, und Randeinflüsse spielen keine Rolle. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 7.3. Während die Eigenwerte bereits relativ gut berechnet werden, sind die Energien noch sehr ungenau.

	Atom			
Eigenwert	H	C	N	O
Δ1s	-0.001422	-0.023673	-0.031580	-0.043950
	-0.004822	-0.022380	-0.030720	-0.044090
Δ2s		-0.015197	-0.012701	-0.020652
		-0.010708	-0.016115	-0.030527
Δ2p		-0.011089	-0.016149	-0.006785
		0.008663	-0.021406	-0.021007
Energie	H	C	N	O
$\Delta \boldsymbol{E}^{kin}$	-0.042295	-0.070450	-0.239100	-0.161220
$\Delta \boldsymbol{E}^{ne}$	-0.101761	-6.596820	-10.41720	-16.23870
$\Delta \boldsymbol{E}^{coul}$	0.056573	3.261060	5.119040	8.040680
$\Delta \boldsymbol{E}^{xc}$	0.046606	0.043056	0.180853	0.075643
$\Delta \boldsymbol{E}$	-0.040878	-3.363140	-5.355550	-8.283642

Tabelle 7.3: *Abweichungen der von unserer Implementierung berechneten Ergebnisse von den Werten in Tabelle 7.1, wobei das Gitter G^{∞} verwendet wird. Für dieses Gitter sind die Gaußlets im Rahmen der Rechengenauigkeit identisch mit Gaußfunktionen.*

Da sowohl *ParaGauss* als auch unsere Implementierung in diesem Fall beinahe identische Basisfunktionen benutzen[2], dürften sich die Differenzen in den Genauigkeiten zum größten Teil auf die zwei oben dargestellten algorithmischen Unterschiede zurückführen lassen.

Da die Genauigkeiten der Austausch-Korrelations-Energien $\boldsymbol{E}^{xc}$ aber absolut gesehen wenig differieren, gibt dies nicht den Ausschlag für die Ungenauigkeit der Gesamtenergie in Tabelle 7.3.

Die von *ParaGauss* ermittelten Energien $\boldsymbol{E}^{ne}$ und $\boldsymbol{E}^{coul}$ sind deutlich genauer als die von unserer Implementierung berechneten, der energetische Einfluß der Potentiale $\mathbf{v}^{\mathbf{ne}}$ und $\mathbf{v}^{\mathbf{coul}}$ wird also von *ParaGauss* sehr viel genauer behandelt. Außerdem scheint der Fehler für unsere Implementierung mit der Kernladungszahl zu wachsen.

Als nächstes betrachten wir die von unserer Implementierung berechneten Ergebnisse für das Gitter $\mathrm{G}^{\mathrm{grob}}$ und verwenden für $\mathcal{W} \equiv \mathcal{C}$ trilineare Gitterfunktio-

[2]Der einzige Unterschied besteht darin, daß *ParaGauss* fünf d-orbitalartige Basisfunktionen mit Kugelflächenfunktionen als polynomialem Anteil verwendet und wir hingegen sechs d-orbitalartige Basisfunktionen mit kartesischen Polynomen.

	Atom			
Eigenwert	H	C	N	O
Δ1s	0.003498	-0.001615	0.000850	-0.000700
	0.003136	-0.000495	0.001530	-0.001170
Δ2s		0.001679	0.009578	0.008498
		0.005944	0.006395	-0.001514
Δ2p		0.007163	0.008463	0.024928
		0.026620	0.004808	0.011684
Energie	H	C	N	O
$\Delta \boldsymbol{E}^{kin}$	-0.043801	-0.015480	-0.139140	-0.013890
$\Delta \boldsymbol{E}^{ne}$	0.033603	-0.607210	-0.713500	-1.519800
$\Delta \boldsymbol{E}^{coul}$	-0.010349	0.282630	0.297850	0.733020
$\Delta \boldsymbol{E}^{xc}$	0.050353	0.063071	0.198418	0.093917
$\Delta \boldsymbol{E}$	0.029807	-0.276980	-0.356480	-0.706820

Tabelle 7.4: *Abweichungen der von unserer Implementierung berechneten Ergebnisse von den Werten in Tabelle 7.1. $\mathcal{W} \equiv \mathcal{C}$ enthält trilineare, an G^{grob} orientierte Gitterfunktionen.*

nen. Die lokale Maschenweite von 5 des Gitters $\mathrm{G}^{\mathrm{grob}}$ am Kernpunkt ist relativ groß und würde für Molekülrechnungen zu kaum akzeptablem Überlapp führen. Für dieses Gitter sind die Gaußlets im Bereich zwischen ± 5 und ± 10 in mindestens einer Koordinatenrichtung identisch mit linearen Funktionen. In dieser Entfernung sind die meisten den Gaußlets zugrundeliegenden Gaußfunktionen allerdings schon auf betragsmäßig sehr kleine Werte abgefallen. Alle Koeffizienten der Basissätze aus Anhang C sind größer als es das Kriterium (4.13) erfordert, es werden also keine weggelassen.

Die Ergebnisse für diese Berechnung finden sich in Tabelle 7.4 und sind erheblich genauer als die Ergebnisse in Tabelle 7.3. Die Eigenwerte werden mit vergleichbarer Genauigkeit berechnet wie vom Programm *ParaGauss*. Die Fehler in den Energien sind nun zwar deutlich kleiner als die für das numerisch unendliche Diskretisierungsgebiet, aber immer noch bedeutend größer als die Fehler der *ParaGauss*-Ergebnisse, wobei wieder der Fehler in den Teilenergien $\boldsymbol{E}^{ne}$ und $\boldsymbol{E}^{coul}$ dominiert. Auch scheint die Größe dieser Fehleranteile wiederum von der Kernladungszahl abzuhängen.

Als nächstes betrachten wir die Ergebnisse für Berechnungen mit dem feinen

	Atom			
Eigenwert	H	C	N	O
Δ1s	-0.022232	0.053864	0.077850	0.114870
	-0.007933	0.036630	0.027110	0.099880
Δ2s		-0.003391	0.009291	0.042488
		0.002544	0.003895	0.040744
Δ2p		-0.012083	-0.024154	-0.036056
		0.003027	-0.029809	-0.033169
Energie	H	C	N	O
$\Delta \boldsymbol{E}^{kin}$	-0.020142	0.132540	-0.275560	-0.464500
$\Delta \boldsymbol{E}^{ne}$	-0.029098	-1.514440	-1.71960	-3.316900
$\Delta \boldsymbol{E}^{coul}$	0.012351	0.728570	0.873900	1.984712
$\Delta \boldsymbol{E}^{xc}$	0.026012	0.019945	0.264536	-0.000198
$\Delta \boldsymbol{E}$	-0.010878	-0.633370	-0.856760	-1.796920

Tabelle 7.5: *Abweichungen der von unserer Implementierung berechneten Ergebnisse von den Werten in Tabelle 7.1. $\mathcal{W} \equiv \mathcal{C}$ enthält trilineare, an G^{fein} orientierte Gitterfunktionen.*

Gitter G^{fein}, wobei $\mathcal{W} \equiv \mathcal{C}$ wieder trilineare Gitterfunktionen enthält. Die lokale Maschenweite 1.25 ist für Molekülrechnungen durchaus geeignet, da sie sogar etwas unter der durchschnittlichen Größenordnung der Bindungslängen liegt und damit zu akzeptablem Überlapp zwischen den Basisfunktionen führt. Bei dieser Maschenweite fallen aber für C, N und O bereits mehrere Koeffizienten der Basissätze unter die durch (4.13) gegebene Schranke. Und zwar dürfen wir für die Grade 0, 1 und 2 statt der 9, 5 und 1 Koeffizienten des Ausgangsbasissatzes nur jeweils 8, 3 und 0 Koeffizienten verwenden. Daher stellt diese Situation auch einen Test für die Qualität des Kriteriums (4.13) dar.

Die Ergebnisse sind Tabelle 7.5 zusammengefaßt. Wieder sind die Ergebnisse für die Eigenwerte genauer als für die Energien. Insgesamt sind die Genauigkeiten allerdings schlechter als für das grobe Gitter. Das Zusammenspiel von Gaußlets und Gitterfunktionen ist also noch verbesserungswürdig.

