

**Die
GAPW-Dichtefunktional-Methode
für Ab-Initio-Molekulardynamik-Simulationen**

Von der Fakultät Physik der Universität Stuttgart zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Gerald Richard Lippert
aus Limburg an der Lahn

Hauptberichter:	Prof. Dr. M. Parrinello
Mitberichter:	Prof. Dr. H.-R. Trebin
Tag der Einreichung:	10. Juni 1998
Tag der mündlichen Prüfung:	17. Juli 1998

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Stuttgart, 1998

„Feststehen immer, stillstehen nimmer.“

Richard Schmidt-Colombel

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	6
1 Einführung	11
1.1 Ab-initio-Elektronenstruktur-Rechnungen	11
1.1.1 Methoden zur Elektronenstrukturberechnung	12
1.2 Dichtefunktionaltheorie I:	
Theoretische Aspekte	14
1.2.1 Die Sätze von Hohenberg und Kohn	15
1.2.2 Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie	16
1.2.3 Austausch-Korrelations-Funktionale	17
1.2.4 Interatomare Kräfte	17
1.2.5 Periodische Systeme	18
1.3 Dichtefunktionaltheorie II:	
Methodische Aspekte	20
1.3.1 Basisfunktionen für DFT-Rechnungen	20
1.3.2 Gauß-Funktionen contra Ebene Wellen	22
2 „Response“-Funktions-Basissätze	25
2.1 Basisfunktionen	25
2.2 „Response“-Funktionen	26
2.3 Basissätze für kondensierte Phasen	28
2.4 Basissätze	30
2.5 Testrechnungen an Molekülen	32
2.6 Zusammenfassung des Kapitels	34
3 Die GPW-Hybridmethode	37
3.1 Das Energie-Funktional	38
3.2 Interatomare Kräfte	43
3.3 Integration der Matrixelemente	44
3.4 Ortsraumimplementierung	46

3.4.1	Abschirm-Verfahren für nicht-wechselwirkende Basisfunktionen . . .	46
3.4.2	$O(N)$ -Integration des Kohn-Sham-Potentials	47
3.4.3	Semi-analytische Integration des Kohn-Sham-Potentials	48
3.4.4	Berechnung der Elektronendichte	49
3.5	Testrechnungen	50
3.5.1	H ₂ O: Einfluß einiger Parameter	50
3.5.2	Kleine Moleküle	51
3.5.3	Das Wasser-Dimer	52
3.5.4	Skalierungsverhalten	54
3.6	Zusammenfassung des Kapitels	57
4	GAPW-Modifikation der Hybrid-Methode	59
4.1	Einleitung	59
4.2	GAPW-Darstellung der Elektronendichte	60
4.3	GAPW-Austausch-Korrelations-Funktional	62
4.4	Die GAPW-Coulomb-Energie	64
4.5	Konstruktion der GAPW-Dichte	68
4.6	Das Energie-Funktional in der GAPW-Form	75
4.7	Matrixelemente in der GAPW-Formulierung	79
4.8	Interatomare Kräfte in der GAPW-Form	82
4.9	Mehrgitterverfahren	86
4.10	Testrechnungen	92
4.10.1	Konvergenz der Ebene-Wellen-Basis	92
4.10.2	Kleine Moleküle	94
4.10.3	Große Systeme	96
4.11	Der FeP(Im)(CO)-Komplex: Ein Anwendungsbeispiel	99
4.12	Zusammenfassung des Kapitels und Ausblick	107
A	Ebene Wellen	111
A.1	Allgemeine Eigenschaften	111
A.1.1	Wellengleichung	111
A.1.2	Periodische Randbedingungen	112
A.2	Fourier-Transformation	112
A.2.1	Definition	113
A.2.2	Eigenschaften	113
A.2.3	Diskrete Fourier-Transformation	114

B	Gauß-Funktionen	117
B.1	Allgemeine Eigenschaften	117
B.1.1	Der lineare harmonische Oszillator	118
B.1.2	Ableitung	118
B.1.3	Produkt	118
B.2	Gauß-Funktionen als Basis für Wellenfunktionen	119
B.2.1	3-dimensionale Gauß-Funktionen	119
B.2.2	Kontraktionen	120
B.2.3	Polarisationsfunktionen	123
B.2.4	Diffuse Funktionen	123
B.3	Analytische Integrale mit Gauß-Funktionen	124
B.3.1	Elementare Operationen	124
B.3.2	Rekursionsrelationen verschiedener Matrixelemente	127
B.4	Gauß-Funktionen und ebene Wellen	130
B.4.1	Analytische Fourier-Transformation von Gauß-Funktionen	130
B.4.2	Gauß-Funktionen auf dem Gitter	131
B.4.3	Diskrete Fourier-Transformation von Gauß-Funktionen	139
C	Technische Details	141
C.1	Kugelflächenfunktionen	141
C.2	Multipolentwicklung	142
C.3	Schwachbesetzte Matrizen	142
	Literaturverzeichnis	145

Zusammenfassung

Ab-initio-Elektronenstruktur-Rechnungen sind ein äußerst leistungsfähiges Werkzeug zur Untersuchung der strukturellen, dynamischen und elektronischen Eigenschaften periodischer und nicht-periodischer Systeme auf atomarem Niveau. Da die Breite der möglichen Anwendungen von Ab-initio-Elektronenstruktur-Rechnungen mit der Größe der Systeme, die solchen Rechnungen zugänglich sind, stark zunimmt, ist die Entwicklung von Ab-initio-Methoden, die große Systeme beschreiben können, von besonderem Interesse. Dabei sind methodische Ansätze, die auf der Dichtefunktionaltheorie [1] basieren, bereits in den Bereich von über einhundert Atomen vorgedrungen.

Eine große Anzahl von Anwendungen der Dichtefunktionaltheorie, insbesondere im Bereich der Ab-initio-Molekulardynamik-Simulation, beruht auf dem Ebene-Wellen-Ansatz für die Kohn-Sham-Orbitale und dem Gebrauch von Pseudopotentialen [2], in Verbindung mit der Car-Parrinello-Molekulardynamik-Methode (CPMD) [3–8]. Obgleich das Potential an möglichen Anwendungen dieses erfolgreichen Ansatzes bei weitem nicht ausgeschöpft ist, zeichnet sich eine Beschränkung der Größenordnung der zugänglichen Systeme ab. Die Ursachen liegen vor allem in der enormen Zahl von ebenen Wellen, die nötig sind, um die Wellenfunktionen und die Elektronendichte zu beschreiben, und an dem daraus resultierenden hohen Speicherbedarf der Methode. Ein weiterer Nachteil liegt in der nicht-lokalen Natur der ebenen Wellen. Diese entspricht nicht der natürlichen Sprache der Chemie und führt beispielsweise dazu, daß leere Raumbereiche mit der gleichen Genauigkeit beschrieben werden wie mit Atomen besetzte Gebiete.

Die genannten Gründe belegen, daß es einen dringenden Handlungsbedarf in der Entwicklung alternativen Methoden zum Ebene-Wellen-Ansatz gibt, die einerseits die wesentlichen Mängel beseitigen, aber andererseits die meisten Vorteile von ebenen Wellen ausnutzen. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist daher die Entwicklung und Implementierung einer solchen Ab-initio-Molekulardynamik-Methode im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie, mit dem Ziel, die Simulation von Systemen in der Größenordnung bis zu einigen hundert Atomen möglich zu machen.

Eine Dichtefunktional-Methode, die auf die Simulation großer Systeme abzielt, muß die Lokalität der atomaren Wechselwirkungen ausnutzen. Dies stößt mit den nicht-lokalen ebe-

nen Wellen als Basisfunktionen auf grundsätzliche Schwierigkeiten. Allein die Coulomb- und Austausch-Korrelations-Wechselwirkung bilden dabei eine Ausnahme, da diese in der Impulsraum-Formulierung eine lokale Kopplung der ebenen Wellen darstellen.

Gewissermaßen komplementär dazu ist die Situation bei den quantenchemischen Methoden, die die Kohn-Sham-Orbitale mit Basisfunktionen, die an den Atomen lokalisiert und meist in Gauß-Funktionen entwickelt sind, beschreiben. Dieser Ansatz kann die Lokalität der Gauß-Funktionen für die meisten Wechselwirkungen optimal ausnutzen, hat aber seine Schwäche in der Berechnung der Coulomb-Energie, die in den lokalen Basisfunktionen ausgedrückt eine nicht-lokale Kopplung darstellt. Es besteht hier allerdings die Möglichkeit zu einer Lösung dieses Problems durch die Entwicklung der Elektronendichte in einer Auxiliärbasis atomzentrierter Gauß-Funktionen.

Die Komplementarität der Vor- und Nachteile von Gauß-Funktionen und ebenen Wellen war die Motivation dafür, in der vorliegenden Arbeit einen Dichtefunktional-Ansatz zu entwickeln, der sowohl Gauß-Funktionen als auch ebene Wellen verwendet, und dadurch möglichst die Vorteile des jeweiligen Funktionstyps nutzt, ohne daß seine Nachteile zum Tragen kommen. Darüberhinaus soll dieser Ansatz den Zugang zu den in der Literatur vorgeschlagenen sogenannten $O(N)$ -Methoden [9–13] eröffnen, der dem reinen Ebene-Wellen-Ansatz verschlossen bleibt,

Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Zielsetzung in zwei Schritten verwirklicht. Den ersten Schritt stellt die GPW-Hybrid-Methode dar. Der Ansatz, der ihr zugrundeliegt, beinhaltet die Verwendung von Gauß-Funktionen als Basisfunktionen für die Kohn-Sham-Orbitale und ebenen Wellen als Auxiliärbasis für die Darstellung der Elektronendichte. Außerdem ist der Gebrauch von Pseudopotentialen vorgesehen. Auf der einen Seite kann mit diesem Ansatz das gesamte Instrumentarium der Quantenchemie zur rekursiven analytischen Integration von Matrixelementen zwischen Gauß-Funktionen genutzt, und auf der anderen Seite die Erfahrung beim Umgang mit ebenen Wellen und der Fourier-Transformation für die Berechnung des Hartree- und Austausch-Korrelations-Potentials in der Ebene-Wellen-Darstellung eingesetzt werden.

Die Gauß-Basissätze, die in der GPW-Hybrid-Methode Verwendung finden, werden nach dem in dieser Arbeit vorgestellten „Response“-Funktions-Prinzip generiert. Auf diese Weise können für jedes Pseudopotential und Dichtefunktional optimierte Basissätze erstellt werden. Die generierten „Response“-Basissätze haben die Form von „Family“-Basissätzen, die sehr effizient in Rekursionsalgorithmen verarbeitet werden können.

Der zweite Schritt hin zu einer Methode, die Gauß-Funktionen und ebene Wellen in optimaler Weise kombiniert, besteht in der Einführung einer APW-Darstellung der Elektronendichte, die die reine Ebene-Wellen-Darstellung des GPW-Ansatzes ersetzt. Die wesentlichste neue Eigenschaft der resultierenden GAPW-Methode ist, daß die Größe der

Ebene-Wellen-Basis, die den Vorfaktor des Rechenaufwandes mitbestimmt, gegenüber der GPW-Methode drastisch um einen Faktor 5 bis 10 reduziert werden kann. Der Grund dafür liegt darin, daß die Elektronendichte in der APW-Darstellung in die Ebene-Wellen-Dichte und zwei in atomzentrierten Gauß-Basisfunktionen entwickelte Dichten aufgeteilt wird, wobei die stark oszillierenden Anteile der Dichte ausschließlich in den lokalisierten Dichten auftreten, so daß für die Ebene-Wellen-Dichte nur ein relativ niedriger Cutoff erforderlich ist.

Da der größte Teil des Rechenaufwands sowohl der GPW- als auch der GAPW-Methode auf die Integration der Matrixelemente des Hartree- und Austausch-Korrelations-Potentials entfällt, wurden zur Steigerung der Effizienz dieser Integration zwei Verfahren entwickelt. Es handelt sich dabei um einen semi-analytischen Rekursionsalgorithmus und ein Mehrgitterverfahren. Beide sind geeignet, die Anzahl der Operationen bei der Intergration nochmals erheblich zu verringern.

Um die GAPW-Methode zu testen und mit anderen Methoden zu vergleichen wurden umfangreiche Rechnungen mit dem Programm QUICKSTEP, das die Implementierung der Methode darstellt, durchgeführt. Sie zeigen, daß die GAPW-Methode im Hinblick auf Zuverlässigkeit und Genauigkeit auf einem Niveau mit den etablierten Dichtefunktionalmethoden liegt.

Gegenüber den quantenchemischen Methoden mit ausschließlich lokalen Basisfunktionen zeichnet sich die GAPW-Methode vor allem durch die effiziente Berechnung des Hartree-Potentials in der Ebene-Wellen-Darstellung im Impulsraum aus. Auch entfällt mit der GAPW-Methode das Anpassen der Auxiliärbasis an die Elektronendichte, wie es in den quantenchemischen Methoden erforderlich ist. Außerdem kann in der Ebene-Wellen-Darstellung das Hartree-Potential mit dem Austausch-Korrelations-Potential zusammengefaßt werden, was in den quantenchemischen Methoden nicht möglich ist.

Der große Unterschied zwischen der GAPW-Methode und reinen Ebene-Wellen-Methoden liegt darin, daß in der GAPW-Methode alle Größen in der lokalen Gauß-Funktions-Basis definiert sind. Zum einen kann dadurch die Lokalität der Wechselwirkungen voll ausgenutzt werden, und zum anderen ist der Speicherbedarf dadurch wesentlich geringer. Ein weiterer Vorteil der GAPW-Methode liegt in der Möglichkeit, ohne wesentliche Erhöhung des Rechenaufwandes „semi-core“-Elektronen mit in den Valenzbereich hineinzunehmen, und im Prinzip sogar All-Elektronen-Rechnungen durchzuführen.

Der GAPW-Ansatz führt dazu, daß alle Matrixelemente der Kohn-Sham-Matrix mit einem Rechenaufwand, der wie $O(N \log(N))$ mit der Systemgröße skaliert, berechnet werden können. Lediglich die Neuberechnung der Wellenfunktion aus der Kohn-Sham-Matrix im SCF-Zyklus, die durch Diagonalisierung der Kohn-Sham-Matrix realisiert ist, skaliert wie $O(N^3)$. Studien des Rechenaufwandes zeigen jedoch, daß das $O(N^3)$ -Verhalten der Diagonalisierung erst bei sehr großen Systemen dominant wird. Vergleiche mit dem Pro-

gramm „CPMD“ [14] ergaben, daß die die QUICKSTEP-Implementierung der GAPW-Methode bei Systemgrößen von 50 bis 100 Atomen als Alternative zu CPMD angesehen werden kann, und für noch größere Systeme deutlich überlegen ist.

Für die Zukunft ist vorgesehen, die Lokalität des GAPW-Ansatzes nicht nur in der Konstruktion der Kohn-Sham-Matrix auszunutzen, sondern, durch die Implementierung einer der $O(N)$ -Methoden [9–13] an Stelle der Diagonalisierung der Kohn-Sham-Matrix, auch für die Neuberechnung der Wellenfunktionen. Der daraus resultierende Gesamt-Algorithmus wird die Größenordnung der Systeme, die der GAPW-Methode zugänglich sind, nochmals steigern.

1.1.1 Methoden zur Elektronenstrukturberechnung

Die Herausforderung bei der Berechnung der elektronischen Struktur eines molekularen Systems ist die Lösung der Schrödingergleichung

$$\mathcal{H}\Psi = \mathcal{E}\Psi, \quad (1.1)$$

wobei \mathcal{H} der Hamilton-Operator des betrachteten Systems von Atomkernen und Elektronen ist¹:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{\Delta_A}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (1.2)$$

Dabei bezeichnen Z_A und M_A die Ladung und Masse der Atomkerne A , $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ den Abstand des i -ten Elektrons zum Kern A und $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ und $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ die interelektronischen und internuklearen Abstände; M ist die Zahl der Atome und N diejenige der Elektronen; Δ ist der Laplace-Operator. Die Wellenfunktion Ψ ist eine Vielteilchenwellenfunktion, die alle Freiheitsgrade der Elektronen und Kerne beinhaltet. Obwohl Glg. (1.1) bereits eine Näherung darstellt, da sie nicht-relativistisch und zeitunabhängig formuliert ist, ist sie praktisch nicht lösbar. Eine ganz wesentliche weitere Näherung, die fast allen Methoden gemein ist, ist die Born-Oppenheimer-Näherung. In dieser Näherung geht man davon aus, daß sich Kern- und Elektronenbewegung wegen der großen Massendifferenz zwischen Kernen und Elektronen separieren lassen. Die Vielteilchenwellenfunktion Ψ enthält dann nur noch die Elektronen, die sich im als konstant angenommenen Potential der Atomkerne bewegen. Der Hamilton-Operator nimmt in der Born-Oppenheimer-Näherung folgende Form an:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (1.3)$$

Diese Näherung vereinfacht das Problem drastisch und rückt die Lösung in den Bereich des Möglichen.

Ausgehend vom Hamilton-Operator (1.3) wurde eine kaum zu überschauende Vielfalt an Methoden entwickelt, um die Schrödingergleichung (1.1) näherungsweise zu lösen.

Der direkteste Weg, Glg. (1.3) umzusetzen, wird in der Hartree-Fock-Methode eingeschlagen. Darin wird die Wellenfunktion Ψ durch die Slater-Determinante

$$\Psi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N] \quad (1.4)$$

¹Hier und im gesamten Text werden atomare Einheiten ($e = 1$, $m_e = 1$, $a_0 = 1$) verwendet.

der N besetzten orthonormalen Einteilchenorbitale ψ_i angenähert. Die Hartree-Fock-Energie ergibt sich dann zu

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | \mathcal{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.5)$$

mit

$$\begin{aligned} H_i &= \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\Delta}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \psi_i(\mathbf{r}) \\ J_{ij} &= \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_j(\mathbf{r}_2) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \\ K_{ij} &= \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (1.6)$$

Die Integrale J_{ij} werden Coulomb-Integrale und die Integrale K_{ij} Austausch-Integrale genannt, die entsprechenden Energie-Terme Coulomb- bzw. Austauschenergie.

Der Fehler, den man dadurch macht, daß man die exakte Wellenfunktion eines Systems wechselwirkender Elektronen durch eine einzige Determinante annähert, wie es in der Hartree-Fock-Näherung geschieht, wird als die Korrelationsenergie

$$E_{\text{Correlation}} = E - E_{\text{HF}} \quad (1.7)$$

definiert.

Die wichtigsten quantenchemischen Methoden, die die Korrelationsenergie explizit beinhalten, bauen auf der Hartree-Fock-Methode auf [15]. Darunter ist die direkteste Erweiterung der Hartree-Fock-Methode die CI-Methode („Configuration Interaction“). Die Vielteilchenwellenfunktion Ψ wird dabei als Linearkombination aller Determinanten der Hartree-Fock-Orbitale, besetzte wie virtuelle, dargestellt. Im Limes einer vollständigen Basis für die Orbitale liefert die CI-Methode die exakte Lösung der Schrödingergleichung. In der Praxis schränkt man die CI-Methode auf Determinanten mit begrenzter Anzahl virtueller Orbitale ein (CIS/D/T „CI Singles/Doubles/Triples“). Weitere quantenchemische Methoden, die die Korrelationsenergie aufbauend auf Hartree-Fock berechnen, sind störungstheoretische Methoden (MPPT, „Møller-Plesset Perturbation Theory“) und sogenannte „Coupled Cluster“-Methoden [15]. Alle genannten Methoden sind sehr empfindlich von der Größe des untersuchten Systems abhängig. Der Rechenaufwand skaliert mit der fünften bis siebten Potenz der Systemgröße.

Auf der anderen Seite des Spektrums liegen die semi-empirischen Methoden, wie die „Tight-Binding“-Methode [16], und die semi-empirischen Molekülorbital-Methoden (ZDO, CNDO, INDO, NDDO) [17]. Wesentlicher Bestandteil dieser Methoden ist die Verwendung parametrisierter Beiträge im Hamilton-Operator. Die empirischen Parameter ersetzen die aufwendige Berechnung verschiedener Matrixelemente und führen so zu

sehr effizienten Algorithmen, die in Verbindung mit $O(N)$ -Methoden [18] Systeme mit mehreren tausend Atomen beschreiben können [19].

Dazwischen liegen, in Bezug auf den Rechenaufwand und die Genauigkeit, die Dichtefunktional-Methoden (DFT), zu denen auch die GAPW-Methode gehört, die Gegenstand dieser Arbeit ist. Die Dichtefunktional-Methoden spalten sich wiederum in eine große Vielfalt von Methoden auf, die sich im wesentlichen darin unterscheiden, auf welche Weise die Wellenfunktionen und die Elektronendichte dargestellt werden. Die ersten Methoden, die auf der Dichtefunktionaltheorie aufbauen, sind zur Beschreibung von Festkörpern entwickelt worden, wie die LMTO- („Linear Muffin Tin Orbitals“) [20], die LAPW- („Linearised Augmented Plane Waves“) [21] und die FLAPW-Methode („Full Potential Linearised Augmented Plane Waves“) [22]. Wegen der periodischen Randbedingungen im Festkörper basieren diese Methoden auf ebenen Wellen, die auf verschiedene Weise mit Atomorbitalen kombiniert werden.

Durch die Einführung der Pseudopotentialmethode [2] wurde es möglich, ausschließlich ebene Wellen als Basisfunktionen zu verwenden, wodurch die algorithmische Komplexität stark reduziert werden konnte. Aufbauend auf diesen Ansatz wurde die Car-Parrinello-Methode [3] entwickelt, die es zum ersten Mal gestattete, Ab-Initio-Molekulardynamik-Simulationen von Systemen mit deutlich mehr als zehn Atomen durchzuführen.

Doch auch von der Seite der Quantenchemie wurde die Dichtefunktionaltheorie aufgegriffen. Da in diesem Bereich isolierte Moleküle im Mittelpunkt des Interesses stehen, wurden lokalisierte Basissätze, vor allem Gauß-Funktionen, eingesetzt [23–26].