Aus diesen Berechnungen wird klar, daß die beiden Energien $\boldsymbol{E}^{ne}$ und $\boldsymbol{E}^{coul}$ und somit auch die mit diesen Energien zusammenhängenden Potentiale v^{ne} und $\mathsf{v}^{\mathsf{coul}}$ genauer berechnet werden müssen. Die Fehler in den Approximationen dieser Potentiale löschen sich beim Aufbau der Hamiltonmatrizen, bei dem wir nur die

	Atom			
Eigenwert	H	C	N	O
Δ1s	0.004029	−0.004966	−0.000586	−0.005158
	0.003645	−0.004014	0.000090	−0.005283
Δ2s		−0.000190	0.008153	0.005432
		0.004111	0.004968	−0.004364
Δ2p		0.003589	0.007035	0.024052
		0.028914	0.003386	0.003658
Energie	H	C	N	O
$\Delta \boldsymbol{E}^{kin}$	−0.043899	−0.022320	−0.139480	−0.021903
$\Delta \boldsymbol{E}^{ne}$	0.044309	−0.029920	0.222348	−0.083321
$\Delta \boldsymbol{E}^{coul}$	−0.015401	−0.012188	−0.174964	0.001899
$\Delta \boldsymbol{E}^{xc}$	0.050374	0.064201	0.198428	0.095051
$\Delta \boldsymbol{E}$	0.035383	−0.000216	0.106291	−0.008295

Tabelle 7.6: *Abweichungen der von unserer Implementierung berechneten Ergebnisse von den Werten in Tabelle 7.1. $\mathcal{W}$ enthält trilineare, an G^{grob} orientierte Gitterfunktionen, $\mathcal{C}$ dagegen trikubische, am gleichen Gitter orientierte Gitterfunktionen.*

Summe der Potentiale verwenden, zu einem großen Teil gegenseitig aus. Dies dürfte auch die relativ guten Eigenwerte erklären. Bei der Energieberechnung dagegen gibt es solche Auslöschungseffekte scheinbar nicht im selben Maß: $\boldsymbol{E}^{ne}$ ist zwar zu groß und $\boldsymbol{E}^{coul}$ zu klein, aber die Fehler in $\boldsymbol{E}^{ne}$ sind betragsmäßig immer ungefähr einen Faktor 2 größer als die in $\boldsymbol{E}^{coul}$.

Der Grund dafür ist, daß $\boldsymbol{E}^{ne}$ durch $\int \rho \mathsf{v}^{\mathsf{ne}}\, d\vec{r}$ berechnet wird, $\boldsymbol{E}^{coul}$ dagegen nur durch $1/2 \int \rho \mathsf{v}^{\mathsf{coul}}\, d\vec{r}$. $\mathsf{v}^{\mathsf{coul}}$ geht also nur mit halbem Gewicht in die Energieberechnung ein. Dies erklärt auch, warum die Teilenergien $\boldsymbol{E}^{ne}$ und $\boldsymbol{E}^{coul}$ auf dem quasi-unendlichen Gitter deutlich ungenauer sind als auf den endlichen Gittern: Die exponentiell und damit zu schnell abfallenden Gaußfunktionen alleine können wichtige kernferne Anteile der Potentiale nicht darstellen.

Wir haben die Berechnungen zu den Gittern G^{grob} und G^{fein} ein zweitesmal durchgeführt, wobei wir nun allerdings für $\mathcal{C}$ trikubische Gitterfunktionen verwenden, um die Genauigkeit der Potentialdarstellung zu steigern.

In Tabelle 7.6 sind die Ergebnisse für G^{grob} dargestellt. Sie sind energetisch genauso gut wie die von *ParaGauss* berechneten Ergebnisse, die Eigenwerte werden für N und O sogar genauer berechnet.

	Atom			
Eigenwert	H	C	N	O
Δ1s	−0.014909	0.059757	0.071255	0.099922
	−0.004937	0.037999	0.018610	0.084297
Δ2s		−0.000173	0.011957	0.050360
		−0.001237	0.003554	0.051269
Δ2p		−0.011792	−0.025557	−0.021347
		−0.012485	−0.035634	−0.039811
Energie	H	C	N	O
$\Delta\boldsymbol{E}^{kin}$	−0.032984	−0.091497	−0.564257	−0.825813
$\Delta\boldsymbol{E}^{ne}$	0.012627	−0.236744	0.157874	−0.545694
$\Delta\boldsymbol{E}^{coul}$	−0.001198	0.180680	0.039064	0.734768
$\Delta\boldsymbol{E}^{xc}$	0.030195	0.056801	0.314520	0.039549
$\Delta\boldsymbol{E}$	0.008639	−0.090749	−0.052839	−0.597209

Tabelle 7.7: *Abweichungen der von unserer Implementierung berechneten Ergebnisse von den Werten in Tabelle 7.1. $\mathcal{W}$ enthält trilineare, an G^{fein} orientierte Gitterfunktionen, $\mathcal{C}$ dagegen trikubische, am gleichen Gitter orientierte Gitterfunktionen. Für C und O konvergiert der SCF-Zyklus allerdings nicht.*

Die Ergebnisse für das Gitter G^{fein} stehen in Tabelle 7.7. Die Ergebnisse für C und O sind nur unter Vorbehalt zu betrachten. Für diese beiden Atome stellt sich wegen ihrer entarteten Valenzorbitale keine Konvergenz des SCF-Zyklus ein, ein Effekt, der bei den vorangehenden Berechnungen nicht auftrat. Wir haben in unserer Implementierung noch keine geeignete Methode wie beispielsweise Orbitalanalyse eingebaut, um dies zu beheben. Die dichteabhängigen Konvergenzkriterien (vgl. 5.2.7) sinken für C nicht unter 10^{-2} bzw. 10^{-4} und für O nicht unter 10^{-3} bzw. 10^{-1}. Die für diese Atome angegebenen Werte können daher in dieser Größenordnung fehlerbehaftet sein[3]. Die Gesamtenergien für die beiden konvergierenden Rechnungen für H und N sind etwas genauer als die mit G^{grob} berechneten, und auch genauer als die von *ParaGauss* ermittelten, die Eigenwerte hingegen sind ungenauer.

Warum die Ergebnisse für G^{fein} in den betrachteten Berechnungen oft schlechter sind als für G^{grob}, konnte nicht geklärt werden. Modifikationen des Koeffizientenkriteriums (4.13) brachten keine entscheidende Verbesserung. Erstaunlicherweise

[3] Angaben jeweils für Spin $\uparrow$ und Spin $\downarrow$.

erhielten wir auch keine genaueren Ergebnisse, wenn wir durch geeignete Wahl von $\boldsymbol{r}^{min} > 0$ (vgl. Abschnitt 4.2, Seite 31) den Träger der Gaußlets größer als vier Maschenweiten machten. Vielleicht sollten für $\mathcal{W}$ ebenso wie für $\mathcal{C}$ glatte Gitterfunktionen eingesetzt werden. Möglicherweise sind aber auch die Gitterfunktionen zur Darstellung der stark variierenden Anteile der Orbitalfunktionen und der Potentiale so schlecht geeignet, daß man sie dort, wo man Gaußlets einsetzt, am besten vollständig weglassen sollte.

7.2 Bindungsabstände von diatomaren Molekülen

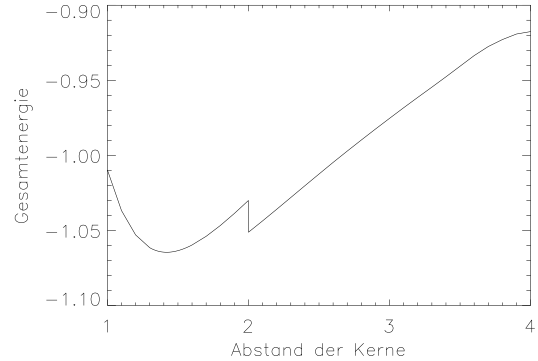
In diesem Abschnitt führen wir die einfachste Form der Geometrieoptimierung durch, die Bestimmung des Gleichgewichtsabstands der beiden Atome eines diatomaren Moleküls. Die für kompliziertere Geometrieoptimierungen nötige Berechnung von Energiegradienten haben wir im Rahmen dieser Arbeit nicht implementiert. Wir führen zunächst Berechnungen durch, in denen wir sowohl für $\mathcal{C}$ als auch für $\mathcal{W}$ trilineare Gitterfunktionen verwenden, sowie die durch Anhang C definierten Gaußlets.

In Abbildung 7.1 sehen wir den Verlauf der mit unserem Programm dafür berechneten Gesamtenergie für die Moleküle H_2, CO, N_2 und O_2 in Abhängigkeit vom Kernabstand. In allen drei Koordinatenrichtungen wurde das durch die Punkte $0, \pm 2, \pm 4, \pm 8, \pm 16$ definierte eindimensionale Gitter verwendet. Die Atome sind auf einer der Koordinatenachsen symmetrisch zum Ursprung plaziert. Das lokale Gitter um die Kerne hat also die Maschenweite 2. Bei Kernabständen zwischen 0 und 2 a.u. überlappen die Träger der Gaußlets an den beiden Kernen vollständig. Zwischen 2 und 4 a.u. Abstand überlappen Gaußanteile der Gaußlets an einem Kern mit den linaren Funktionsanteilen der Gaußlets am anderen Kern. Größere Abstände zwischen den Kernen sind wegen des beschränkten Gitters nicht mehr sinnvoll.