Generell ist zu beobachten, daß die methodische Entwicklung in der Dichtefunktionaltheorie, die zuerst in den Lagern der Festkörpertheoretiker und der Quantenchemiker weitgehend unabhängig voneinander stattfand, heute viel stärker miteinander gekoppelt ist. Bedingt durch eine stärkere Überschneidung im Hinblick auf die angestrebten Anwendungen, ergeben sich auch größere Gemeinsamkeiten in den methodischen Herausforderungen und algorithmischen Ansätzen.

Die Dichtefunktionaltheorie und ihre algorithmische Umsetzung sind Hauptgegenstand der weiteren Abschnitte dieses einleitenden Kapitels.

1.2 Dichtefunktionaltheorie I: Theoretische Aspekte

Noch bevor die Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie als solche formuliert war, wurde sie bereits als rein technische Simplifikation der Hartree-Fock-Methode diskutiert. Slater schlug 1951 vor [27], den schwierigen zu berechnenden Austauschterm durch das dichte-

teabhängige Potential $n^{1/3}$ zu ersetzen. Die technische Vereinfachung durch Eliminierung des Austauschterms ist auch für die modernen Dichtefunktionalmethoden ein ganz wesentlicher Pluspunkt. Darüberhinaus besteht durch die Verallgemeinerung des $n^{1/3}$ -Potentials zu den heute üblichen semi-lokalen Dichtefunktionalen die Möglichkeit, neben der Austausch- auch die Korrelationswechselwirkung in die Beschreibung hineinzunehmen, und auf diese Weise eine im Vergleich zur Hartree-Fock-Methode deutlich verbesserte Beschreibung der Elektronenstruktur zu erhalten. Der Preis, den man für diese Vorteile bezahlt, ist, daß die Dichtefunktionaltheorie eine Grundzustandstheorie ist, so daß im Prinzip keine Informationen über angeregte Elektronenzustände erhalten werden können.

1.2.1 Die Sätze von Hohenberg und Kohn

Ihre theoretische Fundierung erhielt die Dichtefunktionaltheorie durch die Sätze von Hohenberg und Kohn [28], die bewiesen, daß die gesamte Information über ein System von Elektronen in einem äußeren Potential aus der Kenntnis der Elektronendichte abgeleitet werden kann².

Satz 1

Der Vielteilchen-Grundzustand Ψ eines Systems wechselwirkender Elektronen ist ein eindeutiges Funktional $\Psi[n]$ der Grundzustands-Elektronendichte $n(\mathbf{r})$.

Aus diesem Satz folgt, daß auch das Funktional

$$E[n] = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle \quad (1.8)$$

mit dem Hamilton-Operator (1.3) ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte ist. Es reproduziert die Grundzustandsenergie des Vielelektronensystems im Feld der Atomkerne. Es sollte aber betont werden, daß die Form des Funktionals $E[n]$ nicht bekannt ist.

Satz 2

Das Funktional $E[n]$ genügt einem Variationsprinzip in der Elektronendichte n .

Dieser Satz besagt, daß die Grundzustands-Elektronendichte n_0 das Energiefunktional (1.8) minimiert:

$$E[n] \geq E[n_0]$$

Variiert man also die Dichte n bis das Energiefunktional $E[n]$ minimal wird, erhält man die Grundzustands-Elektronendichte n_0 .

²Eine ausführliche Diskussion der Sätze von Hohenberg und Kohn findet man beispielsweise in Referenz [1].

Diese beiden Sätze liefern die Rechtfertigung für den folgenden Ansatz für das Energiefunktional $E[n]$ eines Systems von Elektronen im Potential der Atomkerne:

$$E[n] = T[n] - \int d\mathbf{r} \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{XC}}[n], \quad (1.9)$$

wobei $T[n]$ das Funktional der kinetischen Energie bezeichnet. Der letzte Term dieser Summe, $E_{\text{XC}}[n]$, ist ein Funktional von n , das alle Korrekturen, die sich aus den quantenmechanischen Vielteilcheneffekten der Elektronenkorrelation und des Elektronenaustauschs ergeben, enthält. Das so definierte Funktional ist im Prinzip exakt, beinhaltet aber zwei zu lösende Probleme, die Gegenstand der folgenden Abschnitte sein werden: die Form der Funktionale $T[n]$ und $E_{\text{XC}}[n]$.

1.2.2 Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie

Die Frage nach einer geeigneten Form von $T[n]$ wurde durch den Vorschlag von Kohn und Sham [29] beantwortet, die Ein-Teilchen-Orbitale ψ_i in das Funktional (1.9) einführen. Das Funktional der kinetischen Energie wird im Ansatz von Kohn und Sham durch

$$T[n] = \sum_i f_i \langle \psi_i | -\frac{\Delta}{2} | \psi_i \rangle \quad (1.10)$$

angenähert. Dieser Ausdruck entspricht der kinetischen Energie einer Vielteilchen-Wellenfunktion, die als Slater-Determinante der Einteilchen-Wellenfunktionen ψ_i gebildet wird.

Die Elektronendichte n ergibt sich aus den Kohn-Sham-Orbitalen ψ_i zu

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.11)$$

wenn die Kohn-Sham-Orbitale selbstkonsistente Lösungen der Gleichung

$$\left(-\frac{\Delta}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{XC}}[n](\mathbf{r}) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i,$$

mit dem Austausch-Korrelations-Potential $V_{\text{XC}}[n](\mathbf{r})$, sind. „Selbstkonsistenz“ bedeutet in diesem Fall, daß die Dichte, die das Potential definiert, mit der Dichte, die gemäß (1.11) aus den Lösungen ψ_i hervorgeht, identisch sein muß. Dies wird im allgemeinen durch iterative SCF-Algorithmen („Self-consistent Field“) erreicht, in denen das neue Potential aus der jeweils zuvor berechneten Dichte abgeleitet wird. Die Rechnung wird wiederholt, bis Konvergenz eingetreten ist.

Die Kohn-Sham-Gleichungen stellen eine Abbildung des wechselwirkenden Vielelektronen-Systems auf ein Eielektronensystem mit einem effektiven Potential, das die Wechselwirkung mit allen anderen Elektronen ersetzt, dar. Wäre die

Form des tatsächlichen Austausch-Korrelations-Funktional bekannt, würde die Kohn-Sham-Elektronendichte die exakte Grundzustands-Elektronendichte des korrelierten Vielelektronensystems darstellen.

1.2.3 Austausch-Korrelations-Funktionale

Es gibt im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie keinen direkten Weg zu Ansätzen für die Austausch-Korrelations-Energie, die dann systematisch verbessert werden können und schließlich zum korrekten Resultat führen, wie es bei den Hartree-Fock-CI-Methoden möglich ist. Das Konzept, das den Ausgangspunkt für die Ableitung eines Austausch-Korrelations-Funktional bildete, ist das in der Festkörperphysik beliebte Modell der quasi-freien Elektronen. Die Elektronen in einem Festkörper werden dabei als homogenes Gas freier Elektronen betrachtet. Da sich die Austausch-Korrelations-Energiedichte $\varepsilon_{\text{XC}}(n)$ eines homogenen Elektronengases in Abhängigkeit von der Dichte exakt berechnen läßt, kann man diese in einem Funktional einsetzen, das die Elektronendichte als lokal homogen annähert:

$$E_{\text{XC}}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{XC}}(n(\mathbf{r})). \quad (1.12)$$

Diese Näherung wird als Lokale-Dichte-Näherung (LDA, „Local Density Approximation“) bezeichnet. In Anbetracht der Tatsache, daß die Voraussetzungen für diese Näherung weder im Festkörper noch in Molekülen gegeben sind, liefert die Lokale-Dichte-Näherung erstaunlich gute Resultate. Um jedoch den Dichte-Variationen in reellen Systemen besser Rechnung zu tragen, führte man später Gradientenkorrekturen ein. Diese als semi-lokal bezeichnete Form des Austausch-Korrelations-Funktional hängt nicht nur vom lokalen Wert der Dichte, sondern auch vom Betrag des Dichtegradienten ab:

$$E_{\text{XC}}[n] = \int d\mathbf{r} F_{\text{XC}}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|). \quad (1.13)$$

Das Potential, das aus diesem Ansatz für das Austausch-Korrelations-Funktional hervorgeht, ist

$$V_{\text{XC}}[n](\mathbf{r}) = \frac{\partial F_{\text{XC}}}{\partial n(\mathbf{r})} - \sum_{i=1}^3 \nabla_i \left(\frac{\partial F_{\text{XC}}}{\partial |\nabla n(\mathbf{r})|} \frac{\nabla_i n(\mathbf{r})}{|\nabla n(\mathbf{r})|} \right). \quad (1.14)$$

1.2.4 Interatomare Kräfte

Bisher wurde nur das Energiefunktional diskutiert. In diesem Abschnitt sollen nun die Kräfte auf die Atome diskutiert werden, die aus dem Energiefunktional folgen

$$\mathbf{F}_A = -\frac{d}{d\mathbf{R}_A} E[n]. \quad (1.15)$$

Das Hellmann-Feynman-Theorem [30,31] besagt, daß die Ableitung der totalen Energie eines quantenmechanischen Systems im Eigenzustand Ψ des Hamiltonoperators \mathcal{H}

$$E(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | \mathcal{H}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle$$

nach einem Parameter λ nur durch die Abhängigkeit des Hamilton-Operators von diesem Parameter bestimmt ist:

$$\frac{d}{d\lambda} E(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | \frac{\partial}{\partial \lambda} \mathcal{H}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle . \quad (1.16)$$

Für die interatomaren Kräfte eines molekularen Systems bedeutet das

$$\mathbf{F}_A^{\text{HF}} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} E[n] = -\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} V^{\text{nucl}}(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

mit

$$V^{\text{nucl}}(\mathbf{r}) = -\sum_{B=1}^M \frac{Z_B}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} .$$

Diese Kräfte werden Hellmann-Feynman-Kräfte genannt. In ihnen ist nicht berücksichtigt, daß die Elektronendichte in konkreten Rechnungen immer in einer Basis dargestellt werden muß. Dieser Umstand führt zu weiteren Abhängigkeiten der Gesamtenergie von den Atompositionen, die sich in neu hinzukommenden Termen für die Kräfte niederschlagen. Diesen Anteil der Kräfte, der von der Positionsabhängigkeit der Basisfunktionen herrührt, nennt man die Pulay-Kräfte [32]:

$$\mathbf{F}_A^{\text{P}} = -\int d\mathbf{r} V[n] \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} n(\mathbf{r}) , \quad (1.18)$$

wobei das Potential $V[n]$ die Funktionalableitung des Energiefunktional nach der Dichte ist $V[n] = \delta E[n] / \delta n$.

1.2.5 Periodische Systeme

Bei der Simulation periodischer Systeme können die Wellenfunktionen als Bloch-Funktionen geschrieben werden

$$\psi_j(\mathbf{r}) = u_j(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} , \quad (1.19)$$

wobei $u_j(\mathbf{r})$ periodische Funktionen gemäß der Systemperiodizität sind

$$u_j(\mathbf{r} + \mathbf{il}) = u_j(\mathbf{r}) ,$$

mit $\mathbf{i} = i, j, k \in \mathbb{Z}$, $\mathbf{il} = il_1 + jl_2 + kl_3$, und den Einheitsvektoren der periodisch aufgereihten Einheitszelle $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \mathbf{l}_3$.

Die Funktionen $u_j(\mathbf{r})$ können wegen ihrer Periodizität als Fourier-Summen dargestellt werden

$$u_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} .$$

Die Vektoren des reziproken Gitters \mathbf{G} sind dabei durch die Bedingung

$$\mathbf{G}\mathbf{l} = 2\pi m \quad m \in \mathbb{Z}$$

definiert.

Der Bloch-Ansatz ersetzt das Problem, eine unendliche Anzahl von Elektronenorbitalen im unendlich ausgedehnten periodischen System zu berechnen, durch das Problem, eine endliche Zahl von Funktionen in der Einheitszelle für unendlich viele k -Vektoren zu berechnen. Die kontinuierliche Menge der k -Vektoren bildet die Brillouin-Zone, deren Gestalt von der Symmetrie des Systems bestimmt wird. Da es unmöglich ist, die Beiträge aller k -Punkte zu berücksichtigen, beschränkt man sich darauf, eine diskrete Menge von k -Punkten unter Ausnutzung der Symmetrie auszuwählen und entsprechend ihrem Beitrag zu gewichten. Man nennt diese Vorgehensweise „Brillouin Zone Sampling“. Je größer die Anzahl der Einheitszellen des periodischen Systems ist, die in der Simulationszelle enthalten sind, desto weniger k -Punkte sind für eine gute Beschreibung des Systems notwendig. Im Extremfall sehr großer Simulationszellen genügt es unter Umständen nur den Γ -Punkt ($k = 0$) zu berücksichtigen.

Ein weiteres Problem bei der Simulation periodischer Systeme ist die Berechnung der Coulomb-Wechselwirkung der Atomkerne

$$E^{\text{nucl,nucl}} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \sum_{\mathbf{i}} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B - \mathbf{il}|} . \quad (1.20)$$

Ohne die kompensierende Ladung der Elektronen divergiert diese Summe. Eine elegante Möglichkeit, die Coulomb-Wechselwirkung der Atomkerne zusammen mit der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen zu berechnen, geht auf Ewald [33] zurück. Dazu spaltet man (1.20) in drei Beiträge auf

$$\begin{aligned} E^{\text{nucl,nucl}} &= \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho^{\text{nucl}}(\mathbf{r}) \rho^{\text{nucl}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &\quad - \sum_A \frac{1}{\sqrt{2\pi}} Z_A^2 \alpha_A^{\text{nucl}} \\ &\quad + \sum_{B>A} \sum_{\mathbf{i}} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B - \mathbf{il}|} \left(1 - \text{erf} \left(\frac{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B - \mathbf{il}|}{\sqrt{(\alpha_A^{\text{nucl}})^{-2} + (\alpha_B^{\text{nucl}})^{-2}}} \right) \right) , \end{aligned} \quad (1.21)$$

wobei

$$\rho^{\text{nucl}}(\mathbf{r}) = \sum_A -Z_A \left(\frac{\alpha_A^{\text{nucl}}}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \sum_i \exp(-(\alpha_A^{\text{nucl}})^2 (\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - i\mathbf{l})^2)$$

als die Gauß-förmig verschmierte Ladungsverteilung der Atomkerne interpretiert werden kann. Die beiden letzten Terme in (1.21) können direkt ausgewertet werden. Die Berechnung des ersten Terms in (1.21) kann zusammen mit der Berechnung der Coulomb-Energie der Elektronen im reziproken Gitter durchgeführt werden, da sich die beiden divergierenden ($\mathbf{G} = 0$)-Terme der Kernladungsverteilung und der Ladungsdichte der Elektronen gegenseitig aufheben.

1.3 Dichtefunktionaltheorie II: Methodische Aspekte

1.3.1 Basisfunktionen für DFT-Rechnungen

Es wurde bereits angesprochen, daß sich die verschiedenen Methoden innerhalb der Dichtefunktionaltheorie hauptsächlich darin unterscheiden, wie die Darstellung der Kohn-Sham-Orbitale und der Elektronendichte realisiert wird. Dasselbe Dichtefunktional für die totale Energie eines Elektronensystems kann durch Verwendung verschiedener Basisfunktionen für die Darstellung der Orbitale und der Elektronendichte zu völlig verschiedenen Methoden führen, die für verschiedene Typen von Systemen geeignet sind und ganz unterschiedliche Näherungen enthalten. Die Wahl des Austausch-Korrelations-Funktional oder des Pseudopotentials ist im Vergleich dazu untergeordnet und läßt sich innerhalb einer Methode variieren. Selbst die Frage, ob Pseudopotentiale verwendet oder All-Elektronenrechnungen durchgeführt werden, richtet sich meist nach der Wahl der Basisfunktionen.

Die funktionale Form der Basisfunktionen entscheidet darüber, wie die konkrete Auswertung der verschiedenen Wechselwirkungen zu erfolgen hat, ob z. B. die Coulomb-Energie im Ortsraum oder im Impulsraum berechnet werden kann oder muß, oder ob die Einführung numerischer Gitter nötig ist, um das Austausch-Korrelations-Funktional zu integrieren.

Einer der wichtigsten Aspekte ist die Effizienz der Methode. Im Zweifelsfall wird man immer der Methode den Vorzug geben, die die gewünschten Resultate am schnellsten liefert. Daher ist entscheidend, wie komplex die Rechnungen sind, die aus der funktionalen Form der Basisfunktionen resultieren, und ob es für die verwendete Form der Basisfunktionen schnelle Algorithmen zu ihrer Manipulation gibt, wie die FFT-Technik³ für ebene

³siehe Anhang A.2.3

Wellen oder Rekursionsalgorithmen für Gauß-Funktionen⁴. Bei der Frage nach der Effizienz ist zu berücksichtigen, daß die Leistungsfähigkeit einer Methode empfindlich von der Größe des untersuchten Systems abhängen kann. Da die untersuchten Systemgrößen mit der permanent steigenden Computerleistung mitwachsen, tritt die Frage nach dem Skalenverhalten der Methode in den Vordergrund. Das angestrebte Ideal ist eine Methode, deren Rechenaufwand nur linear mit der Systemgröße wächst.

Gerade für das Problem des Skalenverhaltens ist der Ansatz für die Darstellung der Elektronendichte essentiell. Der Coulomb-Term beinhaltet beispielsweise Quadrupel von Kohn-Sham-Orbitalen, die im Prinzip zu einer $O(N^4)$ -Abhängigkeit der Rechenzeit von der Systemgröße N führen. Aber schon die Elektronendichte selbst hängt quadratisch von den Kohn-Sham-Orbitalen ab. Betrachtet man die Produkte der Basisfunktionen, in denen die Kohn-Sham-Orbitale beschrieben werden, als Basis der Elektronendichte, so wächst diese Produktbasis quadratisch mit der Systemgröße. Der in der Quantenchemie am häufigsten gewählte Ansatz zur Lösung dieses Problems ist die Einführung einer Auxiliärbasis für die Elektronendichte. Dabei wird die Elektronendichte in einer eigenen, zusätzlichen Basis entwickelt, um anschließend die Rechnungen statt auf der Ebene der Orbitale direkt auf der Ebene der Dichte ausführen zu können. Diese Maßnahme linearisiert den Aufwand für die Berechnung dichteabhängiger Beiträge zum Energiefunktional.

Die bisher aufgeführten Kriterien waren eher technischer Art, aber ebenso wichtig für die Darstellung der Orbitale und der Elektronendichte sind physikalische bzw. chemische Aspekte. An erster Stelle zu nennen ist hier die Lokalität quantenmechanischer Wechselwirkungen. Die Größe der heute simulierten Systeme übersteigt die Reichweite quantenmechanischer Kopplung. Atome, die weit genug auseinanderliegen, können als unabhängig voneinander gelten. Basisfunktionen, die zur Darstellung der Orbitale und der Elektronendichte verwendet werden, sollten geeignet sein, diese Lokalität auszunutzen. Lokalisierte Basisfunktionen erfüllen wegen ihres beschränkten Überlappbereichs mit anderen Basisfunktionen dieses Kriterium.

Ein weiterer physikalischer Effekt, der Auswirkungen auf die Darstellung der Orbitale und der Elektronendichte hat, ist der unterschiedliche Charakter der molekularen Wellenfunktionen in unterschiedlichen räumlichen Bereichen. In der Nähe der Atomkerne sind die Wellenfunktionen wegen des steilen Kernpotentials stark oszillierend, während sie im Bereich der chemischen Bindungen und in großer Entfernung von den Kernen eher flach verlaufen. Es gibt daher Ansätze, Funktionen verschiedener funktionaler Form miteinander zu kombinieren. Es sind dies die bereits genannten APW-Methoden und die Methoden mit gemischten Basisfunktionen [34]. In diesen Ansätzen werden lokalisierte Basisfunktionen für die kernnahen, oszillierenden Bereiche der Orbitale und der Dichte

⁴siehe Anhang B.3

benutzt, und ebene Wellen für den Bereich zwischen den Atomen. In beiden Ansätzen führt die Kombination jedoch zu Komplikationen. Im ersten Fall durch die Randbedingungen für die Wellenfunktionen an den Grenzen der Raumbereiche, im zweiten Fall durch die Mischterme zwischen lokalisierten und delokalisierten Funktionen.

1.3.2 Gauß-Funktionen contra Ebene Wellen

In fast allen im letzten Abschnitt diskutierten Kriterien erweisen sich entweder Gauß-Funktionen oder ebene Wellen als die Basisfunktionen, die allen anderen überlegen sind. Dabei erscheinen positive und negative Aspekte jeweils komplementär zu sein. An der Wahl der Basisfunktionen spalten sich die Lager.

Die etablierten Quantenchemie-Programme basieren fast sämtlich auf Gauß-Funktionen. Dies liegt darin begründet, daß diese lokalen Funktionen sehr gut geeignet sind, atomare und molekulare Orbitale anzunähern, und darüberhinaus äußerst effizient mit dem Computer gehandhabt werden können⁵. Die Nachteile liegen vor allem in zwei Bereichen: dem angesprochenen Problem der Berechnung der Coulomb-Energie und der Abhängigkeit der Ergebnisse vom benutzten Basissatz. Im Unterschied zu Ebene-Wellen-Rechnungen, bei denen die Qualität der Basis durch einen einzigen Parameter bestimmt ist, ist es bei Rechnungen mit Gauß-Funktionen wesentlich schwieriger, Aussagen über die Qualität des Basissatzes zu machen. Dies hat verschiedene Ursachen. Der Hauptgrund ist mit Sicherheit die unüberschaubare Vielfalt an Basisfunktionen und Rezepten zu ihrer Produktion [35]. Die meisten Basissätze wurden für die Hartree-Fock-Methode und darauf aufbauende CI-Methoden generiert und es ist fraglich, wie gut sich diese Basissätze für DFT-Rechnungen eignen. Im Idealfall sollte ein Basissatz sowohl auf das Austausch-Korrelations-Funktional als auch auf das eventuell verwendete Pseudopotential optimiert sein, um den Basissatz-Superpositions-Fehler zu minimieren⁶. Eine weitere Ursache ist die schwer zu beurteilende Vollständigkeit von Gauß-Basissätzen. Auch fehlt es an geeigneten Methoden, einen zu unvollständigen Basissatz systematisch durch Hinzufügen von Funktionen zu verbessern.

Auf der anderen Seite sind ebene Wellen als Basissatz für quantenchemische Probleme im Grunde genommen ein eher unnatürlicher und ungewöhnlicher Ansatz. Dennoch vereinen sie in sich eine ganze Reihe von Vorteilen, die zu ihrem Erfolg beigetragen haben. So haben ebene Wellen eine einfache funktionale Form und bilden eine orthonormale Basis, deren Vollständigkeit von nur einem Parameter abhängt. Ergebnisse werden nicht durch die funktionale Form vorgeprägt und es gibt keine Basissatz-Superpositionsfehler. Ebene Wellen sind unabhängig von den Atompositionen, was die Berechnung der Hellmann-

⁵siehe Anhang B

⁶siehe Abschnitt 2.5

Feynman-Kräfte besonders einfach macht. Das Hartree-Potential ist im reziproken Raum lokal und daher mit ebenen Wellen leicht zu behandeln. Nicht zuletzt können viele algebraische Manipulationen durch den Gebrauch der Technik der schnellen Fourier-Transformation (FFT, „Fast Fourier Transform“) erheblich vereinfacht werden. Allerdings gibt es auch gravierende Nachteile beim Einsatz ebener Wellen. Der wesentlichste ist, daß für die Beschreibung der schnellen Oszillationen der Wellenfunktionen in der Nähe der Atomkerne eine sehr große Anzahl von ebenen Wellen nötig ist. Dies wird zwar durch die Verwendung von Pseudopotentialen relativiert; dennoch sind für einige Elemente unverhältnismäßig große Basissätze nötig. Ein weiterer Nachteil liegt darin, daß ebene Wellen aufgrund ihrer Nicht-Lokalität leere Raumbereiche mit derselben Genauigkeit beschreiben wie solche, die Atome beinhalten, was zu einer ineffizienten Behandlung von isolierten Systemen oder offenen Strukturen, wie Zeolite, Oberflächen etc., führt. Diese beiden Punkte sind der Grund dafür, daß Algorithmen mit ebenen Wellen als Basis sehr hohen Speicherplatzbedarf haben, was zur Zeit die wesentlichste Einschränkung für ihren Gebrauch darstellt. Ein weiterer Mangel der ebenen Wellen ist, daß sie nicht der natürlichen Modellbildung der Chemie entsprechen. Die Interpretation der Ergebnisse im Sinne von Orbitalstrukturen kann nicht direkt erfolgen, sondern erst nach Projektion auf lokalisierte Basisfunktionen.

Es gibt also dringenden Handlungsbedarf in der Entwicklung von alternativen Methoden zum Ebene-Wellen-Ansatz, die einerseits die wesentlichen Mängel beseitigen, aber andererseits die meisten Vorteile von ebenen Wellen ausnutzen. In der vorliegenden Arbeit wurde dieses Problem aufgegriffen und eine Methode entwickelt und implementiert, die in einem Hybrid-Ansatz Gauß-Funktionen und ebene Wellen miteinander kombiniert. Für die Erzeugung der Gauß-Basissätze, die als Basis für die Kohn-Sham-Orbitale in die Methode eingehen, wurde ebenfalls eine neue Methode entwickelt, die die angesprochenen Schwierigkeiten der Übertragbarkeit und systematischen Verbesserung von Basissätzen behebt. Diese Methode wird im folgenden, zweiten Kapitel beschrieben. Im dritten Kapitel wird dann die Grundversion der GPW-Hybrid-Methode dargestellt bevor im vierten Kapitel die daraus hervorgehende, weiterentwickelte GAPW-Methode im Detail diskutiert wird.

Kapitel 2

„Response“-Funktions-Basissätze ¹

2.1 Basisfunktionen in Ab-initio-Elektronenstrukturrechnungen

Das einfachste Bild der chemischen Bindung besteht aus der räumlichen Überlagerung von atomaren Orbitalen zweier oder mehrerer Atome, verbunden mit einer Verschiebung der beteiligten Energieniveaus. In der Mehrheit der Elektronenstrukturrechnungen werden Ein-Zentren-Basissätze benutzt, deren Genauigkeit und Effektivität von ihrer Fähigkeit abhängt, die beiden genannten Effekte mit einer möglichst kleinen Anzahl von Freiheitsgraden zu beschreiben. Molekulare Rechnungen in der Ab-initio-Quantenchemie werden fast ausschließlich mit Funktionen vom Gauß-Typ durchgeführt, die 1950 von Boys [37] eingeführt wurden. Seitdem wurden die verschiedensten Ansätze verfolgt, um Basissätze mit Gauß-Funktionen zu konstruieren, so daß heute eine unüberschaubare Anzahl von Basissätzen für molekulare Rechnungen existiert, die in der Literatur dokumentiert sind [38–40,35]. Allein für quantenchemische Rechnungen, die die explizite Berechnung der Elektronenkorrelation beinhalten, gibt es konsistente Basissätze [41–47], die eine kontrollierte schrittweise Verbesserung der Rechnungen gestatten.

Seit in jüngerer Zeit die Anwendung der Dichtefunktionaltheorie auf Probleme der Quantenchemie Verbreitung gefunden hat, hat sich das Spektrum der Basisfunktionen für Elektronenstrukturrechnungen nochmals erweitert. Neben Gauß-Funktionen [23–25, 48] werden hier auch Slater-Funktionen [49,50] und numerische Basisfunktionen eingesetzt [51–53]. Weiterer Bedarf an speziellen Basissätzen ergibt sich, wenn in Dichtefunktionalrechnungen die Ladungsdichte oder das Austausch-Korrelations-Potential in einer intermediären Basis dargestellt wird.

Im Gegensatz zur Quantenchemie haben sich in der Festkörperphysik zwei Hauptrichtungen durchgesetzt. Am weitesten verbreitet ist hier der Gebrauch der Ebenen Wellen

¹Dieses Kapitel lehnt sich an die Veröffentlichung des Autors zum selben Thema [36] an.

als Basis [54], die sich unter anderem dadurch auszeichnen, daß ihre Vollständigkeit durch einen einzigen Parameter, den Energie-Cutoff, bestimmt ist. Ebene Wellen werden fast ausschließlich in Kombination mit der Pseudopotential-Näherung verwendet. Die zweite große Familie von Basissätzen entspringt dem Ansatz der „Augmented Plane Waves“ (APW, „Ergänzte Ebene Wellen“) und besonders seiner linearisierten Versionen [55,20,56, 57]. Im Gegensatz zum reinen Ebene-Wellen-Ansatz werden diese Methoden hauptsächlich für All-Elektronen-Rechnungen eingesetzt. In den atomnahen Regionen reduzieren sich die APW-Basissätze zu je zwei Funktionen für jede Orbitalsymmetrie. Die erste Funktion ϕ_1 ist das Atomorbital zu einer gegebenen Referenzenergie ε , und die zweite Funktion ϕ_2 ist die Ableitung von ϕ_1 nach der Referenzenergie. Obwohl diese Basis bei weitem nicht vollständig ist, ist sie dennoch sehr gut geeignet, die Änderungen der Wellenfunktion in der chemischen Bindung zu beschreiben, und liegt einigen der beeindruckendsten und genauesten Rechnungen in der Festkörperphysik zugrunde.

In den folgenden Abschnitten dieses Kapitels geht es darum, eine neue Methode zur Generierung atomarer Basissätze zu präsentieren, die es gestattet, konsistente Serien kompakter Basissätze mit systematisch erhöhter Vollständigkeit zu erzeugen. Die Methode funktioniert unabhängig vom verwendeten Ansatz für die Elektronenstruktur, wie Dichtefunktional, Hartree-Fock, „Configuration Interaction“ etc., und von der Art der verwendeten primitiven Basisfunktionen, wie Gauß-, Slater- oder numerisch definierten Funktionen.

Die nächsten beiden Abschnitte beschreiben die Grundzüge der Methode; in einem weiteren Abschnitt wird anhand einiger Rechnungen an kleinen Molekülen die Leistungsfähigkeit der so erzeugten Basissätze demonstriert.

2.2 „Response“-Funktionen

Die Generierung der „Response“-Funktions-Basis erfolgt in zwei Schritten. In einem ersten Schritt optimiert man die elektronische Struktur des Grundzustands eines gegebenen Atoms innerhalb des gewählten Ansatzes, z.B. Hartree-Fock oder Dichtefunktional, unter der Randbedingung der funktionalen Form der Basis, z.B. Gauß-Funktionen. Die atomaren Orbitale, die man daraus erhält, bilden den Kern der Basis. Durch die Einbeziehung dieser Funktionen in die Basis ist sichergestellt, das man den atomaren Grundzustand mit hoher Genauigkeit innerhalb des gewählten Modells darstellen kann.

Der zweite Schritt besteht in einer systematischen Prozedur, der Basis neue Funktionen hinzuzufügen, die den wesentlichen Teil der Methode darstellt. Ein übliches Konzept der Chemie ist es, Moleküle als Gefüge von Atomen zu sehen, die durch die Bindung leicht modifiziert werden, wobei diese Modifikation darin besteht, daß sich die formale Besetzungszahl der atomaren Zustände ändert. Eine konsequente Durchführung dieser

Sichtweise führt zu Konzepten wie den Fukui-Funktionen [58,59] oder der absolute Härte [60], die das atomare Ansprechverhalten (=„Response“) bei einer Störung des Atoms mit den Ableitungen des chemischen Potentials, der Gesamtenergie und der Elektronendichte nach der Gesamtelektronenzahl N in Beziehung setzen.

Hier wird diese Idee auf die atomaren Wellenfunktionen übertragen, indem man annimmt, daß die Orbitale eines Atoms in einem äußeren Potential, wie es die umgebenden Atome in einem Molekül bewirken, in eine Taylor-Reihe

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_i(\mathbf{r}) + \alpha \frac{\partial \Psi_i(\mathbf{r})}{\partial N} + \beta \frac{\partial^2 \Psi_i(\mathbf{r})}{\partial N^2} + \dots \quad (2.1)$$

entwickelt werden kann. Dabei ist N die Gesamtelektronenzahl. Die Koeffizienten α, β , etc. sind entsprechend der wirkenden Störung zu bestimmen. Die Entwicklung in die Taylor-Reihe bedeutet jedoch nicht, daß sich die Ladung des Atoms in der chemischen Bindung tatsächlich ändern muß.

Das Ziel dieses und der folgenden Abschnitte ist es zu zeigen, daß die Folge von Funktionen

$$\left\{ \Psi_i(\mathbf{r}), \frac{\partial \Psi_i(\mathbf{r})}{\partial N}, \frac{\partial^2 \Psi_i(\mathbf{r})}{\partial N^2}, \dots \right\} \quad (2.2)$$

eine Basis mit zunehmender Genauigkeit liefert².

Bevor die Genauigkeit dieser Basissätze anhand von molekularen Rechnungen überprüft wird, soll hier kurz auf den Zusammenhang des Ansatzes mit den oben genannten Konzepten eingegangen werden.

Die Fukui-Funktion ist für ein Atom definiert als [1]

$$f(\mathbf{r}) = \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(\mathbf{r})} \right]_N = \left[\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial N} \right]_v, \quad (2.3)$$

wobei μ das atomare chemische Potential, $n(\mathbf{r})$ die Elektronendichte und $v(\mathbf{r})$ das externe Potential bezeichnen.

Drückt man $n(\mathbf{r})$ durch die Elektronenorbitale aus

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.4)$$

mit den Besetzungszahlen f_i , so erhält man

$$f(\mathbf{r}) = \sum_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 + 2 \sum_i f_i \Psi_i(\mathbf{r}) \frac{\partial \Psi_i(\mathbf{r})}{\partial N}. \quad (2.5)$$

Man kann also mit den Funktionen $\{\partial \Psi_i(\mathbf{r})/\partial N\}$ und den ungestörten Orbitalen die atomaren Fukui-Funktionen beschreiben und damit die chemische Reaktivität charakterisieren.

²Hier und im folgenden wird angenommen, daß die Atomorbitale und deren Ableitungen normiert sind.

Eine einfache Rechnung zeigt, daß die ersten Ableitungen auch ausreichen, um die absolute atomare Härte [1] wiederzugeben, die als die zweite Ableitung der Gesamtenergie nach N definiert ist. Allgemein gilt, daß die Kenntnis der m -ten Ableitung der Orbitale nach N es gestattet die Korrektur der Gesamtenergie bis zur $(2m + 1)$ -ten Ordnung zu berechnen, gemäß dem $(2m + 1)$ -Theorem der Störungstheorie. Diese Beobachtung liefert einen Hinweis auf die Gründe für die Genauigkeit der Basis (2.2).

Die Verbindung zu den linearisierten APW-Basissätzen in der Festkörperphysik ist ebenfalls interessant und leicht herzustellen. Eine direkte Übertragung dieser Methoden [55,20,56,57] auf den Fall molekularer Rechnungen ist nicht durchführbar, da die Energieableitungen der Orbitale im Unendlichen divergieren. Im Festkörper werden die orbitalartigen Funktionen jedoch nur innerhalb einer Sphäre um die Atome benutzt. Die hier vorgestellten „Response“-Basisfunktionen sind dagegen regulär und enthalten im wesentlichen dieselbe Information über das Verhalten der Orbitale bei einer Verschiebung ihrer Energie. Wie auch schon in Festkörperrechnungen beobachtet wurde, ähnelt der Verlauf der Orbitalableitungen dem der virtuellen Orbitale, wobei die jeweils nachfolgende Ableitung einen Knoten mehr aufweist als die vorherige (siehe Abb.2.1). Die Ähnlichkeit mit den natürlichen Orbitalen, die üblicherweise als Basis für Rechnungen mit korrelierten Wellenfunktionen dienen, ist sogar noch größer. Beide Orbitaltypen, virtuelle und natürliche, sind jedoch wesentlich diffuser als die „Response“-Basisfunktionen.

Obwohl es in Kohn-Sham- oder Hartree-Fock-Rechnungen am naheliegendsten ist, die Ableitungen nach der Besetzungszahl der höchsten besetzten Atomorbitale zu nehmen, können durchaus auch andere Möglichkeiten in Betracht gezogen werden. Numerische Tests haben gezeigt, daß tatsächlich nur geringe Unterschiede resultieren, wenn man die Ableitung nach der Besetzungszahl anderer Orbitale nimmt. Eine weitere Möglichkeit zur Umsetzung des Konzepts ist es, die Kernladung zu variieren, was ebenfalls zu sehr ähnlichen Resultaten führt.

2.3 Basissätze für kondensierte Phasen

Molekulare Systeme können sehr effizient in einer Basis vom Typ (2.2) beschrieben werden. Für Rechnungen von kondensierten Phasen sind diese Basissätze jedoch tendenziell zu stark ausgedehnt. Dies führt zu linearen Abhängigkeiten und singulären Überlappmatrizen. Diese Pathologien können beseitigt werden, indem man ein zusätzliches Potential in die atomare Rechnung einführt, in der die Basissätze generiert werden. Das Potential der Form

$$V_{\text{add}} = \frac{1}{2} \alpha_{\text{add}} r^2 \quad (2.6)$$

sorgt für eine stärkere Lokalisierung der Basisfunktionen und verringert dadurch die Überlappung und damit die lineare Abhängigkeit der Basisfunktionen in molekularen Rech-

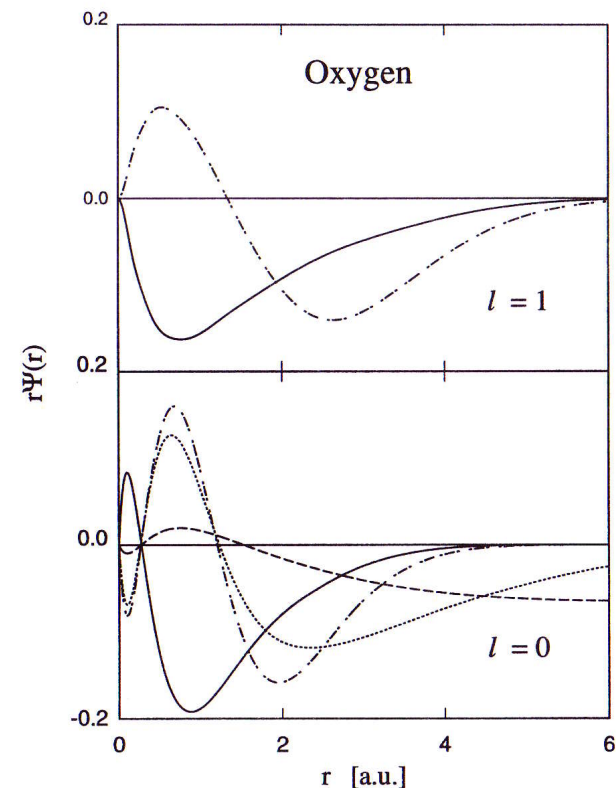


Abbildung 2.1: Radialteil der Valenz-Basisfunktionen (nur Ψ_i (durchgezogen) und $\partial\Psi_i/\partial N$ (gestrichpunktet)) von Sauerstoff. Zum Vergleich ist das jeweils niedrigste virtuelle (gestrichelt) und natürliche (gepunktet) Orbital (entsprechend dem 3s Atomorbital) dargestellt. Das natürliche Orbital wurde Ref.[42] entnommen.

nungen. Darüberhinaus ersetzt es das exponentielle asymptotische Verhalten der Wellenfunktionen durch eines vom Gauß-Typ

$$\Psi(\mathbf{r}) \propto e^{-(\frac{r}{r_c})^2}, \quad (2.7)$$

wobei

$$\alpha_{\text{add}} = \frac{4}{r_c^4}. \quad (2.8)$$

Im Prinzip ist r_c ein freier Parameter, der beliebig gewählt werden kann. Durch Experimentieren kann man sich jedoch davon überzeugen, daß sinnvolle Ergebnisse durch die Wahl des zweifachen kovalenten Radius für r_c erhalten werden.

2.4 DFT-„Response“-Basissätze für die Atome der 2. Periode

Als eine erste Anwendung der „Response“-Funktions-Basissätze werden in diesem Abschnitt atomare Dichtefunktional-Rechnungen mit kleineren Gauß-Basissätzen für die Atome der zweiten Periode präsentiert. Für das Austausch-Korrelations-Funktional wurden das gradientenkorierte Austausch-Funktional von Becke [61] und das gradientenkorierte Korrelationspotential von Lee, Yang und Parr [62] (BLYP) ohne Spinpolarisation gewählt. Die „Response“-Funktionen werden durch finite Differenzen in der Besetzung der höchsten besetzten atomaren Orbitale mit anschließender Orthonormierung bezüglich der bereits vorhandenen Basisfunktionen berechnet. Die Exponenten der primitiven Gauß-Funktionen werden mittels einer Quasi-Newton-Methode [63–65] kombiniert mit DIIS [66] in einer Rechnung des atomaren Grundzustands optimiert. Als Test wurden für Sauerstoff Basissätze von [7s3p]³ (sieben primitive s- und drei primitive p-Gauß-Funktionen) bis [13s8p] vollständig optimiert. Tabelle 2.1 zeigt die Energiedifferenzen zur exakten Grundzustandsenergie, die mit einem vollständig numerischen DFT-Programm berechnet wurde. Daneben sind auch Ergebnisse für optimierte Basissätze mit der Randbedingung, daß je eine s- und p-Funktion denselben Exponenten teilen. Basissätze mit solchen sogenannten „Shared Exponents“ („Gemeinsame Exponenten“) können in entsprechenden Algorithmen besonders effizient bearbeitet werden⁴. Wie zu erwarten ist, sind die Ergebnisse für die Basissätze mit gemeinsamen Exponenten etwas schlechter als mit individuell optimierten Exponenten, aber¹deutlich besser als die Resultate mit je einem Exponenten weniger.

Für die weiteren Testrechnungen wurde eine Basis der Größe [9s5p] verwendet. Diese primitive Basis ist groß genug, um Kontraktionen bis (5s4p) vorzunehmen und dennoch kompakt genug, um in großen molekularen Rechnungen eingesetzt werden zu können. Die Kontraktionsfehler für die Kontraktionen der [9s5p]-Basis zu Basissätzen von (3s2p) bis (5s4p) kann man Tabelle 2.2 entnehmen. Die angegebenen Kontraktionsfehler sind die Energiedifferenzen zwischen Rechnungen mit kontrahierten und unkontrahierten Basissätzen an Atomen und Ionen der zweiten Periode mit spinpolarisiertem BLYP-Funktional. Man sieht, daß die Fehler für die (5s4p)-Kontraktion typischerweise ei-

³Hier und im folgenden bezeichnen eckige Klammern primitive Gauß-Funktionen und runde Klammern kontrahierte Basisfunktionen

⁴siehe Abschnitt B.3

Basis	ΔE [Hartree] (frei optimierte Exp.)	ΔE [Hartree] (gemeinsame Exp.)
[7s3p]	0.123684	0.141269
[8s4p]	0.031848	0.050909
[9s5p]	0.010023	0.016021
[10s6p]	0.003209	0.005428
[11s7p]	0.001095	0.002023
[13s8p]	0.000278	0.000557

Tabelle 2.1: Energiedifferenzen für Gauß-Basissätze für Sauerstoff mit frei bzw. gemeinsam optimierten Exponenten. Die Rechnungen verwenden das BLYP-Funktional. Das exakte Ergebnis ist -75.023693 Hartree.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
(3s2p)	190	0	29	55	115	89	35	0
(4s3p)	30	0	17	40	80	45	17	0
(5s4p)	1	0	1	4	7	4	1	0
	Li ⁺	Be ⁺	B ⁺	C ⁺	N ⁺	O ⁺	F ⁺	Ne ⁺
(3s2p)	44	485	263	800	953	1023	815	560
(4s3p)	8	101	2	40	45	95	54	22
(5s4p)	0	1	1	4	8	13	6	2
	Li ⁻	Be ⁻	B ⁻	C ⁻	N ⁻	O ⁻	F ⁻	
(3s2p)	6611	85	309	271	448	408	288	
(4s3p)	1131	2	26	55	32	12	0	
(5s4p)	16	0	2	3	2	1	0	

Tabelle 2.2: Kontraktionsfehler [μ Hartree] der primitiven [9s5p]-Basis für die Atome der zweiten Periode und deren Ionen. Alle Rechnungen wurden mit dem spinpolarisierten BLYP-Funktional durchgeführt.

nige Mikrohartree betragen. Im Vergleich dazu liegt der Fehler mit der (4s3p)-Basis etwa eine Größenordnung höher. Mit der (3s2p)-Basis bleibt der Fehler in den meisten Fällen immerhin noch unterhalb eines Millihartree. Vergleicht man am Beispiel von Sauerstoff diese Fehler (4, 45 bzw. 89 μ Hartree) mit dem totalen Basissatzfehler (16 mHartree) aus

Tabelle 2.1, kann man schlußfolgern, daß für die primitive [9s5p]-Basis die Kontraktionsfehler eine untergeordnete Rolle (für (3s2p) und (4s3p)) bzw. keine Rolle (für (5s4p)) spielen. Dieser Trend muß sich natürlich in molekularen Rechnungen bestätigt finden, wie sie im nächsten Abschnitt dokumentiert sind.