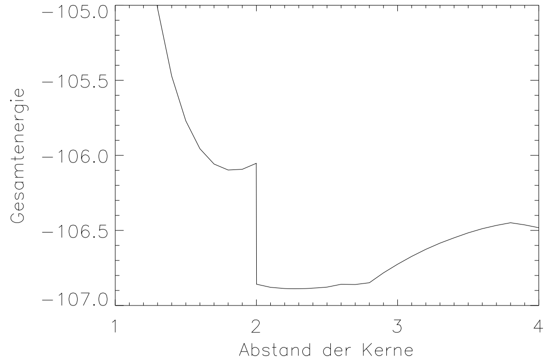
Tabelle 7.8 gibt die Bindungsabstände an, also die Abstände zu minimaler Gesamtenergie. Wir vergleichen dabei unsere Ergebnisse mit experimentellen Resultaten und zusätzlich mit den Ergebnissen, die das Programm *Gaussian* ([FTS+98]) berechnet[4].

Der mit unserer Implementierung berechnete Bindungsabstand für H_2 ist relativ genau. Dies ist aber ein Sonderfall, weil hier noch die Gaußanteile der an den beiden Kernen zentrierten Gaußlets überlappen. Für die anderen Moleküle, für

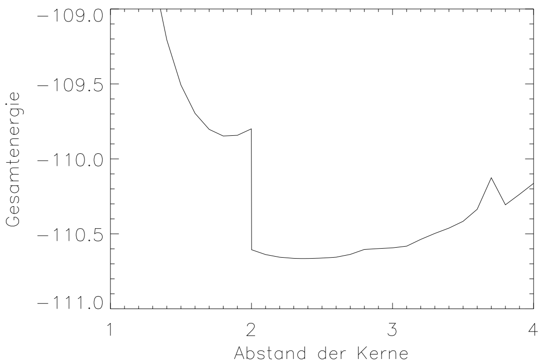
[4]Dabei verwenden wir die in *Gaussian* implementierte DFT-Methode mit den gleichen Potentialen und Exponentialkoeffizienten in den Basissätzen, wie wir sie in unserer Implementierung einsetzen.



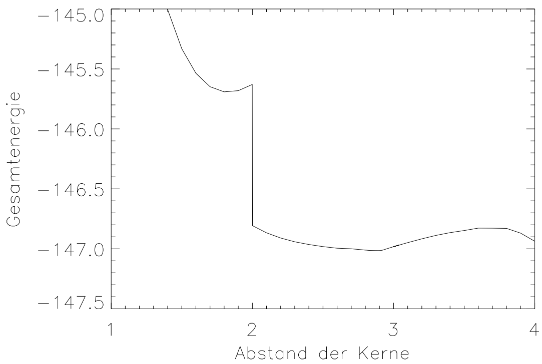
(a) H_2



(b) N_2



(c) CO



(d) O_2

Abbildung 7.1: *Gesamtenergie für verschiedene diatomare Moleküle in Abhängigkeit vom Kernabstand. Für $\mathcal{W} \equiv \mathcal{C}$ werden trilineare Gitterfunktionen verwendet.*

	Abstand mit minimaler Energie		
Molekül	Experimentell	*Gaussian*	unsere Impl.
H_2	1.40	1.44	1.42
CO	2.13	2.14	2.37
N_2	2.07	2.08	2.27
O_2	2.28	2.29	2.89

Tabelle 7.8: *Berechnete Bindungsabstände von diatomaren Molekülen, trilineare Basisfunktionen für $\mathcal{W} \equiv \mathcal{C}$*

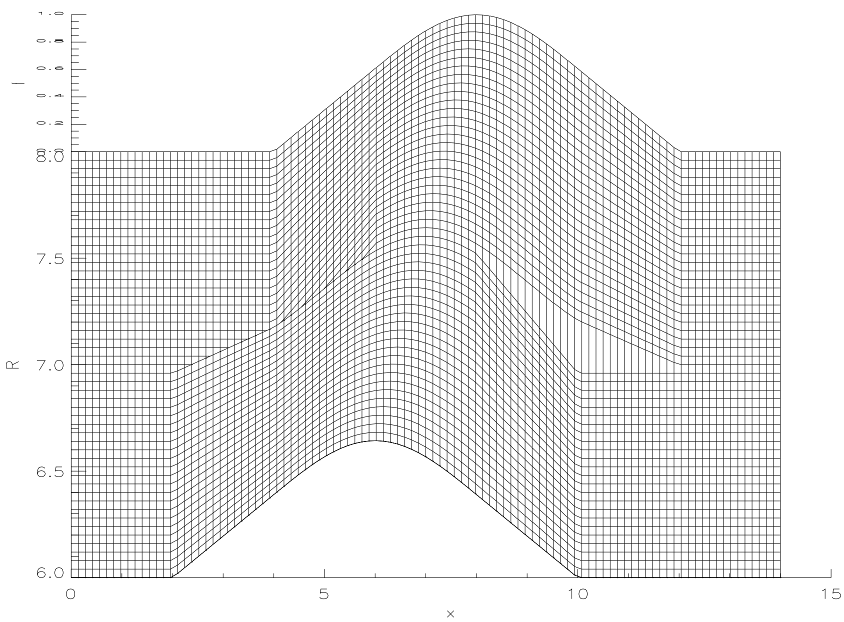


Abbildung 7.2: *Änderung eines Gaußlets mit der Position des Atomkerns. Maschenweite $h = 2$, Exponentialkoeffizient $\alpha = 1/8$.*

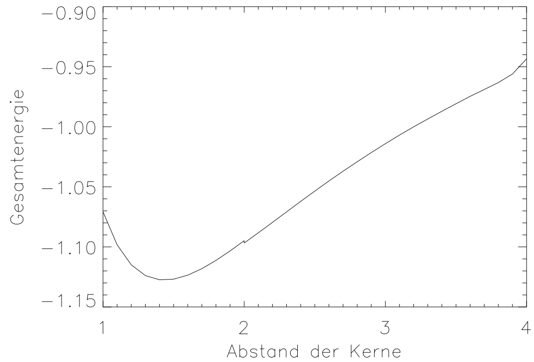
die die exakten Bindungslängen größer als 2 a.u. sind, ist dies nicht mehr der Fall. Hier werden die Bindungslängen von unserer Implementierung deutlich zu groß berechnet. Für noch feinere Gitter, wenn die an beiden Kernen zentrierten Gaußlets gar nicht mehr überlappen, sind noch ungenauere Ergebnisse zu erwarten.

Die Gesamtenergie geht erwartungsgemäß gegen Unendlich, falls der Abstand auf Null verringert wird, was an der Kern-Kern-Abstoßung liegt.

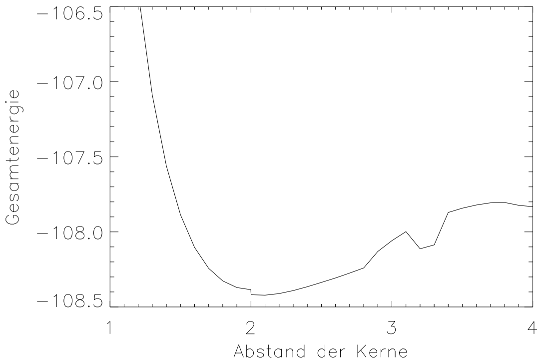
Augenfällig in Abbildung 7.1 sind für N_2, CO und O_2 die lokalen Minima für einen Kernabstand von ca. 1.8 a.u. und die Sprünge der Gesamtenergie bei einem Kernabstand von zwei atomaren Einheiten. Beides sind vom Gitter induzierte Effekte.

Bei einem Kernabstand von zwei atomaren Einheiten ändert sich die Gestalt der Gaußlets nicht-stetig. Die Träger der Gaußlets verschieben sich bei diesem Abstand um eine Maschenweite. Die Vorgabe, daß die Kerne symmetrisch zum Ursprung plaziert sind, ist zusätzlich nachteilig, da sich in diesem Fall der Träger der Gaußlets an beiden Kernen gleichzeitig ändert.

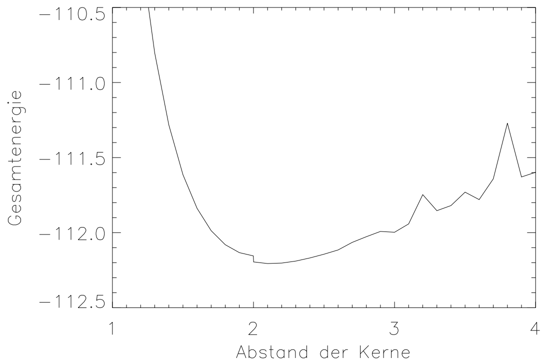
Die unstetige Änderung der Gaußlets ist in Abbildung 7.2 illustriert. Wir stellen hier einen eindimensionalen Schnitt durch ein Gaußlet in Abhängigkeit von der Position des Atomkerns dar, an dem das Gaußlet zentriert ist. Das betreffende eindimensionale Gitter hat die Maschenweite $h = 2$, die Gitterpunkte liegen auf



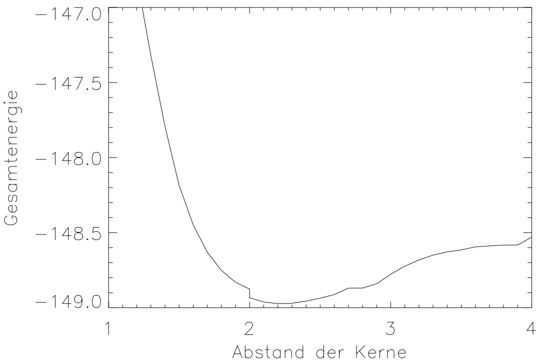
(a) H_2



(b) N_2



(c) CO



(d) O_2

Abbildung 7.3: *Gesamtenergie für verschiedene diatomare Moleküle in Abhängigkeit vom Kernabstand. Für $\mathcal{W}$ werden trilinare und für $\mathcal{C}$ trikubische Gitterfunktionen eingesetzt.*

den geraden Ganzzahlen. Der Atomkern wandert von $R = 6$ (vorderster Schnitt) nach $R = 8$ (hinterster Schnitt). Das untersuchte Gaußlet hat Grad 1 und den nach dem Koeffizientenkriterium (4.13) kleinsten für $\boldsymbol{h}^{min} = 2$ zulässigen Exponentialkoeffizienten 1/8.