2.5 Testrechnungen an Molekülen

Um die „Response“-Funktionsbasissätze zu testen, wurde eine Reihe von Rechnungen an kleinen Molekülen mit dem Programm Gaussian94 [67], das die Möglichkeit zur Verwendung benutzerdefinierter Basissätze bietet, durchgeführt. In allen Rechnungen wurden den Basissätzen Polarisationsfunktionen hinzugefügt. Im Prinzip könnten diese auch gemäß des „Response“-Funktions-Prinzips erzeugt werden. Es wurden jedoch zur Vereinfachung einzelne primitive Gaußfunktionen verwendet, deren Exponenten in Anlehnung an die in Gaussian94 verwendeten Polarisationsfunktionen gewählt wurden. Die d-Exponenten für C, N, O und F waren 0,8, 1,0, 1,2 und 1,4. Die p-Funktion für H hatte einen Exponenten von 0,8. Wie schon in der Literatur für andere Basistypen dargelegt wurde [68] dargelegt wurde, ist Wasserstoff ein problematischer Fall. Aus diesem Grund wurde hier vom „Response“-Funktions-Prinzip abgewichen. Die für den atomaren Grundzustand optimierten Exponenten wurden wie in Hartree-Fock-Rechnungen [68] mit einem Faktor von 1,44 skaliert, und die 1s-Basisfunktion wieder normiert. Als weitere Basisfunktionen wurden nun nicht die Orbitalableitungen benutzt, sondern die diffusesten primitiven Gauß-Funktionen der Basis als unkontrahierte Funktionen hinzugenommen, so daß sich eine Basis vom Raffanetti-Typ [69] ergibt. Tests an H₂ zeigten, daß man so die besten Ergebnisse erzielt.

In Tabelle 2.3 sind die Ergebnisse der molekularen Testrechnungen zusammengefaßt. Die Bindungslängen und -winkel sowie die Schwingungsfrequenzen aus den Rechnungen mit je einer, zwei oder drei Orbitalableitungen in der „Response“-Funktions-Basis sind den Ergebnissen mit der unkontrahierten primitiven Basis und einer Referenzrechnung mit einer großen Standardbasis gegenübergestellt. Die Kontraktionsbezeichnungen vor bzw. hinter dem Schrägstrich beziehen sich jeweils auf die Atome der zweiten Periode bzw. auf Wasserstoff. Der mittlere Kontraktionsfehler in den Bindungslängen reduziert sich von 0,0061 rA mit einer zu 0,0010 rA mit zwei und 0,0005 rA mit drei „Response“-Funktionen. In gleicher Weise reduzieren sich die Fehler der harmonischen Schwingungsfrequenzen von 17 cm⁻¹ zu 2 cm⁻¹ und 1 cm⁻¹. Die 6-311+G(3df,2p)-Basis, deren Ergebnisse in der letzten Spalte angegeben sind, wurde von Gill et al. in früheren Untersuchungen [70] benutzt und sollte Ergebnisse nahe am Basissatzlimit ergeben. Diese Basis ist der (5s4p1d)-Basis hauptsächlich durch die größere Anzahl an Polarisationsfunktionen überlegen. Der Vergleich der Ergebnisse mit diesen beiden Basissätzen zeigt, daß die Bindungslängen um

		(3s2p1d/ 2s1p)	(4s3p1d/ 3s1p)	(5s4p1d/ 4s1p)	[9s5p1d/ 5s1p]	6-311+G (3df,2p)
H ₂	R	0.7473	0.7471	0.7471	0.7471	0.7467
	ν	4408	4341	4341	4341	4349
N ₂	R	1.1225	1.1086	1.1077	1.1065	1.1031
	ν	2296	2313	2314	2317	2331
O ₂	R	1.2404	1.2369	1.2363	1.2355	1.2283
	ν	1506	1488	1488	1489	1501
F ₂	R	1.4371	1.4348	1.4344	1.4341	1.4311
	ν	943	961	960	961	951
HF	R	0.9371	0.9341	0.9339	0.9336	0.9329
	ν	3940	3937	3947	3951	3939
CO	R	1.1523	1.1414	1.1400	1.1389	1.1362
	ν	2090	2120	2116	2117	2121
CO ₂	R	1.1856	1.1764	1.1752	1.1745	1.1723
	ν_1	611	621	624	624	641
	ν_2	1291	1306	1304	1304	1309
	ν_3	2317	2324	2323	2322	2325
H ₂ O	R	0.9763	0.9738	0.9739	0.9737	0.9709
	α	103.9	103.9	103.9	103.9	104.6
	ν_1	1604	1591	1589	1590	1596
	ν_2	3660	3643	3650	3652	3680
	ν_3	3767	3748	3755	3755	3782
NH ₃	R	1.0274	1.0241	1.0242	1.0241	1.0221
	α	106.6	106.7	106.7	106.7	106.7
	ν_1	1018	1017	1025	1021	1021
	ν_2	1636	1639	1640	1639	1631
	ν_3	3375	3346	3349	3347	3371
CH ₄	R	1.1003	1.0971	1.0969	1.0965	1.0943
	ν_1	1315	1312	1312	1313	1311
	ν_2	1528	1528	1527	1528	1526
	ν_3	2987	2949	2949	2948	2959
	ν_4	3103	3047	3046	3046	3054

Tabelle 2.3: Molekulare Geometrien [rA, °] und Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] für verschiedene Kontraktionen der primitiven [9s5p]-Basis und eine Gaussian94-Standardbasis als Referenz. Alle Rechnungen wurden mit dem spinpolarisierten BLYP-Funktional durchgeführt.

weniger als 0.004 rA abweichen, mit der Ausnahme des Sauerstoffmoleküls, daß einen Unterschied von 0.008 rA aufweist. Die Schwingungsfrequenzen weichen in allen Beispielen um weniger als 30 cm⁻¹ ab, bei einer typischen Abweichung von etwa 10 cm⁻¹.

Bei der Berechnung von thermochemischen Eigenschaften mit kleinen Basissätzen ist der Basissatz-Superpositionsfehler („Basis Set Superposition Error“, BSSE) oft eines der größten Probleme. Der Basissatz-Superpositionsfehler entsteht, da der nicht vollständige Basissatz eines Atoms durch Überlagerung mit den Basissätzen benachbarter Atome verbessert wird, und so verschiedene Anordnungen der Atome durch nicht-äquivalente Basissätze beschrieben werden. So wird beispielsweise bei der Berechnung eines O₂-Moleküls im Vergleich zu zwei isolierten O-Atomen nicht nur die Bindungsenergie gewonnen, sondern auch, durch die Überlagerung der Basissätze, die Energie der nicht-bindenden inneren Orbitale abgesenkt. Mit „Response“-Funktions-Basissätzen ergibt sich jedoch nur ein kleiner Basissatz-Superpositionsfehler, da diese zum einen konsistent mit dem Energiefunktional der molekularen Rechnung optimiert werden, und zum anderen wegen der Kontraktion zu Orbitalen und Orbitalableitungen eine sehr gute Beschreibung der inneren Elektronen ermöglichen. Die Basissatz-Superpositionsfehler der Bindungsenergie für zwei der „Response“-Funktions-Basissätze und zwei Standardbasissätze wurden mit der „Counterpoise“-Methode [71] berechnet und in Tabelle 2.4 zusammengestellt. Die Standardbasissätze haben etwa die gleiche Anzahl kontrahierter Funktionen, aber mehr primitive Gauß-Funktionen. Bei der „Counterpoise“-Methode werden auch die isolierten Atome mit den überlagerten Basissätzen berechnet, und so der Basissatz-Superpositionsfehler in den Bindungsenergien eliminiert. Durch die Zunahme der Basisfunktionen von (3s2p1d) zu (4s3p1d) wird die Flexibilität der Basis im Valenzbereich erhöht, daher erhöht sich auch der Basissatz-Superpositionsfehler leicht. Die Basissatz-Superpositionsfehler für die Standard-Basissätze, die wir den „Response“-Funktions-Basissätzen gegenübergestellt haben, liegen wesentlich höher. Selbst die 6-311G(d,p)-Basis, mit zwei zusätzlichen Primitiven, hat etwa doppelt so große Basissatz-Superpositionsfehler wie die „Response“-Funktions-Basissätze.

2.6 Zusammenfassung des Kapitels

Die Theorie der chemischen Reaktivität und die Erfahrungen aus Dichtefunktionalrechnungen in der Festkörperphysik legen den Schluß nahe, daß Basissätze aus Atomorbitalen und deren Ableitungen nach der Besetzungszahl verheißungsvolle Kandidaten für Ab-initio-Rechnungen an Molekülen und Festkörpern sind. Der Ansatz der Orbitalableitungen führt zu einer systematischen Verbesserung der Vollständigkeit der Basis durch sukzessives Hinzufügen von Ableitungen. Das Konzept der „Response“-Funktionen ist unabhängig von der funktionalen Form der Basisfunktionen, so daß es direkt auf Rechnungen

	(3s2p1d/ 2s1p)	(4s3p1d/ 3s1p)	6-31G (d,p)	6-311G (d,p)
N ₂	0.182	0.205	1.491	0.650
O ₂	0.386	0.442	1.425	0.834
F ₂	0.540	0.633	2.353	1.118
HF	0.450	0.281	0.893	0.477
CO	0.700	0.775	2.201	1.568

Tabelle 2.4: Basissatz-Superpositionsfehler [kcal/mol] der Bindungsenergie einiger Moleküle für verschiedene Basissätze. Die Werte wurden mit der „Counterpoise“-Methode berechnet.

mit beliebigen Primitiven, wie Gauß-, Slater- oder numerischen Funktionen, übertragen werden kann.

Die Einfachheit der Basissatzgenerierung erlaubt es, den Algorithmus jeweils auf die verwendete Methode zur Elektronenstrukturberechnung (Hartree-Fock, Dichtefunktionaltheorie mit verschiedenen Austausch- und Korrelationsfunktionalen etc.) hin zu modifizieren und damit den Basissatz-Superpositionsfehler in molekularen Rechnungen erheblich zu reduzieren.

Gemäß dieses Ansatzes wurden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie in der BLYP-Näherung für Austausch und Korrelation Gauß-Basissätze für die Elemente bis Neon erzeugt und getestet. Atomare Energien, molekulare Bindungsenergien, Geometrien und Schwingungsfrequenzen weisen eine bemerkenswert schnelle Konvergenz zum Basissatzlimit auf. Wie auch bei anderen Methoden weicht Wasserstoff etwas vom Verhalten der anderen Elemente ab und erfordert deshalb eine gesonderte Behandlung bei der Erzeugung der Basissätze.

Ein weiteres Anwendungsgebiet der hier beschriebenen Methode sind Rechnungen mit Pseudopotentialen. Auch in diesem Fall ist es wichtig, die Basis konsistent mit der Auswahl der Methode und des Pseudopotentials zu erzeugen, damit man sehr kompakte Basissätze erhält, die es ermöglichen, Ab-initio-Molekulardynamik-Simulationen sehr großer Systeme durchzuführen.

Kapitel 3

Die GPW-Hybridmethode mit Gauß-Funktionen und ebenen Wellen für Dichtefunktional-Rechnungen¹

In Abschnitt 1.3 wurde die Bedeutung der Basisfunktionen und der Darstellung der Elektronendichte für die Qualität und die Leistungsfähigkeit einer Dichtefunktionalmethode deutlich gemacht. Es wurden die Vor- und Nachteile der auf Gauß-Funktionen bzw. ebenen Wellen basierenden Methoden aufgezeigt und schließlich argumentiert, daß ein vielversprechender Ansatz in der Kombination von Gauß-Funktionen und ebenen Wellen besteht. In diesem Kapitel wird nun mit der GPW-Hybrid-Methode ein solcher Ansatz, der auf der Entwicklung der Wellenfunktionen in Gauß-Funktionen und der Darstellung der Elektronendichte in ebenen Wellen basiert, entwickelt und im Detail diskutiert.

Die vorliegende Arbeit ist nicht der erste Versuch in dieser Richtung und es bestehen Ähnlichkeiten mit Arbeiten der jüngsten Zeit, wie der von Ordejón *et al.* [73], die die Ladungsdichte in ebenen Wellen entwickeln und die Orbitale in einer numerischen, lokalisierten Basis beschreiben, oder der von Chen *et al.* [74], die eher der traditionellen Quantenchemie folgen, aber die weitreichenden Coulomb-Kräfte durch FFT berechnen. Weitere Ansätze können der jüngeren Literatur entnommen werden [53,75,76].

Der Ansatz, der hier verfolgt wird, besteht darin, „Response“-Basissätze [36] mit primitiven Gauß-Funktionen als Basis für die Kohn-Sham-Orbitale zu verwenden und die Elektronendichte in ebenen Wellen zu entwickeln. Auf diese Weise können die behandelten Systeme in der Sprache der Quantenchemie beschrieben und die reiche Erfahrung der Quantenchemiker im Umgang mit Gauß-Basissätzen genutzt werden. Insbesondere können alle Dichte-unabhängigen Anteile des Kohn-Sham-Hamilton-Operators in direkter und effizienter Weise analytisch berechnet werden. Darüberhinaus wird eine neue

¹Dieses Kapitel lehnt sich an die Veröffentlichung des Autors zum selben Thema [72] an.

und effiziente semi-analytische Methode zur Berechnung der Matrixelemente des Dichte-abhängigen Kohn-Sham-Potentials entwickelt. Um vielen der Probleme aus dem Weg zu gehen, die mit dem Gauß-Funktions-basierten Ansatz einhergehen, werden in diesem Ansatz, wie auch in den reinen Ebene-Wellen-Methoden, nur die Valenzelektronen explizit behandelt, und deren Wechselwirkung mit dem Ionenrumpf durch Pseudopotentiale beschrieben. Der Vorteil der Pseudopotentiale liegt darin, daß die Pseudo-Ladungsdichte einen glatteren Verlauf hat. Dies erlaubt den Einsatz von ebenen Wellen als intermediäre Basis für die Elektronendichte und damit einen direkten und einfachen Zugang zur Berechnung des Hartree- und Austausch-Korrelations-Potentials, die bisher den Schwachpunkt Gauß-Funktions-basierter Rechnungen darstellte. Darüberhinaus eliminieren Pseudopotentiale die Singularität am Atomkern, was die Anzahl der benötigten primitiven Gauß-Funktionen reduziert und außerdem günstige Auswirkungen auf den Basissatz-Superpositionsfehler hat. Der resultierende Algorithmus ist genau, effizient und besonders für Ab-initio-Molekulardynamik-Simulationen großer Systeme geeignet.

Der Aufbau des Kapitels gestaltet sich wie folgt: in Abschnitt 3.1 wird das Energiefunktional, durch das die Hybrid-Methode definiert ist, formuliert. In Abschnitt 3.2 werden dann die daraus resultierenden interatomaren Kräfte abgeleitet. In den darauffolgenden Abschnitten 3.3 und 3.4 werden die Methoden zur Integration der Kohn-Sham-Matrixelemente und deren Implementierung im Programm dargestellt. Schließlich werden ausgewählte Testrechnungen in Abschnitt 3.5 dokumentiert.

3.1 Das Energie-Funktional

Die Gesamtenergie eines molekularen oder kristallinen Systems setzt sich aus der inter-nuklearen Wechselwirkung und der elektronischen Energie zusammen

$$E^{\text{tot}} = E^{\text{ion-ion}}(\{\mathbf{R}_A\}) + E^{\text{el}}[\{\mathbf{R}_A\}, n]. \quad (3.1)$$

Im vorliegenden Ansatz wird die Kohn-Sham-Formulierung der Dichtefunktionaltheorie [28,29,1] für die elektronische Energie verwendet

$$E^{\text{el}}[n] = E^{\text{T}}[n] + E^{\text{V}}[n] + E^{\text{H}}[n] + E^{\text{XC}}[n], \quad (3.2)$$

wobei $E^{\text{T}}[n]$ die kinetische Energie, $E^{\text{V}}[n]$ die elektronische Wechselwirkung mit den Ionenrümpfen und $E^{\text{H}}[n]$ und $E^{\text{XC}}[n]$ die elektronische Coulomb- und Austausch-Korrelations-Energie bezeichnen.

Die Elektronendichte ist durch die Orbitale $\{\Psi_i\}$ und deren jeweilige Besetzungszahl f_i definiert

$$n = \sum_i f_i |\Psi_i|^2. \quad (3.3)$$

In der vorliegenden Methode werden die Orbitale in einer Basis lokalisierter „Response“-Funktionen $\{\varphi_\mu\}$ entwickelt, die wiederum aus primitiven kartesischen Gauß-Funktionen kontrahiert sind². Da das zentrale Anwendungsgebiet der Methode auf kondensierten Phasen liegt, die periodische Randbedingungen erfordern, müssen die Funktionen $\{\varphi_\mu\}$ periodisch fortgesetzt werden

$$\varphi_\mu^{\text{P}}(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_\mu(\mathbf{r} - i\mathbf{l}), \quad (3.4)$$

wobei die Summe über alle Tripel ganzer Zahlen $i = i, j, k$ läuft, $i\mathbf{l} = i\mathbf{l}_1 + j\mathbf{l}_2 + k\mathbf{l}_3$, und $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \mathbf{l}_3$ die Vektoren sind, die die periodisch aufgereichte Einheitszelle aufspannen. Es ist anzumerken, daß die Annahme der Periodizität des Systems nicht die Allgemeinheit dieser Methode einschränkt, da isolierte Systeme entweder durch die Verfahren in Referenz [77, 78] oder durch geeignete Wahl der Superzelle behandelt werden können. Die Kohn-Sham-Orbitale können nun in den Basisfunktionen (3.4) entwickelt werden

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum_\mu C_{\mu i} \varphi_\mu^{\text{P}}(\mathbf{r}), \quad (3.5)$$

so daß die korrekte Periodizität der $\Psi_i(\mathbf{r})$ sichergestellt ist. In Glg. (3.5) wird implizit davon ausgegangen, daß die Integration über die Brillouin-Zone auf den Γ -Punkt reduziert werden kann³. Diese Annahme ist insbesondere für Isolatoren und für große Systeme, die das Hauptziel dieser Methode darstellen, gerechtfertigt. Vollständiges k -Punkt-Sampling ist jedoch ebenfalls möglich, soll aber hier der Überschaubarkeit der Darstellung wegen nicht beschrieben werden. Eine Folge davon ist, daß die Kohn-Sham-Orbitale als reelle Funktionen gewählt werden können.

Drückt man nun die Elektronendichte direkt durch die periodischen Basisfunktionen aus, erhält man

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \varphi_\mu^{\text{P}}(\mathbf{r}) \varphi_\nu^{\text{P}}(\mathbf{r}), \quad (3.6)$$

mit der Dichtematrix

$$P_{\mu\nu} = \sum_i f_i C_{\mu i} C_{\nu i}. \quad (3.7)$$

Setzt man noch die Kontraktion der primitiven Gauß-Funktionen für die Basisfunktionen

$$\varphi_\mu^{\text{P}}(\mathbf{r}) = \sum_m C_{m\mu} g_m^{\text{P}}(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

hierin ein, ergibt sich für die Dichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{mn} P_{mn} g_m^{\text{P}}(\mathbf{r}) g_n^{\text{P}}(\mathbf{r}), \quad (3.9)$$

²siehe Anhang B Abschnitt B.2

³siehe Kapitel 1 Abschnitt 1.2.5

mit der primitiven Dichtematrix

$$P_{mn} = \sum_{\mu\nu} C_{m\mu} P_{\mu\nu} C_{n\nu}. \quad (3.10)$$

Die kinetische Energie ist nun durch

$$\begin{aligned} E^T &= \sum_i f_i \langle \Psi_i | -\frac{\Delta}{2} | \Psi_i \rangle \\ &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \varphi_\mu^P(\mathbf{r}) | -\frac{\Delta}{2} | \varphi_\nu^P(\mathbf{r}) \rangle \end{aligned} \quad (3.11)$$

gegeben, die Coulomb-Energie durch

$$E^H[n] = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.12)$$

und die Austausch-Korrelations-Energie durch

$$E^{XC}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[n](\mathbf{r}), \quad (3.13)$$

mit dem Austausch-Korrelations-Energiedichte-Funktional $\varepsilon_{XC}[n]$.

Da nur die Valenzelektronen in das Modell miteingehen sollen, werden die inneren Elektronen durch Einführung von atomaren Pseudopotentialen, die die Wechselwirkung der Valenzelektronen mit dem Atomkern und den inneren Elektronen durch effektive Potentiale ersetzen, eliminiert. Die Auswahl der funktionalen Form des Pseudopotentials wurde durch die Anforderung bestimmt, daß alle Matrixelemente des Pseudopotentials in einer Gauß-Basis analytisch berechenbar sein sollen. Ein Pseudopotential-Typ, der diese Anforderung erfüllt ist derjenige von Goedecker, Teter und Hutter [79,80]. Es handelt sich dabei um separable, normerhaltende [2] Pseudopotentiale, die auf Gauß-Funktionen basieren. Obwohl sie mit einem kleinen Satz von Parametern auskommen, sind diese Pseudopotentiale genau und transferierbar. Der lokale Teil des Potentials hat die Form

$$\begin{aligned} V_{loc}^{PP}(r) &= -\frac{Z_{ion}}{r} \text{erf}(\alpha^{PP} r) \\ &+ e^{-(\alpha^{PP} r)^2} \left[C_1^{PP} + C_2^{PP} \left(\sqrt{2} \alpha^{PP} r \right)^2 \right. \\ &\left. + C_3^{PP} \left(\sqrt{2} \alpha^{PP} r \right)^4 + C_4^{PP} \left(\sqrt{2} \alpha^{PP} r \right)^6 \right], \end{aligned} \quad (3.14)$$

wobei erf die Fehlerfunktion und Z_{ion} die Ladung des Ionenrumpfes ist. Der Parameter α^{PP} ergibt sich aus dem Radius des Ionenrumpfes r_{loc}^{PP} durch

$$\alpha^{PP} = \frac{1}{\sqrt{2} r_{loc}^{PP}}. \quad (3.15)$$

Der nicht-lokale Anteil des Pseudopotentials hat die Form

$$V_{nl}^{PP}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{lm} \sum_{ij} \langle \mathbf{r} | p_i^{lm} \rangle h_{ij}^l \langle p_j^{lm} | \mathbf{r}' \rangle, \quad (3.16)$$

mit den normierten Projektoren vom Gauß-Typ p_i^{lm} , die in ihrer Ortsraumdarstellung durch

$$\langle \mathbf{r} | p_i^{lm} \rangle = N_i^l Y^{lm}(\hat{r}) r^{l+2i-2} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_i} \right)^2} \quad (3.17)$$

gegeben sind.

Für alle Ansätze, die darauf abzielen, sehr große Systeme zu simulieren, ist einer der wesentlichsten Punkte, das Skalierungsverhalten des Aufwands zur Berechnung der Coulomb-Matrix mit der Systemgröße zu reduzieren. In der Quantenchemie ist es heute üblich, dazu die Elektronendichte n in eine Auxiliärbasis zu entwickeln [24,25,81-83]

$$\tilde{n} = \mathbf{d} \cdot \Theta. \quad (3.18)$$

Ist die Auxiliärbasis $\{\Theta\}$ vollständig, müssen nur die Entwicklungskoeffizienten $\{\mathbf{d}\}$ der Elektronendichte \tilde{n} in der Basis bestimmt werden, und \tilde{n} gleicht exakt n . Ist die Auxiliärbasis allerdings nicht vollständig, was im allgemeinen der Fall ist, müssen die Koeffizienten und die Basisfunktionen optimiert werden, um die Dichte n anzunähern. Das Anpassen wird üblicherweise durch Minimieren des Funktionals

$$\langle n - \tilde{n} | \tilde{O} | n - \tilde{n} \rangle \quad (3.19)$$

erreicht. Die Wahl des Operators \tilde{O} bestimmt dabei, welche physikalische Größe am besten durch die angepaßte Dichte \tilde{n} beschrieben wird. Die beste Näherung für die Elektronendichte selbst erhält man durch die Wahl $\tilde{O} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Dagegen wird das Coulomb-Potential am besten mit $\tilde{O} = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ und das elektrische Feld mit $\tilde{O} = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}$ wiedergegeben [84].

Die Auxiliärbasis für die Elektronendichte in der hier vorgestellten Methode ist eine Ebene-Wellen-Basis. Daraus ergibt sich für das periodische System:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}, \quad (3.20)$$

wobei die Summe über alle reziproken Gittervektoren geht, und Ω das Volumen der periodischen Einheitszelle im Ortsraum ist. Aus Glg. (3.9) ist ersichtlich, daß die Dichte als Linearkombination von Produkten von Gauß-Funktionen geschrieben werden kann. Da solche Produkte wiederum einzelne Gauß-Funktionen ergeben⁴, und die Fourier-Transformation einer Gauß-Funktion ebenfalls wieder eine Gauß-Funktion ergibt, lassen

⁴siehe Anhang B Abschnitt B.1

sich die Koeffizienten $n(\mathbf{G})$ leicht in geschlossener Form angeben⁵. So wie Glg. (3.20) formuliert ist, beinhaltet sie zunächst keine Näherung, sondern beschreibt lediglich eine andere Darstellung der Dichte, da ebene Wellen eine vollständige Basis bilden. Bei der Implementierung muß diese Entwicklung jedoch abgebrochen, und die Summe auf solche ebenen Wellen beschränkt werden, deren kinetische Energie niedriger ist als eine vorher festgesetzte Cutoff-Energie

$$E_C = \frac{1}{2} G_C^2. \quad (3.21)$$

Dieser Cutoff definiert nun eine Näherung der Dichte

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{|\mathbf{G}| < G_C} n(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (3.22)$$

Die jetzt endliche Summe kann durch schnelle Fourier-Transformation (FFT, „Fast Fourier Transform“) ausgeführt werden, und $\tilde{n}(\mathbf{r})$ auf diese Weise mit niedrigem Aufwand auf einem regulären Ortsraumgitter $\{\mathbf{R}_i\}$ zugänglich gemacht werden, dessen Auflösung durch E_C kontrolliert wird.

Eine besondere Eigenschaft der ebenen Wellen ist es, daß die Näherung \tilde{n} die beste Anpassung an n für alle Operatoren aus Glg. (3.19) darstellt, die vom nur vom relativen Abstand $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ abhängen, wie es für die drei genannten Operatoren der Fall ist. Für andere Basissatztypen ist dies normalerweise nicht erfüllt, und man erhält eine beste Anpassung nur für einen der Operatoren \hat{O} .

Schließlich können die verschiedenen Terme des Energiefunktionals, das die definierende Gleichung der vorliegenden Methode darstellt, zusammengefaßt werden. Die Energie pro Einheitszelle eines periodischen molekularen Systems ist im Rahmen dieses Ansatzes gegeben durch

$$\begin{aligned} E^{\text{el}}[n] = & \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \varphi_\mu^{\text{P}}(\mathbf{r}) | -\frac{\Delta}{2} + V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) | \varphi_\nu^{\text{P}}(\mathbf{r}) \rangle \\ & + \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \varphi_\mu^{\text{P}}(\mathbf{r}) | V_{\text{nl}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \varphi_\nu^{\text{P}}(\mathbf{r}') \rangle \\ & + 4\pi\Omega \sum_{|\mathbf{G}| < G_C} \frac{\tilde{n}^*(\mathbf{G}) \tilde{n}(\mathbf{G})}{G^2} \\ & + \int d\mathbf{r} \tilde{n}(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{XC}}[\tilde{n}](\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.23)$$

⁵siehe Anhang B Abschnitt B.4

Der $G=0$ -Term in der Coulomb-Energie wird gemäß der Ewald-Methode [85,86] behandelt⁶.

An dieser Stelle sollte angemerkt werden, daß nicht nur die Dichte, sondern auch das Dichte-abhängige Hartree-Potential, das im reziproken Raum durch

$$V_{\text{H}}(\mathbf{G}) = 4\pi \frac{\tilde{n}(\mathbf{G})}{G^2} \quad (3.24)$$

gegeben ist, und das Austausch-Korrelationspotential

$$V_{\text{XC}} = \varepsilon_{\text{XC}}(\tilde{n}) + \tilde{n} \frac{\partial}{\partial \tilde{n}} \varepsilon_{\text{XC}}(\tilde{n}) \quad (3.25)$$

nur bis zum Cutoff G_C entwickelt werden. Im Falle des Hartree-Potentials bedeutet dies keine Einschränkung, da tatsächlich nur Vektoren \mathbf{G} mit $|\mathbf{G}| < G_C$ beitragen. Dasselbe ist strenggenommen für das Austausch-Korrelationspotential nicht der Fall. Allerdings ist ε_{XC} eine sehr weiche Funktion der Dichte ($\varepsilon_{\text{XC}} \propto n^{1/3}$), so daß die Näherung unproblematisch ist. Man kann sie als Redefinition des Austausch-Korrelations-Funktional betrachten. Natürlich wird der Fehler immer kleiner je größer G_C wird, und das Energiefunktional (3.23) konvergiert zum korrekten Grenzwert, wenn G_C gegen unendlich geht.

3.2 Interatomare Kräfte

In diesem Abschnitt werden kurz die verschiedenen Beiträge der Terme im Funktional (3.23) diskutiert, die zu den Kräften auf die ionischen Atomrümpfe beitragen. Die Kräfte sind gegeben durch die negative Ableitung der Gesamtenergie nach den Atompositionen \mathbf{R}_i . Den Hellmann-Feynman-Anteil der Kräfte [30,31] erhält man aus der expliziten Abhängigkeit der Gesamtenergie von den Atompositionen

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_A^{\text{HF}} = & -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} E^{\text{total}} \\ = & \sum_{B \neq A} \sum_i \frac{Z_A Z_B (\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B - i\mathbf{l})}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B - i\mathbf{l}|^3} \\ & - \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \varphi_\mu^{\text{P}}(\mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{R}_A} V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) | \varphi_\nu^{\text{P}}(\mathbf{r}) \rangle \\ & - \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \varphi_\mu^{\text{P}}(\mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{R}_A} V_{\text{nl}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \varphi_\nu^{\text{P}}(\mathbf{r}') \rangle \end{aligned} \quad (3.26)$$

⁶siehe Kapitel 1 Abschnitt 1.2.5

mit \mathbf{il} wie in Glg. (3.4). Der zweite Teil der Kräfte, die Pulay-Kräfte [32], resultieren aus der Positionsabhängigkeit der Basisfunktionen. Diese Kräfte sind in reinen Ebene-Wellen-Methoden nicht vorhanden und somit der Preis, den man hier für die Verwendung lokalisierter Funktionen zu zahlen hat. Für die kinetische und Pseudopotential-Energie hat man

$$\mathbf{F}_A^{\text{PT+PP}} = -2 \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \varphi_\mu^{\text{P}}(\mathbf{r}) | -\frac{\Delta}{2} + V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{R}_A} \varphi_\nu^{\text{P}}(\mathbf{r}) \rangle - 2 \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \varphi_\mu^{\text{P}}(\mathbf{r}) | V_{\text{nl}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \nabla_{\mathbf{R}_A} \varphi_\nu^{\text{P}}(\mathbf{r}') \rangle \quad (3.27)$$

Die Pulay-Kräfte von Coulomb- und Austausch-Korrelations-Energie sind

$$\mathbf{F}_A^{\text{PKS}} = - \int d\mathbf{r} V_{\text{KS}}[\tilde{n}](\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{R}_A} \tilde{n}(\mathbf{r}) \quad (3.28)$$

wobei V_{KS} das Kohn-Sham-Potential

$$V_{\text{KS}} = V_{\text{H}} + V_{\text{XC}} \quad (3.29)$$

bezeichnet. Da die Abhängigkeit von \tilde{n} von den Atompositionen explizit ist, treten hier keinerlei Komplikationen wegen der Anpaßprozedur der Dichte auf, was eine wesentliche Vereinfachung gegenüber den üblichen, lokalisierten Auxiliärbasisätzen darstellt.

3.3 Integration der Matrixelemente

Die zentrale Aufgabe bei einer Elektronenstrukturrechnung nach der vorliegenden Methode ist die Berechnung der Matrixelemente der Kohn-Sham-Matrix, d.h. der Integrale der verschiedenen Beiträge des Kohn-Sham-Hamilton-Operators

$$\mathcal{H}_{\text{KS}} = \mathcal{T} + V^{\text{PP}} + V^{\text{H}} + V^{\text{XC}} \quad (3.30)$$

mit den Basisfunktionen. Die Matrixelemente der Kohn-Sham-Matrix bilden die Grundlage für die Berechnung der Wellenfunktion des Systems. Eine effiziente Dichtefunktionalmethode impliziert immer effiziente Algorithmen zur Berechnung der Kohn-Sham-Matrix.

In einem periodischen System müssen die Matrixelemente auf die Einheitszelle normiert werden und haben dann die Form

$$\mathcal{O}_{\mu\nu}^{\text{P}} = \langle \varphi_\mu | \hat{\mathcal{O}} | \varphi_\nu^{\text{P}} \rangle = \sum_{ab} C_{\mu a} C_{\nu b} \sum_i \langle g_a(\mathbf{r}) | \hat{\mathcal{O}} | g_b(\mathbf{r} + \mathbf{l}_i) \rangle, \quad (3.31)$$

wobei die Vektoren \mathbf{il} , wie in Glg. (3.4), die Einheitszelle aufspannen. Glg. (3.31) betont nochmals die eigentlich triviale Tatsache, daß die Matrixelemente zwischen periodisch fortgesetzten Gauß-Funktionen aus Summen gewöhnlicher Gauß-Funktionen gebildet werden, deren algebraische Eigenschaften bekannt sind⁷. Wir verwenden hier die Notation von Obara und Saika [87] für primitive Gauß-Funktionen, in der die drei Parameter einer primitiven kartesischen Gauß-Funktion für die Winkelsymmetrie (\mathbf{a}), die Breite (α) und Position (\mathbf{R}_A) in einen einzigen Index \mathbf{a} zusammengefaßt werden:

$$\begin{aligned} |\mathbf{a}\rangle &= g_{\mathbf{a}}(\mathbf{r}) \\ &= (x - X_A)^{a_x} (y - Y_A)^{a_y} (z - Z_A)^{a_z} e^{-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)^2} \\ &= (\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)^{\mathbf{a}} e^{-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)^2}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Matrixelemente zwischen Gauß-Funktionen werden mit

$$(\mathbf{a} | \hat{\mathcal{O}} | \mathbf{b}) = \int d\mathbf{r} g_{\mathbf{a}}(\mathbf{r}) \hat{\mathcal{O}} g_{\mathbf{b}}(\mathbf{r}). \quad (3.33)$$

bezeichnet. Integrale dieses Typs treten nicht nur bei der Berechnung der Matrixelemente auf, sondern auch bei der Berechnung der interatomaren Kräfte. Dies geht aus den Glgn. (3.26) und (3.27) hervor, wenn man berücksichtigt, daß die Ableitung einer kartesischen Gauß-Funktionen nach der Position eine Linearkombination zweier kartesischer Gauß-Funktionen ergibt⁸.

Allen Beiträgen zu den Matrixelementen des Kohn-Sham-Hamilton-Operators (3.30) ist gemeinsam, daß die darin enthaltenen Integrale analytisch lösbar und durch die Anwendung von Rekursionsalgorithmen effizient berechenbar sind. Dabei geht man so vor, daß man mit den Integralen zwischen Primitiven vom s-Typ beginnt

$$(\mathbf{0}_A | \hat{\mathcal{O}} | \mathbf{0}_B) = \int d\mathbf{r} e^{-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)^2} \hat{\mathcal{O}} e^{-\beta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B)^2}, \quad (3.34)$$

die direkt in geschlossener Form berechnet werden, und dann Matrixelemente höherer Drehimpulsquantenzahlen mittels Rekursionsrelationen daraus ableitet. Diese Technik läßt sich am wirksamsten für allgemein kontrahierte Basissätze („General Contracted“) mit gemeinsamen Exponenten („Shared Exponents“), wie sie hier verwendet werden, nutzen, da in diesem Fall alle berechneten Integrale auch tatsächlich am Ende benötigt werden⁹. Fast alle Matrixelemente der kinetischen und Pseudopotential-Energie sind bekannt, und

⁷Eine ausführliche Diskussion der Eigenschaften von Gauß-Funktionen finden sich in Anhang B Abschnitt B.1.

⁸siehe Anhang B Abschnitt B.1

⁹Ableitungen von Rekursionsrelationen verschiedener Operatoren finden sich in Anhang B in Abschnitt B.3.

⁹siehe Abschnitt B.2.2 im Anhang

können direkt der Arbeit von Obara und Saika [87] entnommen werden. Die einzige Komplikation ergibt sich hier durch den Fehlerfunktionsterm im lokalen Anteil des Pseudopotentials (3.14):

$$-\frac{Z_{\text{ion}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}^C|} \text{erf}(\alpha^{\text{PP}} |\mathbf{r} - \mathbf{R}^C|). \quad (3.35)$$

Dieser kann jedoch als Coulomb-Potential einer Gauß-Ladungsverteilung mit dem Zentrum \mathbf{R}^C aufgefaßt werden. Man kann somit das Matrixelement des Operators zu einem Zwei-Elektronen-Abstoßungs-Integral umschreiben

$$\begin{aligned} & (\mathbf{a} | -Z_{\text{ion}} \frac{\text{erf}(\alpha^{\text{PP}} |\mathbf{r} - \mathbf{R}^C|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}^C|} | \mathbf{b}) \\ &= -Z_{\text{ion}} \left(\frac{(\alpha^{\text{PP}})^2}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' g_a(\mathbf{r}) g_b(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ & \quad \times e^{-(\alpha^{\text{PP}})^2 (\mathbf{r}' - \mathbf{R}^C)^2}, \end{aligned} \quad (3.36)$$

für das bereits Standard-Rekursionsformeln existieren.

Im Falle des Kohn-Sham-Potentials kann man die Darstellung als Fourier-Reihe verwenden, um die Matrixelemente zu berechnen:

$$\begin{aligned} (\mathbf{a} | V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) | \mathbf{b}) &= (\mathbf{a} | \frac{1}{\Omega} \sum_{|\mathbf{G}| < G_c} V_{\text{KS}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} | \mathbf{b}) \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{|\mathbf{G}| < G_c} V_{\text{KS}}(\mathbf{G}) (\mathbf{a} | e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} | \mathbf{b}). \end{aligned} \quad (3.37)$$

Die Integrale $(\mathbf{a} | e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} | \mathbf{b})$ können wie die oben genannten Matrixelemente ebenfalls durch Rekursionsrelationen analytisch berechnet werden, wodurch man schließlich zu einem einheitlichen, konsistenten Schema zur Berechnung aller Matrixelemente der Kohn-Sham-Matrix gekommen ist.

3.4 Ortsraumimplementierung der Matrixelementintegration

3.4.1 Abschirm-Verfahren für nicht-wechselwirkende Basisfunktionen

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß alle Integrale, die für die Berechnung der elektronischen Gesamtenergie, der Kohn-Sham-Matrix und der Kräfte auf die Atomrümpfe nötig sind, analytisch ausgewertet werden können. Bis hierher wurden keine zusätzlichen Näherungen in die Methode eingeführt. Für eine Methode, die darauf abzielt, sehr große

Systeme zu simulieren, ist es aber natürlich unerlässlich, Gebrauch von der Lokalität der Wechselwirkungen zu machen. Alle Wechselwirkungen sind durch Integrale über Produkte von Gauß-Funktionen beschrieben, deren Betrag exponentiell mit dem Quadrat des Abstands der Gauß-Funktions-Zentren zurückgeht. Paarungen weit auseinanderliegender Basisfunktionen tragen dementsprechend nur in vernachlässigbarem Umfang zu den Wechselwirkungen bei, und sollten bei der Integration daher nicht berücksichtigt werden. In der hier vorliegenden Implementierung wurde dieses als Abschirmung („Screening“) bezeichnete Verfahren auf der Ebene der primitiven Basisfunktionen eingeführt. Durch die Festlegung einer unteren Schranke ε_s für den Beitrag eines Integrals der Art

$$\int d\mathbf{r} g_a(\mathbf{r}) \hat{O} g_b(\mathbf{r}), \quad (3.38)$$

wobei \hat{O} einer der Operatoren $\mathbb{1}$, $-\Delta/2$, $V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(r)$ ist, kann ein Abstandskriterium für jedes Paar von Primitiven und jeden Operator \hat{O} aufgestellt werden. Es werden dann nur solche Integrale (3.38) berechnet, die diesem Kriterium genügen. Dieses Vorgehen führt direkt zu einer $O(N)$ -Abhängigkeit des Rechenaufwandes für die Matrixelemente und die Kräfte jener Operatoren. Die Abstandskriterien werden in der Initialisierungsphase des Programms bestimmt, indem jeweils durch eine Folge von Integrationen mit wachsendem Abstand der Zentren der primitiven Gauß-Funktionen der maximale Wechselwirkungsabstand ermittelt wird.

3.4.2 $O(N)$ -Integration des Kohn-Sham-Potentials

Der einzige Beitrag zur Kohn-Sham-Matrix, der nicht mit $O(N)$ -Skalierung berechnet werden kann, besteht in den Matrixelementen des Kohn-Sham-Potentials in der Form von Glg. (3.37). Da die Anzahl der G -Vektoren, für die die Integrale in Glg. (3.37) ausgewertet werden müssen, linear mit der Systemgröße N skaliert, ergibt sich insgesamt ein Rechenaufwand, der selbst nach „Screening“ wie N^2 skaliert. Dieses ungünstige Skalierungsverhalten in Kombination mit dem großen Vorfaktor, der von der Anzahl der G -Vektoren herrührt, würde das Verfahren, besonders für große Systeme, sehr ineffizient machen. Aus diesem Grund wurde eine Ortsraumimplementierung entwickelt, die das ungünstige Skalierungsverhalten der Impulsraumformulierung von Glg. (3.37) umgeht. Als ersten Schritt stellt man dazu fest, daß Glg. (3.37) in der folgenden Form umgeschrieben werden kann

$$(\mathbf{a} | V_{\text{KS}} | \mathbf{b}) = \frac{1}{\Omega^2} \sum_{|\mathbf{G}| < G_c} g_{ab}(-\mathbf{G}) V_{\text{KS}}(\mathbf{G}), \quad (3.39)$$

wobei $g_{ab}(\mathbf{G})$ die Fourier-Transformation des periodisch wiederholten Produktes $g_a^{\text{P}} g_b^{\text{P}}$ der beiden Primitiven $g_a = g_a g_b$ ist. Dieser Ausdruck ist identisch mit der Summe über die

FFT-Ortsraum-Gitterpunkte

$$(\mathbf{a} | V_{KS} | \mathbf{b}) = \sum_{\mathbf{R}_i \in \Omega} \tilde{g}_{ab}^P(\mathbf{R}_i) V_{KS}(\mathbf{R}_i), \quad (3.40)$$

wobei $\tilde{g}_{ab}^P(\mathbf{R}_i)$ die diskrete Fourier-Transformierte von $g_{ab}(\mathbf{G})$ ist

$$\tilde{g}_{ab}^P(\mathbf{R}_i) = \frac{1}{\Omega} \sum_{|\mathbf{G}| < G_c} g_{ab}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_i}, \quad (3.41)$$

und identisch mit dem kontinuierlichen Integral über den gesamten Raum¹⁰

$$(\mathbf{a} | V_{KS} | \mathbf{b}) = \int d\mathbf{r} g_{ab}(\mathbf{r}) V_{KS}(\mathbf{r}). \quad (3.42)$$

Verwendet man nun Glg. (3.40) oder (3.42) für die Implementierung, wird der Aufwand zur Berechnung eines Matrixelements unabhängig von der Systemgröße, und man hat schließlich, in Verbindung mit einem „Screening“-Algorithmus, ein linear skalierendes Verfahren.