Man sieht deutlich, daß sich bei $R = 7$, wo der Atomkern den Mittelpunkt einer Gitterzelle passiert, die Gestalt des Gaußlets sprunghaft ändert: Der Träger verschiebt sich um eine Maschenweite, und in einer Gitterzelle, wo das Gaußlet vorher Null war, nimmt es plötzlich die Darstellung einer nichtverschwindenden linearen Funktion an und umgekehrt.

Weil die Bindungslängen deutlich zu groß berechnet werden, liegt die Vermutung nahe, daß bei Verwendung einer trilinearen Basis für $\mathcal{C}$ die berechnete Kern-

Elektron-Anziehung zu klein ist, wie es in Abschnitt 7.1 bei den Atomrechnungen auch schon der Fall war. Deshalb führen wir die Berechnung ein zweites Mal mit demselben Gitter durch, wobei wir für $\mathcal{W}$ wieder trilineare Gitterfunktionen verwenden. Für $\mathcal{C}$ hingegen benutzen wir nun trikubische Gitterfunktionen. Zu beiden Basen fügen wir noch die durch Anhang C definierten Gaußlets hinzu. In Abschnitt 4.2 haben wir ausgeführt, daß wir bei Einsatz trilinearer Gitterfunktionen lineare Abschlußfunktionen für die Gaußlets wählen, bei Einsatz trikubischer Gitterfunktionen dagegen kubische Abschlußfunktionen. Davon weichen wir nun ab, und verwenden auch für die Gaußlets in $\mathcal{W}$ kubische Abschlußfunktionen mit dem Ziel, die Ausbildung lokaler Minima der Gesamtenergie wie in Abbildung 7.1 zu vermeiden.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 7.3 dargestellt. Dabei fällt auf, daß die Sprünge nun sehr viel kleiner sind als in Abbildung 7.1. Die lokalen Minima bei 1.8 a.u. sind völlig verschwunden. Die Abstände zu minimaler Gesamtenergie finden sich in Tabelle 7.9. Sie werden außer für Sauerstoff in sehr guter Genauigkeit berechnet.

	Abstand mit minimaler Energie		
Molekül	Experimentell	*Gaussian*	unsere Impl.
H_2	1.40	1.44	1.43
CO	2.13	2.14	2.12
N_2	2.07	2.08	2.06
O_2	2.28	2.29	2.23

Tabelle 7.9: *Berechnete Bindungsabstände von diatomaren Molekülen, wobei für $\mathcal{W}$ trilineare und für $\mathcal{C}$ trikubische Funktionen eingesetzt werden.*

In Abbildung 7.1 und deutlicher noch in Abbildung 7.3 sieht man, daß die Gesamtenergie für CO und in kleinerem Maße auch für die anderen Moleküle am rechten Rand zu oszillieren beginnt. Die Ursache dieser Instabilität liegt wahrscheinlich darin, daß bei größerer Entfernung der Atome voneinander die Orbitalfunktionen des Moleküls in die Orbitalfunktionen der isolierten Atome übergehen, die dann natürlich entartet sind. In dem entsprechenden Bereich für einen Abstand größer als 2.5 a.u. wurde öfter auch das Konvergenzkriterium der Dichten aus Abschnitt 5.2.7 nicht erreicht.

7.3 Elektronische Struktur eines größeren Moleküls

In diesem Abschnitt wenden wir unsere Implementierung auf ein größeres Molekül an, nämlich kationisches Histamin ($C_5N_3H_{10}^+$, Struktur s. Abbildung 7.4).

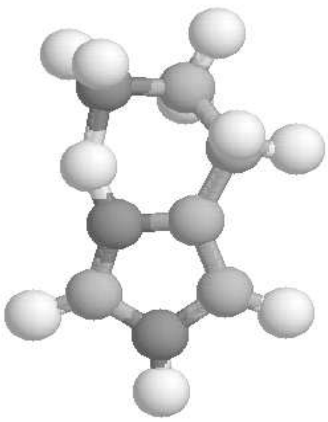


Abbildung 7.4: *Molekülmodell des Histamins*

Dieses Molekül hat 60 Elektronen, kann aber spinunabhängig gerechnet werden. Es ist die einzige Testrechnung, die wir für ein Molekül mit nichtverschwindender Gesamtladung durchführen.

In der linken Hälfte von Abbildung 7.5 ist das von unserer Implementierung ermittelte Spektrum dargestellt. Wir verwenden für die Basis $\mathcal{W} \equiv \mathcal{C}$ trilineare Gitterfunktionen und die durch die Basissätze in Anhang C spezifizierten Gaußlets. Das Gitter hat dabei in der Umgebung der Kerne eine Maschenweite von 2 a.u. Zum Vergleich dient das in der rechten Hälfte vom DFT-Code *ParaGauss* berechnete Spektrum. Die Eigenwerte werden von unserer Implementierung also relativ genau berechnet.

Die Berechnung mit trikubischen Gitterfunktionen für $\mathcal{C}$ ergibt fast identische Orbitalenergien, so daß wir auf ihre Darstellung verzichten.

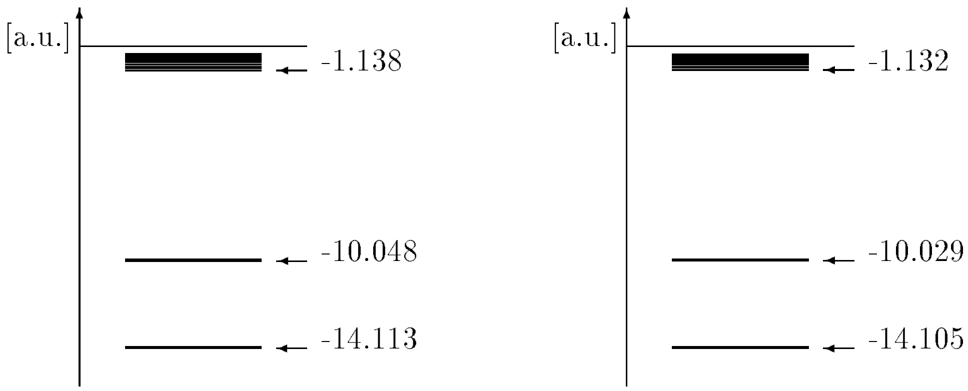
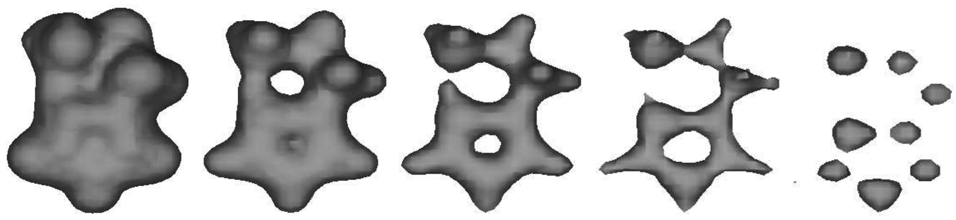


Abbildung 7.5: Links: *Genäherte Orbitalenergien von kationischem Histamin ($C_5N_3H_{10}^+$), mit unserer Implementierung berechnet. Nur die besetzten Orbitale, alle mit zwei Elektronen, sind markiert.* Rechts: *Die von* ParaGauss *berechneten Orbitalenergien.*

Die von uns berechnete Gesamtenergie von -348.3024 a.u. ist aber deutlich zu groß im Vergleich zur Gesamtenergie von -357.6020 a.u., die *ParaGauss* berechnet. Wir wiederholen die Berechnung daher analog zu den beiden vorigen Abschnitten, wobei wir in $\mathcal{C}$ trikubische Gitterfunktionen einsetzen. Die resultierende Gesamtenergie von -353.3232 a.u. ist allerdings immer noch zu groß – größer, als es die Ergebnisse in den beiden letzten Abschnitten erwarten ließen. Eventuell ist daher die Behandlung der Randwerteinflüße für geladene Moleküle noch verbesserungsbedürftig.