3.4.3 Semi-analytische Integration des Kohn-Sham-Potentials

In den eigentlichen numerischen Rechnungen wird Glg. (3.40) verwendet, wogegen die Formulierung von Glg. (3.42) im folgenden dazu dient, ein Rekursionsschema für die semianalytische Berechnung der Matrixelemente des Kohn-Sham-Potentials abzuleiten. Das Rekursionsschema wurde entwickelt, um die Anzahl der Integrale, die auf dem Gitter berechnet werden müssen zu reduzieren, und damit einen weiteren Schritt in Richtung höhere Effizienz der Methode zu gehen. Es erlaubt die Berechnung der Matrixelemente höherer Drehimpuls-Quantenzahlen aus der Kenntnis der s-Typ-Matrixelemente des Kohn-Sham-Potentials V_{KS} und seiner Gradienten:

$$(\mathbf{0}_A | V_{KS}^{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) | \mathbf{0}_B), \quad (3.43)$$

mit

$$V_{KS}^{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^{m_1} \left(\frac{\partial}{\partial y} \right)^{m_2} \left(\frac{\partial}{\partial z} \right)^{m_3} V_{KS}(\mathbf{r}), \quad (3.44)$$

wobei $\mathbf{m} = (m_1, m_2, m_3)$ der Multiindex ist, der die Ordnung der Ableitung festlegt. Die Potentialableitungen können mit der FFT-Technik sehr einfach berechnet und die Integrale im Ortsraumgitter ausgewertet werden. Ausgehend von den Integralen (3.43) kann man alle Integrale der Art $(\mathbf{a} | V_{KS} | \mathbf{0}_B)$ durch Anwendung der Rekursionsrelation

$$(\mathbf{a} + \mathbf{1}_i | V_{KS}^{\mathbf{m}} | \mathbf{0}_B) = \frac{\beta}{\alpha + \beta} R_i (\mathbf{a} | V_{KS}^{\mathbf{m}} | \mathbf{0}_B)$$

¹⁰Die Gleichungen (3.40) und (3.42) gelten nur wegen der Periodizität des Kohn-Sham-Potentials V_{KS} .

$$\begin{aligned} & + \frac{a_i}{2(\alpha + \beta)} (\mathbf{a} - \mathbf{1}_i | V_{KS}^{\mathbf{m}} | \mathbf{0}_B) \\ & + \frac{1}{2(\alpha + \beta)} (\mathbf{a} | V_{KS}^{\mathbf{m} + \mathbf{1}_i} | \mathbf{0}_B), \end{aligned} \quad (3.45)$$

ableiten. a_i bezeichnet hierbei die i te Komponente des Multiindex \mathbf{a} , das Symbol $\pm \mathbf{1}_i$ eine Erhöhung bzw. Erniedrigung des Drehimpulsindex m_i um eins und $\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B$. In einem zweiten Schritt benutzt man die Identität¹¹

$$(\mathbf{a} | V_{KS} | \mathbf{b} \mp \mathbf{1}_i) = (\mathbf{a} + \mathbf{1}_i | V_{KS} | \mathbf{b}) + R_i (\mathbf{a} | V_{KS} | \mathbf{b}), \quad (3.46)$$

um den Index von der linken auf die rechte Seite zu „verschieben“. Werden alle Integrale bis $\mathbf{a} = \mathbf{a}_{\max}$ und $\mathbf{b} = \mathbf{b}_{\max}$ benötigt, muß Relation (3.45) sooft angewandt werden, bis alle Integrale

$$(\mathbf{a} | V_{KS} | \mathbf{0}_B), |\mathbf{a}| \leq |\mathbf{a}_{\max} + \mathbf{b}_{\max}| \quad (3.47)$$

berechnet sind, was bedeutet, daß alle Potentialableitungen $V_{KS}^{\mathbf{m}}$ bis zur Ordnung $|\mathbf{m}| = |\mathbf{a}_{\max}| + |\mathbf{b}_{\max}|$ bereitgestellt werden müssen. Die Anzahl der Integrale, die auf dem Gitter berechnet werden müssen, reduziert sich auf diese Weise für eine Basis mit gemeinsamen Exponenten und Drehimpulsen bis einschließlich p,d oder f auf einen Anteil von 0.63, 0.35 bzw. 0.21 der sonst benötigten Integrale.

In der Implementierung muß man auch für die Matrixelemente des Kohn-Sham-Potentials zunächst ein Abschirmkriterium einführen, um entscheiden zu können, welche Paare von Primitiven in der Rechnung beitragen. Dies wird auf der Grundlage der Überlappintegrale der Primitiven ($\mathcal{O} = 1$ in (3.38)) mit ε_s als Abschirmparameter getan. Das Integrationsgebiet für die numerische Integration (3.43) wird dann durch die Bedingung $g_{ab} > \varepsilon_s$ festgelegt.

3.4.4 Berechnung der Elektronendichte

Die Berechnung der Ebene-Wellen-Darstellung der Elektronendichte, die Voraussetzung für die Berechnung des Kohn-Sham-Potentials und seiner Matrixelemente ist, folgt denselben Grundsätzen wie die numerische Integration der Matrixelemente. Anstatt die Fourier-Komponenten direkt aus der analytischen Fourier-Transformation der Basisfunktionen zu gewinnen, wird die Dichte auf dem Ortsraum-FFT-Gitter berechnet

$$\tilde{n}(\mathbf{R}) = \sum_{ab} \mathcal{P}_{ab} \tilde{g}_{ab}^P(\mathbf{R}), \quad (3.48)$$

wobei die primitive Dichtematrix \mathcal{P} wie in Glg. (3.10) und das Produkt der primitiven Gauß-Funktionen \tilde{g}_{ab}^P wie in Glg. (3.41) definiert ist. Die Abschirmkriterien und die Bestimmung der Gebiets, in dem die Produkt-Gauß-Funktion \tilde{g}_{ab}^P auf das Gitter aufsummiert

¹¹Die Rekursionsrelationen (3.45) und (3.46) werden in Anhang B Abschnitt B.3 hergeleitet.

wird, werden analog zur Berechnung der Matrixelemente von V_{KS} gehandhabt. Die Elektronendichte wird schließlich mittels FFT Fourier-transformiert.

Auf diese Weise hat man nun eine konsistente Näherung zum exakten Energiefunktional (3.23) erhalten. Die numerische Genauigkeit des gesamten Algorithmus, angefangen bei der Berechnung der Elektronendichte über das Kohn-Sham-Potential bis hin zur Integration der Matrixelemente, wird durch nur zwei Parameter, den Ebene-Wellen-Dichte-Cutoff G_C und den Abschirm-Parameter ϵ_s kontrolliert.

3.5 Testrechnungen

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse einiger ausgewählter Testrechnungen dokumentiert, die die Zuverlässigkeit und Leistungsfähigkeit der vorgestellten Methode belegen sollen. Anhand einer Studie eines isolierten Wassermoleküls soll der Einfluß einiger Parameter auf das Ergebnis der Rechnung dokumentiert werden. Im Anschluß daran wird eine Reihe von Rechnungen verschiedener kleiner Moleküle mit den Ergebnissen etablierter Methoden verglichen. Ein sehr anspruchsvoller Test der vorliegenden Methode ist die Berechnung der Struktur des Wasser-Dimers, ein bekanntermaßen schwieriges Problem. Schließlich wurde eine Reihe von Rechnungen an Systemen von Wassermolekülen durchgeführt, um das Skalierungsverhalten zu studieren.

3.5.1 H₂O: Einfluß einiger Parameter

In einer Reihe von Rechnungen eines Wassermoleküls wurde die Konvergenz der Ergebnisse in Abhängigkeit der Parameter für den Ebene-Wellen-Cutoff G_C , für das Abschirmen ϵ_s und für die Größe der Simulationszelle L untersucht. Es handelte sich um LDA-Rechnungen mit „Response“-Funktions-Basissätzen mit fünf Primitiven, die zu je drei Basisfunktionen jeder Winkelsymmetrie kontrahiert und mit einer Polarisationsfunktion ergänzt sind. Als Referenz diente eine Rechnung mit einem Abschirmparameter $\epsilon_s = 10^{-5}$, einem Ebene-Wellen-Cutoff von 421 Ry und einer Boxgröße von 15 a.u. in jeder Dimension. In Tabelle 3.1 sind jeweils nur die Parameter angegeben, die von der Referenzrechnung abweichen. Die Ergebnisse zeigen an, daß der Algorithmus sehr stabil in bezug auf die Variation der Parameter ist. Abweichungen in der Geometrie sind nur für sehr schlechte Werte der Parameter G_C und ϵ_s sichtbar. Die Gesamtenergie ist ein guter Indikator für die Konvergenz der Rechnungen und zeigt, daß eine Rechnung mit einem Abschirmparameter von 10^{-5} und einem Cutoff von 340 Ry als konvergiert betrachtet werden kann. Letzteres scheint auf den ersten Blick ein außerordentlich hoher Cutoff zu sein. Man muß jedoch in Betracht ziehen, daß es sich hierbei um einen Dichte-Cutoff handelt,

L	ϵ_s	E_C	Gesamtenergie	R_{O-H}	$\angle HOH$
15	10^{-5}	421	-17.17103	0.9699	105.5
	10^{-3}		-17.17157	0.9720	105.6
	10^{-4}		-17.17110	0.9699	105.4
	10^{-6}		-17.17103	0.9698	105.4
		119	-17.17840	0.9685	105.8
		215	-17.17204	0.9696	105.5
		340	-17.17114	0.9699	105.4
12			-17.17121	0.9699	105.3
18			-17.17085	0.9699	105.5

Tabelle 3.1: Gesamtenergie [Hartree], Bindungslänge [rÅ] und Bindungswinkel [°] von H₂O für verschiedene Parameter für Cutoff $E_C = \frac{1}{2}G_C^2$ [Rydberg], Abschirmung ϵ_s und Boxgröße L [a.u.].

wogegen sich die Angaben in üblichen Ebene-Wellen-Methoden auf die Wellenfunktion beziehen. Ein solcher Cutoff muß mit einem Faktor von vier multipliziert werden, um ihn mit dem Dichte-Cutoff zu vergleichen. Der Dichte-Cutoff von 340 Ry entspricht also einem Wellenfunktions-Cutoff von 85 Ry. Beachtet man jetzt noch, daß das verwendete Pseudopotential von Goedecker et al. [79] für Sauerstoff eher hart ist, liegt der Cutoff durchaus im Bereich des Vernünftigen.

Da im Rahmen dieser Methode immer periodische Randbedingungen gelten, ist es notwendig zur Simulation isolierter Systeme eine ausreichend große Simulationszelle zu wählen, um zu gewährleisten, daß sich benachbarte Abbilder des Systems nicht beeinflussen. Die Ergebnisse in Tabelle 3.1 zeigen, daß dazu eine Boxgröße von 15 a.u. in jeder Dimension ausreicht. Die Variation der Boxgröße bewirkt Änderungen der Bindungslänge von weniger als 10^{-4} rÅ.

3.5.2 Kleine Moleküle

Ein Standardtest für jede neue Molekulardynamik-Methode ist der Vergleich der resultierenden Geometrien verschiedener kleiner Moleküle mit den Ergebnissen, die mit etablierten Methoden erhalten werden. In diesem Fall wurden als Referenz konvergierte Ebene-Wellen-Rechnungen von Goedecker, Teter und Hutter [79,80] herangezogen, die dasselbe Pseudopotential verwenden, und deren Ergebnisse als am Basissatz-Limit angenommen werden können. Zusätzlich wurden All-Elektronen-Rechnungen mit Gaussian94 [67] mit

Molekül	Diese Arbeit	Ebene Wellen	Gaussian94
H ₂	0.764	0.766	0.764
HF	0.933	0.933	0.928
H ₂ O	0.970 (105.5)	0.971 (104.9)	0.969 (103.8)
NH ₃	1.021 (107.4)	1.022 (107.3)	1.022 (105.6)
CH ₄	1.096	1.097	1.095
N ₂	1.105	1.094	1.095
F ₂	1.406	1.387	1.385
CO	1.133	1.126	1.127
CO ₂	1.168	1.162	1.162

Tabelle 3.2: Bindungslängen [rÅ] (und Bindungswinkel [°]) einiger kleiner Moleküle im Vergleich verschiedener Methoden.

dem 6311G(2d,2p) Basissatz durchgeführt. Alle Rechnungen verwenden LDA-Funktionale. Alle Basissätze dieser Arbeit beinhalten drei „Response“-Funktionen pro Winkelsymmetrie und zusätzlich 2 Polarisationsfunktionen mit je einem Exponenten. Die Konvergenz der Resultate bezüglich Boxgröße, Ebene-Wellen-Cutoff und Abschirmparameter wurde überprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt. Die Unterschiede der Ergebnisse dieser Arbeit und derer mit Gaussian94 beruhen hauptsächlich auf den unterschiedlichen Basissätzen und sind eher gering. Ein Vergleich der Ebene-Wellen-Resultate mit den All-Elektronen-Resultaten deutet darauf hin, daß der Einfluß des Pseudopotentials äußerst klein ist.

3.5.3 Das Wasser-Dimer

Als letzten Test für die Genauigkeit der Hybrid-Methode wurde eine Untersuchung des Wasser-Dimers, das in der Vergangenheit bereits das Objekt vieler Publikationen [88, 89] war, vorgenommen. Für die Rechnung wurde das gradientenkorierte Austausch-Funktional von Becke [61] mit dem gradientenkorierten Korrelations-Funktional von Lee, Yang und Parr [62] (BLYP) benutzt, die sich als geeignet zur Beschreibung von Wasserstoffbrücken erwiesen haben. Es wurde ein Ebene-Wellen-Cutoff von 395 Ry und ein Abschirmparameter von $\epsilon_s = 10^{-6}$ benutzt. Das Wasser-Dimer wurde in die Diagonale einer 18.642 a.u. langen Einheitszelle gelegt, in Übereinstimmung mit [89]. Die Basisfunktionen waren vom selben Typ wie in den vorangehenden Tests, jedoch mit Exponenten, die für das BLYP-Funktional statt für LDA optimiert wurden, und ergänzt

	Diese Arbeit	Ebene Wellen	Gaussian94
R _{O-O}	2.942	2.939	2.948
∠OHO	177.4	177.0	171.5
R _{O-H} ¹	0.972	0.976	0.973
R _{O-H} ^{2a}	0.971	0.975	0.971
R _{O-H} ^{2b}	0.981	0.982	0.981
∠HOH ¹	105.6	105.0	104.9
∠HOH ²	105.0	103.7	104.9
ΔE	-4.7	-3.7	-4.2
ΔE (BSSE-corr.)	-4.3	-3.7	-4.1

Tabelle 3.3: Bindungslängen [rÅ], Bindungswinkel [°] und Bindungsenergie ΔE [kcal/mol] des Wasser-Dimers. Die BSSE-Korrektur wurde mit der „Counterpoise“-Methode [71] durchgeführt.

durch diffuse Funktionen. Die gesamte Basis des Dimers enthält dann 92 Basisfunktionen. In Tabelle 3.3 werden die Ergebnisse mit der Ebene-Wellen-Rechnung aus [89] mit gleichem Pseudopotential und einer All-Elektronen-Rechnung mit Gaussian94 verglichen. Die All-Elektronen-Rechnung wurde mit der „aug-cc-pVTZ“-Basis durchgeführt, die für das Dimer 184 Basisfunktionen enthält und damit doppelt so groß ist wie die in der Hybrid-Methode verwendete. Auch die beiden Referenzrechnungen wurden mit dem BLYP-Funktional durchgeführt.

Alle drei Rechnungen stimmen in den Resultate gut überein, wenn man die Verschiedenheit der Methoden und Näherungen berücksichtigt. Die einzigen Eigenschaften, die merklich differieren, sind der Bindungswinkel und die Bindungsenergie der Wasserstoffbrücke, die beide sehr sensible Merkmale des Wasser-Dimers sind [88]. Die Ergebnisse der Hybrid-Methode stimmen in einigen Punkten sehr gut mit dem All-Elektronen-Resultat und in einigen Punkten mit dem Ebene-Wellen-Resultat überein. Auch die BSSE-korrigierten Bindungsenergien der beiden Gauß-Funktions-Methoden liegen sehr dicht beieinander, wogegen das BSSE-freie Ebene-Wellen-Ergebnis etwa 12% niedriger liegt. Die Größe des BSSE in den Gauß-Funktions-Rechnungen gibt Aufschluß darüber, welcher großen Einfluß die verschiedenen Basissätze auf die Ergebnisse haben. Eine Untersuchung dieses Einflusses findet sich auch in der Literatur [88].

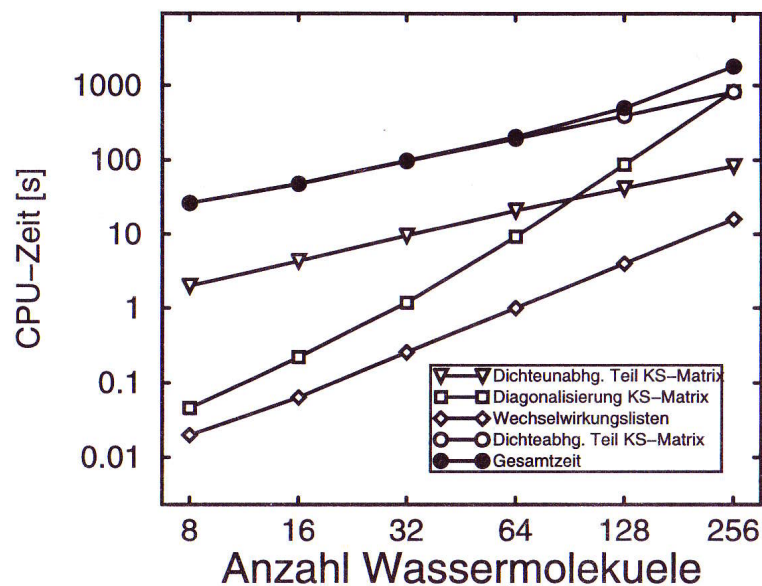


Abbildung 3.1: Rechenaufwand der wichtigsten Teilalgorithmen eines SCF-Zyklus in CPU-Sekunden auf einer Cray J90 für verschieden große Systeme von Wassermolekülen.

3.5.4 Skalierungsverhalten

In diesem Abschnitt sollen nun Rechnungen an Wasser in kondensierter Phase präsentiert werden, die das Skalierungsverhalten der Hybrid-Methode widerspiegeln. Um die Rechnungen weniger aufwendig zu machen, wurden ein niedriger Cutoff von 100 Ry, ein großer Abschirmparameter von 10^{-5} und eine minimale Basis mit fünf Primitiven gewählt. Diese Wahl der Parameter ist zwar für eine physikalisch richtige Beschreibung des Systems ungenügend, gibt aber in bezug auf das zu untersuchende Skalierungsverhalten qualitativ dasselbe Ergebnis wie eine aufwendige, exakte Rechnung. Für die Studie wurden Systeme mit 8, 16, 32, 64, 128 und 256 Wassermolekülen simuliert, die durch Aneinandersetzen von identischen $10 \times 10 \times 10$ a.u. großen Würfeln mit je 8 Molekülen gebildet wurden. Als Austausch-Korrelations-Funktional diente BLYP. Die Ergebnisse sind in den beiden Abbildungen 3.1 und 3.2 dargestellt. Die verschiedenen Programmteile können in drei Gruppen mit charakteristischem Skalierungsverhalten unterteilt werden.

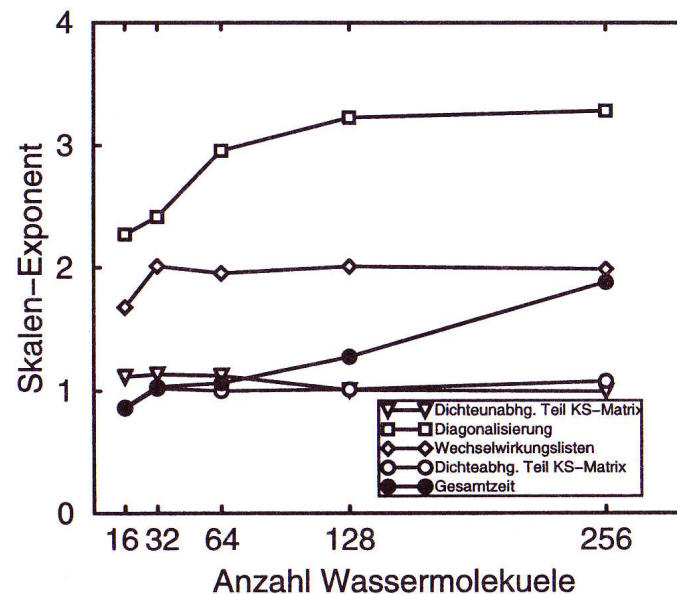


Abbildung 3.2: Skalensexponenten der wichtigsten Teilalgorithmen eines SCF-Zyklus in CPU-Sekunden auf einer Cray J90 für verschieden große Systeme von Wassermolekülen. Der Skalens-Exponent d ist durch die Abhängigkeit des Rechenaufwandes $T_{\text{CPU}}(N)$ von der Systemgröße N definiert: $T_{\text{CPU}}(N) \propto N^d$.

Das ungünstigste Skalierungsverhalten weist die Diagonalisierung der Kohn-Sham-Matrix auf. Die $O(N^3)$ -Abhängigkeit dieser Operation dominiert das asymptotische Verhalten des Gesamtaufwandes¹². So erfordert die Diagonalisierung beim System mit 256 Molekülen und 1536 Basisfunktionen bereits die Hälfte der gesamten Rechenzeit.