(a) 0.013 (b) 0.058 (c) 0.127 (d) 0.218 (e) 0.355

Abbildung 7.6: *Isoflächen der elektronischen Dichte des Histamin-Moleküls für verschiedene Werte (in [Elektronen/(a.u.)^3]).*

In Abbildung 7.6 sind einige Isoflächen der auskonvergierten Dichte visualisiert. Man sieht, daß diese auch in Kernnähe glatt sind, was an der Verwendung der Gaußlets liegt. Bildet man aber die Differenzdichte, subtrahiert also die atomaren Dichten von der Gesamtdichte des Moleküls, so treten Gittereffekte sehr deutlich zutage.

Kapitel 8

Ausblick

8.1 Verbesserungsmöglichkeiten

Unsere Implementierung kann an mehreren Stellen noch deutlich verbessert werden, zum einen was die numerische Genauigkeit anbelangt, aber auch hinsichtlich der Performance.

Sehr wichtig ist die genaue Berechnung der Energien. Diese erzielen wir dadurch, daß wir für $\mathcal{C}$ trikubische Basisfunktionen einsetzen. Zusätzlich könnte man für die Basis $\mathcal{C}$ andere, umfangreichere Basissätze als für die Basis $\mathcal{W}$ verwenden. Der dadurch entstehende zusätzliche Aufwand wäre auf die linear skalierende Berechnung der Dreizentrenintegrale sowie die bei uns quadratisch skalierende Lösung der Poissongleichung (5.15) beschränkt, würde aber das performance-kritische Eigenproblem nicht rechenintensiver machen. Ergänzend wäre der Einsatz deutlich feinerer Gitter zur Darstellung von $\mathbf{v}^{\mathsf{class}}$ möglich. Damit könnte der Fehler in der Energieberechnung noch deutlich reduziert werden.

Das Koeffizientenkriterium (4.13) ist sicherlich auch noch nicht optimal gewählt. Durch Einsatz dieses Kriteriums wird die Zahl der Gaußlets bei feiner werdender Maschenweite immer kleiner. Es wäre denkbar, die Zahl der Gaußlets je Kern konstant zu halten. Dies würde aber eine Skalierung der Exponentialkoeffizienten erfordern. Da die Exponentialkoeffizienten aber eigens zur Darstellung der Orbitalfunktionen optimiert wurden, könnte dies die Genauigkeit auch verschlechtern. Um zu erreichen, daß alle Anteile von Potentialen und Orbitalfunktionen entweder von den Gaußlets oder den Gitterfunktionen gut approximiert werden, wäre es vielleicht sinnvoll, den kleinsten für die gegebene Maschenweite erlaubten Koeffizienten immer zum Basissatz hinzuzufügen.

Ohne große Schwierigkeiten ließen sich auch Gaußlets implementieren, bei denen der Exponentialkoeffizient der Gaußfunktion in den drei Koordinatenrichtungen verschieden ist. Dies wäre nicht nur günstig für den Fall, daß das lokale Gitter in den drei Koordinatenrichtungen stark variierende Maschenweiten hat, sondern brächte auch Vorteile beim Vorhandensein externer Felder.

Energiegradienten, also Ableitungen der Gesamtenergie nach den Kernkoordinaten, sind für eine effiziente Geometrieoptimierung unabdingbar. Diese können zwar auch im Rahmen unserer Implementierung effizient berechnet werden, allerdings macht dies gegenwärtig wenig Sinn: Da die Darstellung der Gaußlets nicht stetig von den Kernkoordinaten abhängt, gilt dies auch für die Energiegradienten. Dies haben wir in Abschnitt 7.2 bereits erörtert. Zur Lösung dieses Problems lassen sich neue Basisfunktionen konstruieren, die sehr ähnlich zu unseren Gaußlets sind. Diese neuen Funktionen haben ebenfalls die Darstellung (4.4)-(4.8) aus Abschnitt 4.2. Zwischen die polynomiale Abschlußfunktion und den Gaußfunktionsanteil fügt man nun aber noch ein zusätzliches Intervall ein, in dem die Basisfunktion ihre Darstellung bei sich näherndem Kern auf eine stetige Art und Weise von rein polynomialer Funktion zu reiner Gaußfunktion wechselt.

Auch die Genauigkeit, mit der Austausch- und Korrelationsanteile berechnet werden, ließe sich sicher noch verbessern. Möglicherweise ist numerische Integration zur Berechnung der Einträge von $\mathbf{H}^{\mathbf{xc}}_{(s)}$ vorzuziehen.

Eine genauere Berücksichtigung der Randeinflüsse in den Potentialen $\mathbf{v}^{\mathbf{ne}}, \mathbf{v}^{\mathbf{coul}}$ und $\mathbf{v}^{\mathbf{class}}$ ließe sich beispielsweise durch Ausnutzung der Multipoldarstellung der Ladungsdichte erreichen, womit sich dann auch für geladene Moleküle gute Ergebnisse erzielen lassen müßten.

Sowohl die Performance als vielleicht auch die Genauigkeit könnten damit gesteigert werden, daß man die Gitterfunktionen, die vollständig im Träger von Gaußlets liegen, wegläßt.

Eine andere Möglichkeit, die Dimension des Basisraums zu reduzieren, ohne viel Genauigkeit zu verlieren, läge im Einsatz kontrahierter Basisfunktionen. In Standard-Codes werden dabei mehrere Gaußfunktionen, die man als *primitive Basisfunktionen* bezeichnet, zu festen Linearkombinationen zusammengefaßt, den *kontrahierten Basisfunktionen.* Die Linearkoeffizienten können dabei so bestimmt werden, daß jede kontrahierte Basisfunktion eine gute Näherung an eine Orbitalfunktion darstellt. Durch diese Vorgehensweise reduziert sich die Anzahl der Freiheitsgrade. Ebenso könnte man dies im Rahmen unserer Implementierung für die Gaußlets machen.

Die Ausnutzung gruppentheoretischer Gesetzmäßigkeiten reduziert in Standard-Codes den Rechenaufwand für symmetrische Moleküle oft auf einen Bruchteil des ursprünglichen. Dies läßt sich nur für bestimmte, gitter-konforme Arten der Symmetrie auf unsere Implementierung übertragen.

Viele der quadratischen Rechenzeit-Asymptotiken in Abschnitt 6.2 sind noch verbesserungsfähig. Man kann beispielsweise einen besseren Algorithmus zur Bestimmung der Gitterzelle, in der ein Punkt liegt, einsetzen, beispielsweise Bisektion oder Hashing. Auch ist das Jacobi-vorkonditionierte *CG*-Verfahren sicherlich nicht der effizienteste Löser für die linearen Gleichungssysteme unserer Implementierung. Eventuell ließen sich hierfür linear skalierende Multigrid/Multilevel-Verfahren einsetzen ([Hac85, GGR97]).

In Abschnitt 6.2 haben wir auch dargestellt, daß die Lösung der Eigenprobleme im SCF-Zyklus der die Rechenzeit bei weitem dominierende Faktor ist. Hier besteht das größte Verbesserungspotential. Es könnten beispielsweise Löser eingesetzt werden, die die Dünnbesetztheit effizienter ausnutzen als die von uns getesteten.

Möglicherweise könnte man das Eigenproblem auch vollständig umgehen. Eine Perspektive hierfür bieten *direkte Energiefunktionale* [NV93, KMG93, ODMG95]. In diesen hängt die Energie nicht mehr von den Orbitalfunktionen ab, sondern nur von einer approximativen Dichte(matrix). Dies bedarf aber noch eingehender Untersuchungen.

8.2 Spezielle Anwendungsfelder

Unsere Implementierung kann ebenso wie jeder Standard-Code zur Berechnung der elektronischen Struktur von Molekülen eingesetzt werden.

Besondere Stärken weist unsere Implementierung voraussichtlich bei Berechnungen für Moleküle auf, die nur schwach gebundene Elektronen besitzen, und ebenso für Metalle, in denen die Leitungselektronen delokalisiert sind. Die Approximation der Orbitalfunktionen dieser Elektronen durch gitterorientierte Basisfunktionen ist zweckmäßiger als die Approximation durch kernzentrierte Funktionen.

Unser Ansatz dürfte auch gut zu parallelisieren sein, da sich die Datenabhängigkeiten durch die Wahl feinerer Gitter räumlich beliebig stark einschränken lassen. Kommunikationstechnisch günstig wäre dabei beispielsweise die Anwendung auf ein sehr großes, annähernd lineares Molekül, das man durch die Wahl eines feinen Gitters in einer Koordinatenrichtung bildlich gesprochen in Scheiben schneidet.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Wir haben in dieser Arbeit unsere Implementierung der Dichtefunktionalmethode vorgestellt, in der wir hybride Finite-Element-Basen zur Diskretisierung der Gleichungen nutzen. Diese Basen bestehen aus gitterorientierten hermiteschen Finiten Elementen sowie aus kernzentrierten gaußartigen Funktionen, deren Träger wir allerdings geeignet beschränken.

Unter Ausnutzung der Finite-Element-Eigenschaft der Basen erhalten wir dünnbesetzte Datenstrukturen. Dies erlaubt uns die Konstruktion effizienter Algorithmen.

Während auf Gaußbasen beruhende Standard-Codes einen in der Atomanzahl kubisch skalierenden Speicherbedarf besitzen, skaliert er für unsere Implementierung nur quadratisch. Auch die asypmptotische Rechenzeitkomplexität ist für fast alle Teilaufgaben bis auf das Eigenproblem günstiger. Das Eigenproblem skaliert allerdings nach wie vor kubisch in der Anzahl der Atome und dominiert damit bei weitem die Rechenzeit.

Unsere Implementierung berechnet die Kohn-Sham-Eigenwerte selbst mit einfachen trilinearen Gitterfunktionen relativ genau. Für die Genauigkeit der Gesamtenergie ist es aber ausschlaggebend, die Potentiale der Kern-Elektron-Anziehung und des klassischen Anteils der Elektron-Elektron-Abstoßung möglichst gut darstellen zu können. Dies erreichen wir mit trikubischen Gitterfunktionen. Dadurch erhalten wir gute Genauigkeiten für atomare Energien sowie die Bindungsabstände von diatomaren Molekülen.

Anhang A

Atomare Einheiten

In atomaren Einheiten haben quantenmechanische Formeln eine übersichtlichere Darstellung als in SI-Einheiten. Es werden dazu die Masse und Ladung des Elektrons sowie das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum $\hbar = h/(2\pi)$ auf Eins gesetzt.

Der Zusammenhang mit den SI-Einheiten ist wie folgt:

Planck'sches Wirkungsquantum

$$h = 6.6261 \times 10^{-34} Js$$

Länge, Bohrscher Radius

$$1 \; a.u. = 5.2918 \times 10^{-11} m$$

Masse des Elektrons

$$1 \; a.u. = 9.1094 \times 10^{-31} kg$$

Ladung eines Elektrons

$$1 \; a.u. = 1.6022 \times 10^{-19} C$$

Energie Die Energie wird in der Literatur oft auch in anderen als atomaren und SI-Einheiten angegeben, etwa in Rydberg und Elektronenvolt.

$$1 \; a.u. = 1 \text{ Hartree} = 4.3598 \times 10^{-18} J = 2 \text{ Rydberg} = 27.2114 \text{ eV}$$

Weitere wichtige Größen:

Neutronenmasse:

$$m_n = 1.6749 \times 10^{-27} kg$$

Protonenmasse:

$$m_p = 1.6726 \times 10^{-27} kg$$

Anhang B

Eigenfunktionen der Schrödingergleichung für wasserstoffähnliche Atome

Die Orbitalfunktionen wasserstoffähnlicher Atome lassen sich aufspalten in einen nur von $r := |\vec{\boldsymbol{r}}|$ abhängigen Radialteil R_{nl} und einen von den Kugelkoordinaten θ und ϕ abhängigen Winkelanteil Y_{lm}:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) := R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi).$$

Dabei ist n die Hauptquantenzahl, l die Nebenquantenzahl und m die magnetische Quantenzahl. Die mathematisch stringente Definition dieser Funktionen ist etwas länglich, findet sich aber in jedem guten Einführungsbuch in die Quantenmechanik, z.B. [Rei94, AF97]. Deshalb tabellieren wir hier nur die Funktionen für die Hauptquantenzahlen $n = 1, 2$, und 3, da diese Bezug zu den Basisfunktionen haben, die wir in unserer Implementierung verwenden. Die zulässigen Nebenquantenzahlen sind auf $l = 0 \ldots n-1$ beschränkt, die magnetischen Quantenzahlen auf $m = -l, \ldots, l$.

Tabelle B.1 enthält die von der Kernladungszahl $\boldsymbol{Z}_A$ abhängigen Radialanteile. Die rechte Spalte enthält die in Physik und Chemie gebräuchliche Nomenklatur. Die Y_{lm} sind die komplexen Kugelflächenfunktionen. Diese sind zugleich Eigenfunktionen des Drehimpulses. Ihres relativ komplexen Aufbaus halber verwendet man lieber reelle Linearkombinationen aus ihnen, die reellen Kugelflächenfunktionen S_{lm}, s. Tabelle B.2. Die $R_{nl}(r)S_{lm}(\theta, \phi)$ sind zwar keine Eigenfunktionen des Drehimpulses mehr (und m im strengen Sinne damit keine Quantenzahl), aber sie sind immer noch Energieeigenfunktionen des wasserstoffähnlichen Atoms. Zur Orbitalfunktion ψ_{nlm} gehört der Energieeigenwert $-\boldsymbol{Z}_A^2/(2n^2)$.

R_{10}	$\sqrt{\boldsymbol{Z}_A^3}2e^{-\boldsymbol{Z}_A r}$	$1s$
R_{20}	$\sqrt{\boldsymbol{Z}_A^3}\frac{1}{2\sqrt{2}}(2-\boldsymbol{Z}_A r)e^{-\frac{1}{2}\boldsymbol{Z}_A r}$	$2s$
R_{21}	$\sqrt{\boldsymbol{Z}_A^3}\frac{1}{2\sqrt{6}}\boldsymbol{Z}_A r e^{-\frac{1}{2}\boldsymbol{Z}_A r}$	$2p$
R_{30}	$\sqrt{\boldsymbol{Z}_A^3}\frac{2}{81\sqrt{3}}(27-18\boldsymbol{Z}_A r+2(\boldsymbol{Z}_A r)^2)e^{-\frac{1}{3}\boldsymbol{Z}_A r}$	$3s$
R_{31}	$\sqrt{\boldsymbol{Z}_A^3}\frac{4}{81\sqrt{6}}(6\boldsymbol{Z}_A r-(\boldsymbol{Z}_A r)^2)e^{-\frac{1}{3}\boldsymbol{Z}_A r}$	$3p$
R_{32}	$\sqrt{\boldsymbol{Z}_A^3}\frac{4}{81\sqrt{30}}(\boldsymbol{Z}_A r)^2 e^{-\frac{1}{3}\boldsymbol{Z}_A r}$	$3d$

Tabelle B.1: *Liste der Radialanteile*

$m\backslash l$	0	1	2
-2			$\sqrt{5}(\frac{3}{2}z^2-\frac{1}{2}r^2)$
-1		$\sqrt{3}z$	$\sqrt{15}xz$
0	1	$\sqrt{3}x$	$\sqrt{15}yz$
1		$\sqrt{3}y$	$\frac{\sqrt{15}}{2}(x^2-y^2)$
2			$\sqrt{15}xy$

Tabelle B.2: *Die reellen Kugelflächenfunktionen S_{lm} (multipliziert mit $4\pi r^l$) in kartesischer Darstellung*

Anhang C

Basissätze

Die in dieser Arbeit verwendeten Basissätze sind in diesem Anhang tabellarisch notiert.

Der Eintrag *Grad* in der Tabelle gibt jeweils den Grad der kartesischen Polynome oder die magnetische Quantenzahl der Kugelflächenfunktionen, die als Vorfaktoren der Gaußlets bzw. Gaußfunktionen dienen (s. Abschnitt 4.2), an. Unter dem Grad stehen die Exponentialkoeffizienten.

Sei $\vec{\boldsymbol{R}}_A := (X_A, Y_A, Z_A)$ die Position des Kerns. Für jeden Koeffizienten α von Grad 0 wird in unserer Implementierung ein Gaußlet mit Gaußfunktionsanteil

$$\exp(-\alpha|\vec{\boldsymbol{r}} - \vec{\boldsymbol{R}}_A|^2)$$

in die Basis aufgenommen.

Für jeden Koeffizienten α von Grad 1 die drei Gaußlets mit Gaußfunktionsanteil

$$\left\{ \begin{array}{c} (x - X_A) \\ (y - Y_A) \\ (z - Z_A) \end{array} \right\} \exp(-\alpha|\vec{\boldsymbol{r}} - \vec{\boldsymbol{R}}_A|^2).$$

Für jeden Koeffizienten α von Grad 2 die sechs Gaußlets mit Gaußfunktionsanteil

$$\left\{ \begin{array}{c} (x - X_A)^2 \\ (x - X_A)(y - Y_A) \\ (y - Y_A)^2 \\ (y - Y_A)(z - Z_A) \\ (z - Z_A)^2 \\ (x - X_A)(z - Z_A) \end{array} \right\} \exp(-\alpha|\vec{\boldsymbol{r}} - \vec{\boldsymbol{R}}_A|^2).$$

	Grad	
	0	1
1	0.089891	1
2	0.258053	
3	0.797670	
4	2.823854	
5	12.409558	
6	82.636374	

Tabelle C.1: *Basissatz für Wasserstoff nach [vD71, Huz84, Kna90]*

	Grad		
	0	1	2
1	0.15659	0.12194	0.6
2	0.5119	0.38554	
3	2.418049	1.20671	
4	6.175776	4.15924	
5	16.823562	18.8418	
6	50.815942		
7	178.35083		
8	782.204795		
9	5240.635258		