Es gibt zwei Operationen, deren Aufwand quadratisch mit der Systemgröße skaliert: die Berechnung der Dichtematrix aus den Koeffizienten der Wellenfunktion gemäß Glg. (3.7) und die Aufstellung der Wechselwirkungslisten. Die Berechnung der Dichtematrix erfordert nur sehr geringen Rechenaufwand und fällt selbst bei den größten hier gewählten

¹²Zum Zeitpunkt der in diesem Abschnitt beschriebenen Rechnungen wurde die Diagonalisierung mit einer kommerziellen Routine durchgeführt, die keinen Gebrauch von der schwachen Besetzung der Matrizen machen konnte. Die Diagonalisierung wurde daher mit den vollen Matrizen durchgeführt.

Systemen nicht ins Gewicht. Die Aufstellung der Wechselwirkungslisten ist im Vergleich dazu etwas aufwendiger, muß jedoch für jede Systemgeometrie nur einmal vollzogen werden, da sich die Listen während der SCF-Rechnung nicht ändern. Daher beeinflusst dieser Anteil die Gesamtrechenzeit kaum. Dennoch könnte die Skalierung der Listenaufstellung durch Ersetzen des verwendeten Algorithmus durch einen Suchalgorithmus mit Baumstruktur auf $O(N \log(N))$ reduziert werden.

Von wesentlich größerer Bedeutung ist das Skalierungsverhalten der Berechnung der Elektronendichte und der Matrixelemente des Kohn-Sham-Potentials, die den Großteil des Rechenaufwandes ausmachen. Denn im Gegensatz zu den dichteunabhängigen Anteilen der Kohn-Sham-Matrix, die für jede Geometrie nur einmal berechnet werden müssen, müssen die dichteabhängigen Anteile in jedem SCF-Zyklus neu berechnet werden. Man kann den Abbildungen 3.1 und 3.2 entnehmen, daß der Aufwand für die dichteunabhängigen Anteile exakt linear und für die dichteabhängigen Anteile mit einem Exponenten etwas über eins skaliert. Die Ursache für die Abweichung von exakt linearem Verhalten liegt im Einfluß der FFT-Anteile, die wie $N \log(N)$ skalieren.

Das Skalierungsverhalten des Gesamtrechenaufwandes ist für die Systeme mit bis zu 128 Wassermolekülen nahe $O(N)$. Für noch größere Systeme beginnt der Einfluß der $O(N^3)$ -Skalierung der Diagonalisierung signifikant zu werden.

In Bezug auf den Speicherbedarf gibt es im Programm zwei dominierende Objektgruppen. Die erste davon bilden die FFT-Gitter, die für die Speicherung der Elektronendichte und des Kohn-Sham-Potentials mit seinen Ableitungen und für die Integration der Matrixelemente dienen. Da die Größe dieser Gitter sich nach der Systemgröße richtet und die Anzahl davon unabhängig ist, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit des Gitteranteils am Speicherbedarf von der Systemgröße. Die zweite dominierende Objektgruppe wird von den Matrixelementen der verschiedenen Anteile der Kohn-Sham-Matrix gebildet. Die Größe dieser Matrizen ist quadratisch proportional zur Anzahl der Basisfunktionen. Aufgrund der verwendeten Abschirm-Algorithmen sind jedoch für große Systeme die meisten dieser Matrixelemente null, da die entsprechenden Basisfunktionen räumlich zu weit auseinanderliegen um zu wechselwirken. So sind im Falle des Systems mit 256 Wassermolekülen 98,5% der Matrixelemente null. Natürlich hängt dieser Wert vom Abschirmparameter ab, der in dieser Rechnung verhältnismäßig groß war. Aber auch in qualitativ hochwertigen Rechnungen läßt sich die schwache Besetzung der Kohn-Sham-Matrix beobachten. In der Implementierung der Hybridmethode werden deshalb die Matrizen nicht vollständig abgespeichert, sondern das sogenannte „Variable Blockzeilen“-Format („Variable Block Row“, VBR)¹³ für schwachbesetzte Matrizen benutzt. Damit wird der Speicheraufwand für die Matrizen proportional zur Anzahl der Paare wechselwirkender Basisfunktionen und damit proportional zur Systemgröße.

¹³Das VBR-Format für schwachbesetzte Matrizen wird in Anhang C Abschnitt C.3 behandelt.

3.6 Zusammenfassung des Kapitels

Es wurde in diesem Kapitel eine neue Dichtefunktional-Methode für Elektronenstruktur- und Molekulardynamik-Simulationen vorgestellt, die in geeigneter Weise die Vorteile der am häufigsten gebrauchten Basissatz-Typen in sich vereinigt: Gaußfunktionen und ebene Wellen. Die Response-Funktions-Basissätze, die zur Darstellung der Wellenfunktion dienen, basieren auf Gaußfunktionen, während die Auxiliärbasis, in der die Elektronendichte entwickelt wird, aus ebenen Wellen besteht. Wie in reinen Ebene-Wellen-Ansätzen werden Pseudopotentiale eingesetzt, um die inneren Elektronen zu ersetzen und dadurch eine glattere Ladungsdichte zu erhalten, so daß die Größe der Ebene-Wellen-Auxiliärbasis reduziert werden kann. Der Einsatz von Basisfunktionen vom Gauß-Typ gestattet die Verwendung der bewährten Techniken der Quantenchemie für die Auswertung der meisten Beiträge zur Kohn-Sham-Matrix. Auf der anderen Seite wird durch die Darstellung der Elektronendichte in ebenen Wellen die äußerst effiziente Berechnung der Coulomb- und Austausch-Korrelations-Wechselwirkung möglich. Für die Berechnung der Matrixelemente des Kohn-Sham-Potentials wurde eine gemischt numerisch-analytische Methode entwickelt, die numerische Integration und Rekursion konsistent miteinander kombiniert.

Es wurden Testrechnungen an verschiedenen kleinen Molekülen und dem Wasserdimer (H_2O)₂ durchgeführt, um die Genauigkeit der Hybrid-Methode zu demonstrieren. Eine Reihe von Rechnungen an Systemen von Wassermolekülen diente der Untersuchung der Abhängigkeit des Rechenaufwands von der Systemgröße. Die Studie ergab, daß die wesentlichen Teile des Algorithmus im Rechenaufwand etwa linear mit der Systemgröße skalieren, mit Ausnahme der Diagonalisierung der Kohn-Sham-Matrix. Die Systemgrößen, ab denen das $O(N^3)$ -Verhalten der Diagonalisierung den Gesamtrechenaufwand dominiert, liegt jedoch jenseits der hier betrachteten Beispiele.

Kapitel 4

GAPW-Modifikation der Hybrid-Methode

4.1 Einleitung

Im vorigen Kapitel wurde die GPW-Hybrid-Methode eingeführt und deren wesentliche Eigenschaften diskutiert. Dabei wurde deutlich, daß die Anteile des Algorithmus, die die Rechenzeit dominieren, die Operationen auf dem FFT-Gitter sind: zuerst die Berechnung der Elektronendichte und dann die Integration der Matrixelemente des Kohn-Sham-Potentials. Trotz der Verwendung von Pseudopotentials ist die benötigte Anzahl an ebenen Wellen, die gleich der Anzahl der FFT-Gitterpunkte ist, insbesondere für die Elemente der zweiten Periode und für Übergangsmetalle noch relativ groß. Eine erhebliche Steigerung der Effizienz der GPW-Hybrid-Methode kann also erreicht werden, wenn es gelingt, die Methode so zu modifizieren, daß der erforderliche Ebene-Wellen-Cutoff, die Maßzahl für die Größe der Ebene-Wellen-Basis, reduziert werden kann.

In diesem Kapitel wird nun eine solche Modifikation der GPW-Hybrid-Methode beschrieben. Sie gründet sich auf die Konzepte der linearen „Augmented-Plane-Wave“-Methoden (APW „Ergänzte Ebene Wellen“) [55,20,56,57], insbesondere auf die Ideen, die von P. E. Blöchl in Referenz [90] entwickelt wurden. Im Gegensatz zu den existierenden APW-Methoden wird im Rahmen der Hybrid-Methode das APW-Konzept nur auf die Auxiliärbasis angewandt. Die Methode wird deshalb mit der Abkürzung GAPW („Gaussians plus Augmented Plane Wave“) bezeichnet. Als Basis für die Wellenfunktion werden weiterhin „Response“-Basissätze mit Gauß-Funktionen verwendet, so daß die variationellen Parameter der Theorie weiterhin die Elemente der Dichtematrix in der „Response“-Basis bleiben. Verbessert wird durch die GAPW-Modifikation der Methode die Darstellung der Elektronendichte, die sich nun aus mehreren Anteilen zusammensetzt, die zum einen in „Response“-Funktionen und zum anderen in ebenen Wellen entwickelt werden. Dadurch wird es möglich, einen Teil der Coulomb- und Austausch-Korrelations-Wechselwirkung

analytisch zu behandeln. Der noch für die numerische Auswertung verbleibende Anteil in ebenen Wellen kann, wie sich zeigen wird, mit einem erheblich niedrigeren Cutoff beschrieben werden, so daß sich der erforderliche Rechenaufwand deutlich verringert. Das $\mathcal{O}(N)$ -Skalenverhalten des Rechenaufwandes wird durch die GAPW-Modifikation der Hybrid-Methode nicht verändert.

In den folgenden Abschnitten werden die Grundzüge des APW-Ansatzes für die Auxiliärbasis der Elektronendichte und seine Implikationen für die dichteabhängigen Anteile des Energiefunctional entwickelt. Daran anschließend wird die neue Form des modifizierten Energiefunctionals, der Matrixelemente und der interatomaren Kräfte diskutiert. In weiteren Abschnitten wird eine Mehrgittermethode für die Berechnung der Dichte und der dichteabhängigen Matrixelemente und Kräfte vorgestellt und Aspekte der Parallelisierung des Programms behandelt. Abschließend werden Ergebnisse von Testrechnungen dargestellt.

4.2 GAPW-Darstellung der Elektronendichte

Die Wellenfunktionen, und damit auch die Gesamtelektronendichte, eines molekularen Systems weist in verschiedenen räumlichen Bereichen vollkommen verschiedene Eigenschaften auf. Während sie in den Regionen der Bindungen und erst recht in großer Entfernung von den Atomkernen sehr glatt ist, weist sie nahe den Atomkernen starke Oszillationen auf. Dieser Sachverhalt betrifft in besonderem Maße All-Elektronen-Rechnungen, ist aber auch in Pseudopotentialrechnungen von Bedeutung, selbst wenn hier die am stärksten oszillierenden, inneren Orbitale nicht auftreten. Der grundlegende Ansatz der APW-Methoden ist daher die Unterteilung des Raumes in atomnahe Bereiche und den atomaren Zwischenraum, mit dem Ziel, unterschiedliche Basisfunktionstypen für die unterschiedlichen Bereiche und deren Erfordernisse einzusetzen. Die starken Variationen in Kernnähe beschreibt man mit Basisfunktionen, die orbitalähnlich sind, wohingegen die schwächer variierenden Anteile im Atomzwischenraum in ebenen Wellen dargestellt werden.

Im Falle der PAW-Methode („Projector Augmented-Wave“, „Projektor-ergänzte Wellen“) von P. Blöchl [90] setzt sich die Gesamtelektronendichte aus drei Anteilen zusammen, die gemäß Abbildung 4.1 superponiert werden. Der erste Anteil \tilde{n} beinhaltet nur die weichen Anteile der Dichte und wird in ebenen Wellen entwickelt. Im Atomzwischenraum I , wo die Elektronendichte keine harten Anteile hat, wird diese durch den Ebene-Wellen-Anteil korrekt beschrieben. In der Umgebung der Atomkerne muß der Ebene-Wellen-Anteil jedoch um die harten Anteile der Elektronendichte ergänzt werden. Dazu werden für jedes Atom A zwei weitere Dichteanteile eingeführt. Der erste, \tilde{n}_A^1 , annulliert den

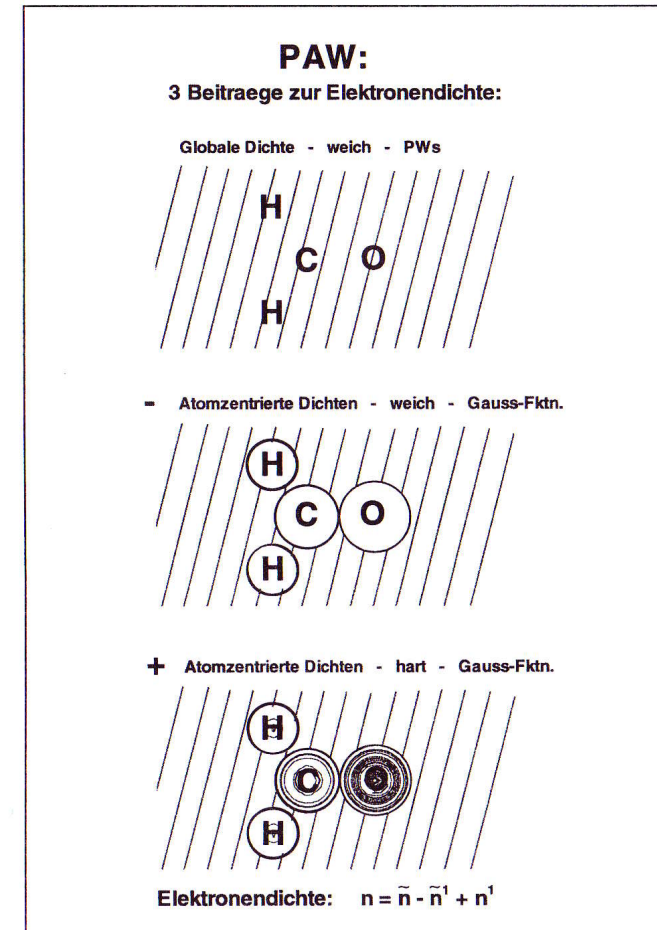


Abbildung 4.1: Die Zusammensetzung der Elektronendichte gemäß der PAW-Methode von P. Blöchl.

weichen Ebene-Wellen-Anteil in der Umgebung des Atomkerns U_A

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \tilde{n}_A^1(\mathbf{r}) \quad \text{für } \mathbf{r} \in U_A, \quad (4.1)$$

und der zweite, n_A^1 , enthält die korrekte, harte Elektronendichte in der Umgebung U_A

$$n(\mathbf{r}) = n_A^1(\mathbf{r}) \quad \text{für } \mathbf{r} \in U_A. \quad (4.2)$$

Man beachte dabei, daß die Einzentrendichten n_A^1 und \tilde{n}_A^1 nicht notwendigerweise innerhalb der Atomumgebungen lokalisiert sein müssen. Man fordert jedoch, daß sie sich nur innerhalb der Umgebungen U_A unterscheiden, so daß ihre Differenz dort lokalisiert ist

$$n_A^1(\mathbf{r}) - \tilde{n}_A^1(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{für } \mathbf{r} \in I, \quad (4.3)$$

und daß die Atomumgebungen disjunkt sind

$$U_A \cap U_B = \emptyset \quad \text{für alle } A \neq B. \quad (4.4)$$

Die Elektronendichte schreibt sich dann

$$n = \tilde{n} - \tilde{n}^1 + n^1 \quad (4.5)$$

mit

$$n^1 = \sum_A n_A^1 \quad (4.6)$$

$$\tilde{n}^1 = \sum_A \tilde{n}_A^1. \quad (4.7)$$

Die Frage nach der Konstruktion der weichen Dichte und der Einzentrendichten soll hier zunächst zurückgestellt werden. Die beiden folgenden Abschnitte befassen sich mit den Modifikationen, die das Energiefunktional durch die Einführung der GAPW-Darstellung der Elektronendichte (4.5) erfährt.

4.3 GAPW-Austausch-Korrelations-Funktional

Der zentrale Aspekt der hier vorgestellten Zerlegung der Elektronendichte in Ebene-Wellenanteil und Einzentrendichten ist, daß keine der Teildichten auf eine Lokalisierungsregion beschränkt ist, sondern alle Dichten im gesamten Raum definiert sind. Dadurch entfällt die Notwendigkeit, an den Grenzflächen zwischen den Regionen Anschlußbedingungen für die Basisfunktionen aufzustellen, um einen stetigen Übergang zu garantieren. Eine strikte räumliche Trennung der Dichteanteile ist aber dennoch möglich, da jeweils die Kombination zweier Dichteanteile entweder nur innerhalb der Atomumgebungen U_A oder innerhalb des Zwischenraums I lokalisiert ist:

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) - \tilde{n}(\mathbf{r}) &= 0 & \text{für } \mathbf{r} \in I \\ n_A^1(\mathbf{r}) - \tilde{n}_A^1(\mathbf{r}) &= 0 & \text{für } \mathbf{r} \in I \\ \tilde{n}(\mathbf{r}) - \tilde{n}_A^1(\mathbf{r}) &= 0 & \text{für } \mathbf{r} \in U_A \\ n(\mathbf{r}) - n_A^1(\mathbf{r}) &= 0 & \text{für } \mathbf{r} \in U_A. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Die Möglichkeit der räumlichen Aufteilung der Elektronendichte läßt sich besonders elegant für die Separation der Beiträge zum Austausch-Korrelations-Funktional ausnutzen, wenn es sich um eines der üblichen semi-lokalen Funktionale der Form

$$E_{XC}[n] = \int d\mathbf{r} F_{XC}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) \quad (4.9)$$

handelt, wie sie für diese Methode verwendet werden. Man kann solch ein Funktional in den Anteil innerhalb und außerhalb der Atomumgebungen zerlegen¹

$$\begin{aligned} E_{XC}[n] &= E_{XC}[n|I] + \sum_A E_{XC}[n|U_A] \\ &= E_{XC}[\tilde{n}|I] + \sum_A E_{XC}[n^1|U_A]. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Durch Hinzufügen von Termen, die sich gemäß den Glgn. (4.8) gegenseitig aufheben, zur rechten Seite der letzten Gleichung kann dies umformuliert werden zu

$$\begin{aligned} &E_{XC}[\tilde{n}|I] + \sum_A E_{XC}[n^1|U_A] \\ &= E_{XC}[\tilde{n}|I] + \sum_A E_{XC}[n^1|U_A] \\ &+ \sum_A E_{XC}[\tilde{n}|U_A] - E_{XC}[\tilde{n}^1|U_A] \quad (= 0) \\ &- E_{XC}[\tilde{n}^1|I] + E_{XC}[n^1|I] \quad (= 0) \\ &= E_{XC}[\tilde{n}] - \sum_A E_{XC}[\tilde{n}_A^1] + \sum_A E_{XC}[n_A^1]. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Das Ergebnis lautet also:

$$E_{XC}[n] = E_{XC}[\tilde{n}] - \sum_A E_{XC}[\tilde{n}_A^1] + \sum_A E_{XC}[n_A^1] \quad (4.12)$$

Damit hat man eine Separation des Austausch-Korrelations-Funktional erreicht, die den Dichteanteilen entspricht, in der aber die zuvor willkürlich eingeführten Lokalisierungsregionen nicht mehr auftreten.

¹Die Notation $f|_U$ bezeichnet die Einschränkung des Definitionsbereiches der Funktion f auf das Gebiet U

$$f|_U = \begin{cases} f(\mathbf{r}) & \text{für } \mathbf{r} \in U \\ 0 & \text{für } \mathbf{r} \notin U \end{cases}$$

4.4 Die GAPW-Coulomb-Energie

Das Hartree-Funktional weist im Vergleich zum Austausch-Korrelations-Funktional den wesentlichen Unterschied auf, daß es sich um ein nicht-lokales Funktional handelt. Unabhängig davon wo die Anteile einer Ladungsverteilung lokalisiert sind, wechselwirken sie miteinander, so daß eine Separation der Coulomb-Energie nicht in der gleichen Weise wie bei der Austausch-Korrelations-Energie erfolgen kann. Das Funktional, das die Coulomb-Energie des Systems der Elektronen und Ionenrümpfe definiert, hat mit der GAPW-Darstellung der Elektronendichte die Form²

$$E_H[n + n^Z] = E_H \left[\tilde{n} + \sum_A n_A^1 - \tilde{n}_A^1 + n_A^Z \right], \quad (4.13)$$

wobei n_A^Z die in U_A lokalisierte Ladungsverteilung des Ionenrumpfes von Atom A bezeichnet. Um trotz der Nicht-Lokalität des Hartree-Functionals eine Separation der verschiedenen Anteile zu erhalten, kann man sich die Tatsache zunutze machen, daß die Wechselwirkung disjunkter Ladungsverteilungen durch deren Multipolmomente beschrieben werden kann. So ist die Wechselwirkung der Einzentrendichten $n_A^1 - \tilde{n}_A^1 + n_A^Z$ verschiedener Atome unabhängig von deren tatsächlicher Ladungsverteilung nur durch ihre Multipolmomente definiert. Wären alle Multipolmomente einer Einzentrendichte identisch null, gäbe es keinerlei Wechselwirkung mit anderen Einzentrendichten. Diese Feststellung führt direkt zu dem Ansatz, der hier für die Separation der Beiträge zum Hartree-Funktional verwendet wird: Durch Einführung von Gauß-Ladungen

$$n_A^0 = \sum_{\ell m} Q_A^{\ell m} g_A^{\ell m}, \quad (4.14)$$

die innerhalb der Atomumgebungen U_A lokalisiert sind und die gerade die Multipolmomente $q^{\ell m}$ der Dichte $n_A^1 - \tilde{n}_A^1 + n_A^Z$ zu null kompensieren

$$q^{\ell m}[n_A^0] = q^{\ell m}[n_A^1 - \tilde{n}_A^1 + n_A^Z], \quad (4.15)$$

werden die Einzentrendichten elektrostatisch entkoppelt, so daß die Coulomb-Energie in einen globalen Term und zwei Einzentrenterme zerfällt.