Tabelle C.2: *Basissatz für Kohlenstoff nach [vD71, Huz84, Kna90]*

	Grad		
	0	1	2
1	0.222617	0.175948	0.864
2	0.73961	0.560511	
3	3.579794	1.750842	
4	9.346767	5.991227	
5	25.874419	26.868987	
6	78.904023		
7	277.234281		
8	1216.021464		
9	8104.071631		

Tabelle C.3: *Basissatz für Stickstoff nach [vD71, Huz84]*

	Grad		
	0	1	2
1	0.300686	0.214882	1.15
2	1.004271	0.723164	
3	4.756803	2.308690	
4	12.287469	7.843131	
5	33.905809	34.856463	
6	103.651793		
7	364.725257		
8	1599.709689		
9	10662.284940		

Tabelle C.4: *Basissatz für Sauerstoff nach [vD71, Huz84, Kna90]*

Anhang D

Dirac-Slater- und VWN-Energiefunktionale und zugehörige Potentiale

Für den Austauschanteil von $\boldsymbol{\epsilon}^{xc}$ und $\mathbf{v}^{\mathsf{xc}}_{\langle s\rangle}$ verwenden wir das Dirac-Slater-Energiefunktional und die zugehörigen Potentiale, für die Korrelationsanteile das Funktional von Vosko, Wilk und Nusair mit den entsprechenden Potentialen. Bei ihrer Definition folgen wir weitgehend [VWN80].

Wir zerlegen dafür sowohl das Energiefunktional als auch die Potentiale in den Austausch- und den Korrelationsanteil:

$$\boldsymbol{\epsilon}^{xc} = \boldsymbol{\epsilon}^{x} + \boldsymbol{\epsilon}^{c}$$

$$\mathbf{v}^{\mathsf{xc}}_{\langle s\rangle} = \mathbf{v}^{\mathsf{x}}_{\langle s\rangle} + \mathbf{v}^{\mathsf{c}}_{\langle s\rangle}$$

Das in dieser Arbeit für die Austausch-Wechselwirkung verwendete Dirac-Slater-Energiefunktional ist identisch mit dem $X^{\alpha}-$Potential für $\alpha = 2/3$, das wie folgt definiert ist:

$$\boldsymbol{\epsilon}^{x} = -\frac{9}{4}\alpha\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\left(\boldsymbol{\rho}^{4/3}_{\langle\uparrow\rangle} + \boldsymbol{\rho}^{4/3}_{\langle\downarrow\rangle}\right)$$

Die spinabhängigen Potentiale erhält man als Funktionalableitungen (3.15). Die Austauschwechselwirkungspotentiale sind damit

$$\mathbf{v}^{\mathsf{x}}_{\langle s\rangle} = \frac{\partial\boldsymbol{\epsilon}^{x}}{\partial\boldsymbol{\rho}_{\langle s\rangle}} = -3\alpha\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\boldsymbol{\rho}^{1/3}_{\langle s\rangle}.$$

Für die Darstellung des VWN-Korrelationsenergiefunktionals definieren wir einige Parameter. Der Elektronengasparameter ist definiert als die Wurzel von

$$x := \left(\frac{3}{4\pi\boldsymbol{\rho}}\right)^{1/6},$$

die Spinpolarisierung als

$$\zeta := \frac{\boldsymbol{\rho}_{\langle\uparrow\rangle} - \boldsymbol{\rho}_{\langle\downarrow\rangle}}{\boldsymbol{\rho}}.$$

Damit definiert man die Größe

$$g(\zeta) := \frac{9}{8}\left[(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2\right].$$

Die Funktion

$$\begin{aligned} F(x, A, x_0, b, c) \;:=\; & A\Bigg\{\ln\left(\frac{x^2}{X(x)}\right) + \frac{2b}{Q}\arctan\left(\frac{Q}{2x+b}\right) \\ & - \frac{b x_0}{X(x_0)}\left[\ln\left(\frac{(x-x_0)^2}{X(x)}\right) + \frac{2(b+2x_0)}{Q}\arctan\left(\frac{Q}{2x+b}\right)\right]\Bigg\} \end{aligned}$$

wird mehrmals eingesetzt. Dabei sind

$$X(x) := x^2 + bx + c,$$

und

$$Q := \sqrt{4c - b^2}.$$

Durch Einsetzen der Koeffizienten A, x_0, b und c einer Zeile der nachstehenden Tabelle erhält man aus $F(x, A, x_0, b, c)$ drei verschiedene Funktionen: Die paramagnetische Korrelationsenergie $\epsilon^{c,P}$, die ferromagnetische Korrelationsenergie $\epsilon^{c,F}$ und die Spin-Steifheit $\epsilon^{c,A}$.

	Parameter			
Funktion	A	x_0	b	c
$\epsilon^{c,P}, \mathsf{v}^{c,P}$	0.0310907	-0.10498	3.72744	12.9352
$\epsilon^{c,F}, \mathsf{v}^{c,F}$	0.01554535	-0.32500	7.06042	18.0578
$\epsilon^{c,A}, \mathsf{v}^{c,A}$	$-1/(6\pi^2)$	-0.00475840	1.13107	13.0045

Damit ergibt sich das Korrelations-Energiefunktional zu

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\epsilon}^c(\boldsymbol{\rho}_{\langle\uparrow\rangle}, \boldsymbol{\rho}_{\langle\downarrow\rangle}) \;=\; & \boldsymbol{\epsilon}^c(x,\zeta) := \epsilon^{c,P}(x) + \epsilon^{c,A}(x) g(\zeta) \\ & \times\left\{1 + \left[\frac{4}{9(2^{1/3}-1)}\frac{\epsilon^{c,F}(x) - \epsilon^{c,P}(x)}{\epsilon^{c,A}(x)} - 1\right]\zeta^4\right\}. \end{aligned}$$

Die Korrelationspotentiale sind wieder die Funktionalableitungen des Funktionals der Korrelationsenergie nach den Spindichten. Wir führen zu ihrer Definition die Funktion

$$\begin{aligned} G(x, A, x_0, b, c) : &= A\left\{\frac{2}{x} - \frac{2x+b}{X(x)} - \frac{4b}{(2x+b)^2+Q^2} - \frac{bx_0}{X(x_0)}\right. \\ &\left.\times\left[\frac{2}{x-x_0} - \frac{2x+b}{X(x)} - \frac{4(2x_0+b)}{(2x+b)^2+Q^2}\right]\right\} \end{aligned}$$

ein. Die Parameter A, x_0, b und c aus einer Zeile der obigen Tabelle definieren darin eingesetzt die Potentiale $\mathsf{v}^{c,P}, \mathsf{v}^{c,F}$ und $\mathsf{v}^{c,A}$. Zusätzlich brauchen wir die Terme

$$h'(x) = \frac{4}{9(2^{1/3}-1)\mathsf{v}^{c,A}(x)}\left[\mathsf{v}^{c,F}(x) - \mathsf{v}^{c,P}(x) - \frac{\epsilon^{c,F}(x) - \epsilon^{c,P}(x)}{\epsilon^{c,A}(x)}\mathsf{v}^{c,A}(x)\right]$$

und

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

Damit ergeben sich die Korrelationspotentiale zu

$$\begin{aligned} \mathbf{v}^{\mathbf{c}}_{\langle s\rangle}(\boldsymbol{\rho}_{\langle\uparrow\rangle}, \boldsymbol{\rho}_{\langle\downarrow\rangle}) &= \mathbf{v}^{\mathbf{c}}_{\langle s\rangle}(x,\zeta) := \boldsymbol{\epsilon}^{\mathbf{c}}(x,\zeta) - \frac{x}{6}\left\{\mathsf{v}^{c,F}(x) + \mathsf{v}^{c,A}(x)g(\zeta)[1+h(x)\zeta^4]\right. \\ &\left. + \epsilon^{c,A}(x)g(\zeta)h'(x)\zeta^4\right\} + \epsilon^{c,A}(x)\left\{g'(\zeta)[1+h(x)\zeta^4] + 4g(\zeta)h(x)\zeta^3\right\} \\ &\times\begin{cases}(1-\zeta), & \text{für } s=\uparrow \\ -(1+\zeta), & \text{für } s=\downarrow\end{cases}. \end{aligned}$$

Literaturverzeichnis

[ABB+92] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, S. Ostrouchov und D. Sorensen: *LAPACK Users' Guide*. SIAM, 1992.

[Ach97] S. Achatz: *Numerische Lösung der Poissongleichung für das Potential einer Punktladung.* Diplomarbeit, Technische Universität München, 1997.

[AF97] P. W. Atkins und R. S. Friedman: *Molecular quantum mechanics.* Oxford Univ. Pr., Oxford, 1997.

[Atk93] P.W. Atkins: *Quanten.* VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993.

[BBC+94] R. Barrett, M. Berry, T. F. Chan, J. Demmel, J. Donato, J. Dongarra, V. Eijkhout, R. Pozo, C. Romine und H. Van der Vorst: *Templates for the Solution of Linear Systems: Building Blocks for Iterative Methods.* SIAM, Philadelphia, PA, 1994.

[Bel98] Th. Belling: *A Parallel Implementation of the Density Functional Method. Integral Evaluation and External Potentials. Application to Thiolate Adsorption on Gold Surfaces.* Doktorarbeit, Technische Universität München, 1998.

[BF96] L. J. Bartolotti und K. Flurchick: *Introduction to Density Functional Theory.* In: Lipkowitz, K. B. und D. B. Boyd (Herausgeber): *Reviews in Computational Chemistry*, Band 7, Seite 187. Wiley-VCH, New York, 1996.

[BGK+98a] Th. Belling, Th. Grauschopf, S. Krüger, M. Mayer, F. Nörtemann, M. Staufer, Chr. Zenger und N. Rösch: *Quantum Chemistry on Parallel Computers: Concepts and Results of a Density Functional Method.* In: Chr. Zenger (Herausgeber): *Forthwihr Proceedings*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1998. In Vorbereitung.

[BGK+98b] Th. Belling, Th. Grauschopf, S. Krüger, F. Nörtemann, M. Staufer, M. Mayer, V. A. Nasluzov, U. Birkenheuer und N. Rösch: *ParaGauss Version 19.* Technische Universität München, 1998.

[DG90] R. M. Dreizler und E. K. U. Gross: *Density Functional Theory.* Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1990.

[FTS+98] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, Jr. J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson: *Gaussian 98, Revision A.5.* Gaussian Inc, Pittsburgh PA, 1998.

[GD95] Gross, E. K. U. und R. M. Dreizler (Herausgeber): *Density Functional Theory*, Band B337 der Reihe *NATO Advanced study institute series*, New York, 1995. Plenum.

[GGR97] Th. Grauschopf, M. Griebel und H. Regler: *Additive multilevel-preconditioners based on bilinear interpolation, matrix dependent geometric coarsening and algebraic-multigrid coarsening for second order elliptic PDEs.* Applied numerical mathematics, special issue to Multigrid, 1997.

[GHJV95] E. Gamma, R. Helm, R. Johnson und J. Vlissides: *Design Patterns: Elements of Reusable Object-Oriented Software.* Addison-Wesley, Reading, Massachusettes, 1995.

[GTGR99] A. Görling, S. B. Trickey, P. Gisdakis und N. Rösch: *A Critical Assessment of Density Functional Theory with Regard to Applications in Organometallic Chemistry.* In: J. Brown und P. Hofmann (Herausgeber): *Topics in Organometallic Chemistry*, Nummer 3. Springer, Berlin Heidelberg New York, 1999. In Druck.

[Hac85] W. Hackbusch: *Multi-Grid Methods and Application.* Springer-Verlag, 1985.

[HK64] P. HOHENBERG und W. KOHN: *Inhomogenous electron gas.* Phys. Rev. B, 136:864, 1964.

[HS52] M. R. HESTENES und E. STIEFEL: *Methods of conjugate gradients for solving linear systems.* J. of Res. Nat. Bur. Standards, 49:409, 1952.

[Huz84] S. HUZINAGA (Herausgeber): *Gaussian Basis Sets.* Elsevier Science, Amsterdam, 1984.

[Jan78] J. F. JANAK: *Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon_i$ in density functional theory.* Phys. Rev. B, 18:7165, 1978.

[JG89] R. O. JONES und O. GUNNARSON: *DFT-Review.* Rev. Mod. Phys., 61:689, 1989.

[JGP93] B. G. JOHNSON, P. M. W. GILL und J. A. POPLE: *The performance of a family of density functional methods.* J. Chem. Phys., 98:5612, 1993.

[KBP96] W. KOHN, A. D. BECKE und R. G. PARR: *DFT-Review.* J. Phys. Chem., 100:12974, 1996.

[KLESC95] S. KOTOCHIGOVA, Z. LEVINE, M. STILES E. SHIRLEY und C. CLARK: *Atomic Reference Data for Electronic Structure Calculations*, 1995.
`http://math.nist.gov/DFTdata/atomdata/tables/ptable.html`

[KMG93] J. KIM, F. MAURI und G. GALLI: *Orbital formulation for electronic structure calculations with linear system-size scaling.* Phys. Rev. B, 47:9973, 1993.

[Kna90] P. KNAPPE: *Weiterentwicklung und Anwendung der LCGTO-LDF-Methode. Cluster-Modelle für Oberflächen- und Festkörperprobleme und eine quasirelativistische Verallgemeinerung.* Doktorarbeit, Technische Universität München, 1990.

[KS65] W. KOHN und L. J. SHAM: *Self-consistent equations including exchange and correlation effects.* Phys. Rev. A, 140:1133, 1965.

[Kut92] W. KUTZELNIGG: *Einführung in die theoretische Chemie.* Verl. Chemie, Weinheim, 1992.

[Lan50] C. LANCZOS: *An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators.* J. Res. Nat. Bur. Stand., 45:225, 1950.

[Math97] THE MATHWORKS, INC.: *Matlab 5 online-Dokumentation zu* eigs, 1997.

[Nob98] NOBEL FOUNDATION: *Nobel-Preis für Walter Kohn und John A. Pople*, 1998.
`http://www.nobel.se/announcement-98/chemistry98.html`

[Nör98] F. NÖRTEMANN Doktorarbeit, Technische Universität München, 1998. In Vorbereitung.

[NV93] W. NUNES und D. VANDERBILT: *Density-matrix electronic-structure method with linear system-size scaling.* Phys. Rev. B, 47:10891, 1993.

[ODMG95] P. ORDEJON, D. A. DRABOLD, R. M. MARTIN und M. P. GRUMBACH: *Linear system-size scaling methods for electronic-structure calculations.* Phys. Rev. B, 51:1456, 1995.

[PBE96] J. P. PERDEW, K. BURKE und M. ERNZERHOF: *Generalized Gradient Approximation Made Simple.* Phys. Rev. Lett., 77:3865, 1996. Erratum in Phys. Rev. Lett. 78:1396 (1997), Kommentar in Phys. Rev. Lett. 80:890 (1998).

[Per86] J. P. PERDEW: *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogenous electron gas.* Phys. Rev. B, 33:8822, 1986. Erratum in Phys. Rev. B 34:7406, (1986).

[Per91] J. P. PERDEW: *Electronic structure of solids.* Akademie Verlag, Berlin, 1991.

[Pre95] H. PREUSS: *Atomkerne und Elektronen.* Vieweg, Wiesbaden, 1995.

[PW86] J. P. PERDEW und Y. WANG: *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation.* Phys. Rev. B, 33:8800, 1986. Erratum in Phys. Rev. B 40:3399 (1989).

[PW92] J. P. PERDEW und Y. WANG: *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy.* Phys. Rev. B, 45:13244, 1992.

[PY89] R. G. PARR und W. YANG (Herausgeber): *Density-functional theory of atoms and molecules.* Oxford University Press, New York, 1989.

[Rei94] J. REINHOLD (Herausgeber): *Quantentheorie der Moleküle.* Teubner, Stuttgart, 1994.

[RKB+97] N. RÖSCH, S. KRÜGER, TH. BELLING, F. NÖRTEMANN, M. STAUFER, CHR. ZENGER und TH. GRAUSCHOPF: *Quantenchemie auf Parallelrechnern: Konzepte und Resultate einer Dichtefunktionalmethode.* In: R. KRAHL und G. WOLF (Herausgeber): *Statustagung des BMBF HPSC 97. Paralleles Höchtleistungsrechnen und seine*

Anwendungen, Seite 165. Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt, 1997.

[Sem96] J. M. SEMINARIO (Herausgeber): *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, Amsterdam, 1996. Elsevier Science.

[SO89] A. SZABO und N. S. OSTLUND (Herausgeber): *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.* McGraw-Hill, New York, 1989.

[SP95] J. M. SEMINARIO und P. POLITZER (Herausgeber): *Modern Density Functional Theory*, Amsterdam, 1995. Elsevier Science.

[Sta98] M. STAUFER: *Berechnungen mit dem Programm ParaGauss [BGK+98b], persönliche Mitteilung*, 1998.

[Sta99] M. STAUFER Doktorarbeit, Technische Universität München, 1999. In Vorbereitung.

[Sto89] J. STOER: *Numerische Mathematik 1.* Springer, Berlin, 1989.

[SvdV96] SLEIJPEN, G. L. G. und H. A. VAN DER VORST: *A Jacobi-Davidson iteration method for linear eigenvalue problems.* SIAM J. Matrix Anal. Appl., 17:401, 1996.

[vD71] F. B. VAN DUIJNEFELDT: *Basis sets.* IBM Res. Report RJ945, unpublished, 1971.

[VWN80] S. H. VOSKO, L. WILK und M. NUSAIR: *Acurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis.* Can. J. Phys., 58:1200, 1980.

[Zsc93] A. ZSCHUNKE: *Molekülstruktur.* Spektrum Verlag, Heidelberg, 1993.

Index