Nach Einführung der Kompensationsladungen n_A^0 kann man die Coulomb-Energie des Systems schreiben als

$$E_H[n + n^Z] = E_H \left[\tilde{n} + n^0 + \sum_A (n_A^1 + n_A^Z - \tilde{n}_A^1 - n_A^0) \right]. \quad (4.16)$$

Im folgenden soll bewiesen werden, daß dieser Ausdruck unter Einbeziehung der Bedin-

²Die Notation $E_H[n]$ steht für das Hartree-Funktional

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

gung

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \tilde{n}_A^1(\mathbf{r}) \quad \text{für } \mathbf{r} \in U_A \quad (4.17)$$

äquivalent ist zu:

$$E_H[n + n^Z] = E_H[\tilde{n} + n^0] + \sum_A E_H[n_A^1 + n_A^Z] - E_H[\tilde{n}_A^1 + n_A^0] \quad (4.18)$$

Dazu bilden wir zunächst die räumliche Aufteilung der Ladungen in die innerhalb der Atomumgebungen U_A und die im Zwischenraum I lokalisierten:

$$\begin{aligned} n_A &= \tilde{n}|_{U_A} + n_A^0 + [n_A^1 + n_A^Z - \tilde{n}_A^1 - n_A^0] \\ n_I &= \tilde{n}|_I \\ &= (\tilde{n} + n^0)|_I. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Letzteres gilt, weil $n^0|_I$ identisch null ist und sich daher ohne Einfluß zu n_I addieren läßt. Nun folgt:

$$\begin{aligned} E_H[n + n^Z] &= E_H \left[n_I + \sum_A n_A \right] \\ &= E_H[n_I] + E_H \left[\sum_A n_A \right] + \int V_H \left[\sum_A n_A \right] n_I \\ &= E_H[n_I] \\ &\quad + \int V_H \left[\sum_A n_A \right] n_I \\ &\quad + \sum_{\substack{A,B \\ A \neq B}} V_H[n_A] n_B \\ &\quad + \sum_A E_H[n_A]. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Diese vier Terme sollen nun einzeln untersucht werden. Der erste muß nur umformuliert werden zu

$$E_H[n_I] = E_H[(\tilde{n} + n^0)|_I]. \quad (4.21)$$

und $V_H[n]$ für das Hartree-Potential

$$V_H[n](\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Beim Umformen des zweiten Terms benutzt man die Lokalität der Multipol-kompensierten Einzentrenpotentiale

$$V_H[n_A^1 + n_A^Z - \tilde{n}_A^1 - n_A^0] |_{\mathbb{R}^3 \setminus U_A} = 0. \quad (4.22)$$

Man erhält dann

$$\begin{aligned} \int V_H \left[\sum_A n_A \right] n_I &= \sum_A \int V_H [n_A] n_I \\ &= \sum_A \int V_H [n_A^1 + n_A^Z - \tilde{n}_A^1 - n_A^0] (\tilde{n} + n^0) |_I \quad (= 0!) \\ &\quad + \sum_A \int V_H [(\tilde{n} + n^0) |_{U_A}] (\tilde{n} + n^0) |_I \\ &= \int V_H [(\tilde{n} + n^0) |_I] \sum_A (\tilde{n} + n^0) |_{U_A}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Der dritte Term aus Glg. (4.20) beinhaltet die Zweizentrenterme, zu deren Umformung im wesentlichen immer wieder Glg. (4.22) ausgenutzt wird. Es folgt mit $A \neq B$

$$\begin{aligned} V_H[n_A] n_B &= V_H [\tilde{n} |_{U_A} + n_A^0] (\tilde{n} |_{U_B} + n_B^0) \\ &\quad + V_H [n_A^1 + n_A^Z - \tilde{n}_A^1 - n_A^0] (n_B^1 + n_B^Z - \tilde{n}_B^1 - n_B^0) \quad (= 0!) \\ &\quad + V_H [n_A^1 + n_A^Z - \tilde{n}_A^1 - n_A^0] (\tilde{n} |_{U_B} + n_B^0) \quad (= 0!) \\ &\quad + V_H [n_B^1 + n_B^Z - \tilde{n}_B^1 - n_B^0] (\tilde{n} |_{U_A} + n_A^0) \quad (= 0!) \\ &= V_H [\tilde{n} |_{U_A} + n_A^0] (\tilde{n} |_{U_B} + n_B^0). \end{aligned} \quad (4.24)$$

Nun sind noch die Einzentrenterme aus Glg. (4.20) zu behandeln. Unter Verwendung der Bedingung (4.17) erhält man hier

$$\begin{aligned} E_H[n_A] &= E_H [\tilde{n} |_{U_A} + n_A^0] + E_H [n_A^1 + n_A^Z] + E_H [\tilde{n}_A^1 + n_A^0] \\ &\quad + \int V_H [n_A^1 + n_A^Z] (\tilde{n} |_{U_A} + n_A^0 - \tilde{n}_A^1 - n_A^0) \quad (= 0!) \\ &\quad - \int V_H [\tilde{n} |_{U_A} + n_A^0] (\tilde{n}_A^1 + n_A^0) \\ &= E_H [\tilde{n} |_{U_A} + n_A^0] + E_H [n_A^1 + n_A^Z] + E_H [\tilde{n}_A^1 + n_A^0] \\ &\quad - \int V_H [\tilde{n} |_{U_A} + n_A^0] (\tilde{n}_A^1 + n_A^0). \end{aligned} \quad (4.25)$$

Der letzte Term kann ebenfalls mit (4.17) umformuliert werden:

$$- \int V_H [\tilde{n} |_{U_A} + n_A^0] (\tilde{n}_A^1 + n_A^0) = -2E_H [\tilde{n}_A^1 + n_A^0], \quad (4.26)$$

und man erhält den Einzentrenterm

$$E_H[n_A] = E_H [\tilde{n} |_{U_A} + n_A^0] + E_H [n_A^1 + n_A^Z] - E_H [\tilde{n}_A^1 + n_A^0]. \quad (4.27)$$

Setzt man nun die vier Anteile (4.21), (4.23), (4.24) und (4.27) in Glg. (4.20) ein, erhält man das gesuchte Resultat

$$E_H[n + n^Z] = E_H[\tilde{n} + n^0] + \sum_A E_H [n_A^1 + n_A^Z] - E_H [\tilde{n}_A^1 + n_A^0].$$

Die Separation des Hartree-Funktional in die verschiedenen Terme beinhaltet noch einen entscheidenden Makel. Die Kompensationsladungen n_A^0 sollen zusammen mit der Elektrodendichte in ebenen Wellen entwickelt werden, um den nicht-lokalen Term des Hartree-Funktional im reziproken Raum auszuwerten. Auf der anderen Seite müssen sie innerhalb der Umgebungen U_A lokalisiert sein. Dies bedeutet aber, daß die Exponenten der Gauß-Funktionen, die die Kompensationsladungen darstellen, entsprechend groß sein müssen, mit der Konsequenz, daß zu ihrer Entwicklung in ebenen Wellen ein relativ hoher Cutoff nötig ist. Dies steht in klarem Widerspruch zur Annahme, daß der nicht-lokale Anteil des Hartree-Funktional mit einem niedrigen Cutoff beschrieben werden kann, und stellt somit den bisherigen Ansatz in Frage. Der Ausweg aus diesem Dilemma besteht in der Einführung eines weiteren Satzes von Kompensationsladungen

$$\tilde{n}_A^0 = \sum_{\ell m} Q_A^{\ell m} \tilde{g}^{\ell m}, \quad (4.28)$$

diesmal mit einem kleinen Exponenten in den Gauß-Funktionen $\tilde{g}^{\ell m}$, so daß gewährleistet ist, daß die Kompensationsladungen \tilde{n}_A^0 mit demselben niedrigen Ebene-Wellen-Cutoff beschrieben werden können wie die weiche Dichte \tilde{n} . Der nicht-lokale Anteil des Hartree-Funktional muß dementsprechend modifiziert werden:

$$\begin{aligned} E_H[\tilde{n} + n^0] &= E_H[\tilde{n} + \tilde{n}^0] \\ &\quad + \int V_H [n^0 - \tilde{n}^0] \tilde{n} \\ &\quad + E_H [n^0] - E_H [\tilde{n}^0] \end{aligned} \quad (4.29)$$

Der Term $E_H[\tilde{n} + \tilde{n}^0]$ erfüllt nun die Anforderungen für eine effiziente Berechnung im reziproken Raum. Die neu hinzukommenden Terme sind Drei- und Zweizentrenterme, können aber ebenso wie die Einzentrenterme analytisch ausgewertet werden. Das dazu nötige Vorgehen wird in Abschnitt 4.6 diskutiert.

4.5 Konstruktion der GAPW-Dichte

Die in den vorangehenden Abschnitten formulierten Ansätze und die daraus abgeleiteten Funktionale gelten ganz allgemein und machen keinen Gebrauch von der expliziten Form der Einzentrendichten. Es wurde auch noch keine Aussage darüber gemacht, ob und wie die Dichteanteile \tilde{n} , n^1 und \tilde{n}^1 mit den gewünschten Eigenschaften

$$\begin{aligned} n &= \tilde{n} - \tilde{n}^1 + n^1 \\ n(\mathbf{r}) &= \tilde{n}(\mathbf{r}) \quad \text{für } \mathbf{r} \in I \\ \tilde{n}(\mathbf{r}) &= \tilde{n}_A^1(\mathbf{r}) \quad \text{für } \mathbf{r} \in U_A \\ n(\mathbf{r}) &= n_A^1(\mathbf{r}) \quad \text{für } \mathbf{r} \in U_A \\ n_A^1(\mathbf{r}) &= \tilde{n}_A^1(\mathbf{r}) \quad \text{für } \mathbf{r} \in I \end{aligned} \quad (4.30)$$

erhalten werden können. In diesem Abschnitt soll daher nun gezeigt werden, wie man die Dichten \tilde{n} , n^1 und \tilde{n}^1 im Rahmen der GAPW-Methode konstruiert.

Zur Konstruktion der weichen Dichte \tilde{n} müssen die harten, stark oszillierenden Anteile der Dichte n eliminiert werden. Im Rahmen der Hybrid-Methode ist diese durch ihre Darstellung in den „Response“-Funktionen φ_μ definiert

$$n = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \varphi_\mu \varphi_\nu .$$

Das oszillatorische Verhalten der Elektronendichte ist daher durch das Verhalten der Basisfunktionen vorgegeben. Im Falle der „Response“-Basissätze sind die Basisfunktionen Atomorbitale und deren Ableitungen aus All-Elektronen- oder Pseudopotentialrechnungen. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Orbitale wegen des Verlaufs des Kern- bzw. Ionenrumpf-Potentials in der Nähe der Atomkerne immer stärker werdende Oszillationen aufweisen, daß es also die kernnahen Bereiche sind, die die harten Anteile der Basisfunktionen enthalten (siehe auch Abb. 4.2). Auf der Ebene der primitiven Gauß-Basisfunktionen hat dieser Sachverhalt seine Entsprechung darin, daß die Primitiven, je näher sie am Kern lokalisiert sind, immer steiler werden, und damit einen immer höheren Cutoff für die Entwicklung in ebenen Wellen benötigen³. Eine einfache, aber sehr effiziente Methode, die Basisfunktion zu glätten, ist es daher, die härtesten primitiven Gauß-Funktionen aus der Linearkombination

$$\varphi_\mu = \sum_m C_{m\mu} g_m ,$$

die die Basisfunktion beschreibt, zu eliminieren, indem man die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten $C_{m\mu}$ gleich null setzt. Die geglättete Basisfunktion $\tilde{\varphi}_\mu$ hat dann die

³siehe Abschnitt B.4 Anhang B

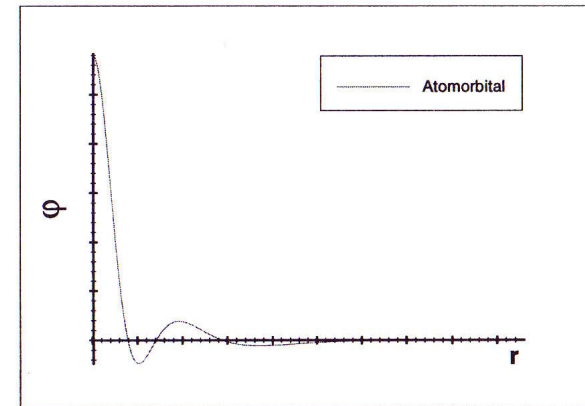


Abbildung 4.2: Ein typisches Atomorbital. Die Härte der Funktion nimmt mit abnehmendem Abstand zum Atomkern zu.

Form

$$\tilde{\varphi}_\mu = \sum_m \tilde{C}_{m\mu} g_m \quad (4.31)$$

mit

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{m\mu} &= 0 \quad \text{für } m = 1, \dots, k \\ \tilde{C}_{m\mu} &= C_{m\mu} \quad \text{für } m = k + 1, \dots, N_m . \end{aligned}$$

Die Änderung betrifft dann nur das Lokalisierungsgebiet der eliminierten Primitiven um den Atomkern (siehe Abb. 4.3)⁴. Wenn man nun eine Dichte definiert, die statt der harten Basisfunktionen φ_μ die weichen Versionen $\tilde{\varphi}_\mu$ verwendet

$$\tilde{n} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \tilde{\varphi}_\mu \tilde{\varphi}_\nu \quad (4.32)$$

kann diese Dichte entsprechend der ursprünglichen Absicht mit einem wesentlich niedrigeren Cutoff G_c in ebenen Wellen entwickelt werden

$$\tilde{n} = \frac{1}{\Omega} \sum_{G < G_c} \tilde{n}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} . \quad (4.33)$$

⁴Strenggenommen haben zwar alle Gaußfunktionen unabhängig von ihrem Exponenten ein unbeschränktes Lokalisierungsgebiet, in der Praxis kann aber wegen des exponentiellen Abfalls der Gaußfunktionen ein Lokalisierungsgebiet unter Vorgabe einer Toleranzgrenze für den Funktionswert definiert werden. Derart definierte Gebiete sind auch gemeint, wenn im Text die Atomumgebungen U_A im Sinne von Lokalisierungsregionen verwendet werden.

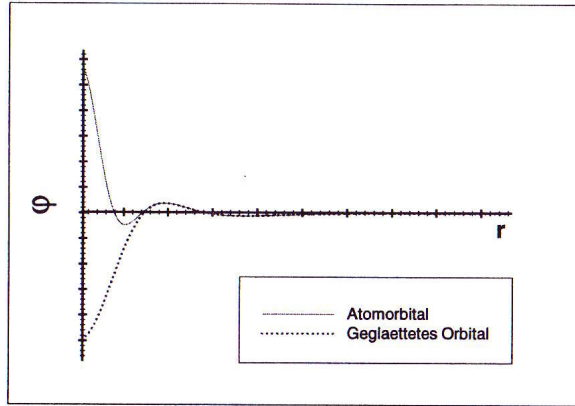


Abbildung 4.3: Original-Basisfunktion φ und geglättete Basisfunktion $\tilde{\varphi}$ im Vergleich.

Darüberhinaus ist unmittelbar klar, daß die weiche Dichte die Bedingung

$$n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) \quad \text{für } \mathbf{r} \in I$$

erfüllt, wenn man die Atomumgebungen U_A als die Gebiete definiert, in denen die Basisfunktionen $\tilde{\varphi}$ und φ am Atom A voneinander abweichen, und $I = \mathbb{R}^3 \setminus \bigcup_A U_A$. Aus der Bedingung (4.4) ergibt sich dann ein Kriterium für die Anzahl der Primitiven, die bei der Glättung der Basisfunktionen eliminiert werden können. Beginnend mit der Primitiven mit dem größten Exponenten, die am steilsten und am stärksten lokalisiert ist, können sukzessive die Primitiven mit kleineren Exponenten eliminiert werden, solange deren Lokalisierungsgebiet klein genug ist, um die Überlappung mit anderen Atomumgebungen vernachlässigen zu können.

Vergleicht man die Entwicklungen der Originaldichte und der weichen Dichte in den primitiven Basisfunktionen

$$n = \sum_{\mu\nu mn} C_{m\mu} P_{\mu\nu} C_{n\nu} g_m g_n \quad (4.34)$$

$$\tilde{n} = \sum_{\mu\nu mn} \tilde{C}_{m\mu} P_{\mu\nu} \tilde{C}_{n\nu} g_m g_n, \quad (4.35)$$

so zeigt sich, daß die Methode der Eliminierung von Primitiven dazu führt, daß die Koeffizientenmatrix $\tilde{C}_{m\mu} P_{\mu\nu} \tilde{C}_{n\nu}$ der weichen Dichte eine Submatrix der originalen Koeffizientenmatrix ist. Alle Matrixelemente, deren Zeile oder Spalte zu einer der eliminierten, harten Primitiven gehört, sind identisch null.

Nachdem nun die globale weiche Dichte \tilde{n} definiert ist, ergibt sich das Vorgehen zur Konstruktion der Einzentrendichten n^1 und \tilde{n}^1 direkt aus den Bedingungen (4.30), nach denen die Dichten n^1 und \tilde{n}^1 lokal den globalen Dichten n und \tilde{n} entsprechen müssen, und der Vorgabe, daß die Einzentrendichten an einem Atom nur mit Basisfunktionen gebildet werden, die dort zentriert sind. Das Vorgehen soll hier zunächst für die Einzentrendichte n^1 erläutert werden, und dann auf \tilde{n}^1 übertragen werden.

Um eine Dichte n_A^1 am Atom A zu erhalten, die in der Atomumgebung U_A der Gesamtdichte⁵

$$n = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \varphi_\mu \varphi_\nu$$

gleich

$$n_A^1(\mathbf{r}) \approx n(\mathbf{r}) \quad \text{für } \mathbf{r} \in U_A, \quad (4.36)$$

muß man die Basisfunktionen φ_μ in der Umgebung U_A durch Basisfunktionen am Atom A wiedergeben können. Wenn man Funktionen χ_μ mit den Basisfunktionen am Atom A bilden kann, so daß gilt

$$\chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \approx \varphi_\mu(\mathbf{r}) \quad \text{für } \mathbf{r} \in U_A, \quad (4.37)$$

dann kann man damit eine Einzentrendichte

$$n_A^1 = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \chi_\mu \chi_\nu \quad (4.38)$$

definieren, die Glg. (4.36) erfüllt. Das Problem ist damit auf die Ebene der Basisfunktionen verschoben worden. Für die Konstruktion der Funktionen χ_μ am Atom A lassen sich die Basisfunktionen φ_μ in zwei Gruppen teilen. Die erste Gruppe bilden die Basisfunktionen φ_α , die am Atom A selbst zentriert sind. Diese können exakt wiedergegeben werden, wenn man für die Konstruktion der Funktionen χ die Basisfunktionen φ_α selbst

$$\chi_\alpha = \varphi_\alpha$$

oder die Primitiven, die in φ_α enthalten sind

$$\chi_\alpha = \sum_a C_{a\alpha} g_a = \varphi_\alpha,$$

benutzt. Die zweite Gruppe bilden die Basisfunktionen φ_μ , die an anderen Atomen zentriert sind. Ihr Beitrag zur Dichte in der Umgebung U_A ist wesentlich geringer als derjenige der ersten Gruppe, da er nur aus den eher flachen, glatten Ausläufern der Basisfunktionen besteht. Diese glatten Anteile erfordern keine besonders variable Basis. Dennoch sind die

⁵Hier und im folgenden sollen Indices μ, ν, m und n für Funktionen an beliebigen Zentren stehen, wohingegen α, β, a und b Funktionen am Zentrum der Einzentren-Entwicklung bezeichnen

kontrahierten Basisfunktionen am Atom A eher schlecht geeignet, diese glatten Anteile wiederzugeben, da sie gerade in der Umgebung U_A ein oszillierendes Verhalten aufweisen. Dagegen weisen die unkontrahierten primitiven Gauß-Funktionen solch ein Verhalten nicht auf. Insbesondere die flachen Primitiven mit kleinen Exponenten sind sehr gut geeignet, diese Anteile zu beschreiben.

Die primitiven Gauß-Funktionen g_a der Basisfunktionen am Atom A sind also für die Einzentren-Entwicklung aller Basisfunktionen φ_μ die am besten geeigneten. Der Ansatz für die angenäherten Basisfunktionen χ_μ lautet daher

$$\chi_\mu = \sum_a C'_{a\mu} g_a . \quad (4.39)$$

Die Koeffizienten $C'_{a\mu}$ müssen nun so bestimmt werden, daß Glg. (4.37) möglichst gut erfüllt ist. Wie bereits diskutiert wurde, sind die Koeffizienten für die Einzentren-Näherung der Basisfunktionen am selben Atom identisch mit den Koeffizienten der Basisfunktionen

$$C'_{a\alpha} = C_{a\alpha} , \quad (4.40)$$

und es gilt

$$\chi_\alpha = \varphi_\alpha . \quad (4.41)$$

Die Koeffizienten $C'_{a\mu}$, die Basisfunktionen von anderen Zentren beschreiben, werden im Stile der PAW-Methode („Projector Augmented Wave“) von P. Blöchl durch Projektion der Basisfunktionen φ_μ auf die Primitiven g_a am Atom A bestimmt. Eine mögliche Realisierung der Projektion soll hier kurz dargestellt werden.

Man erzeugt zunächst eine Projektorbasis $\{p_a\}$ für jedes Atom A . Diese Basis dient dazu, Funktionen auf die Primitiven der atomaren Basis zu projizieren, so daß die Projektion auf die Atomumgebung U_A beschränkt bleibt. Es soll sich darum um eine Menge von Projektoren $\{p_a\}$ handeln, deren Lokalisierungsgebiet gerade die Atomumgebung U_A abdeckt, damit die Projektion der Basisfunktionen nur dort erfolgt. Das Ziel ist, wie bereits erwähnt, nicht die Basisfunktionen als Ganzes zu entwickeln, sondern nur den Ausschnitt, der in der Umgebung U_A liegt. Die Projektoren sollten den Funktionenraum, den die Primitiven der atomaren Basis in U_A aufspannen, möglichst vollständig beschreiben und müssen eine nicht-singuläre Überlappmatrix mit den Primitiven am Atom A haben. Projiziert man die Basisfunktionen mittels der Projektoren, erhält man dann

$$\langle p_b | \varphi_\mu \rangle = \sum_a C'_{a\mu} \langle p_b | g_a \rangle , \quad (4.42)$$

wobei man das gewünschte Resultat

$$\varphi_\mu(\mathbf{r}) \approx \sum_a C'_{a\mu} g_a(\mathbf{r}) \quad \text{für } \mathbf{r} \in U_A$$

eingesetzt hat. Die gesuchten Koeffizienten $C'_{a\mu}$ erhält man durch Invertierung von $\langle p | g \rangle$:

$$C'_{a\mu} = \sum_b \langle p | g \rangle_{ab}^{-1} \langle p_b | \varphi_\mu \rangle . \quad (4.43)$$

Zur Vereinfachung der Notation kann man noch neue Projektoren

$$\langle p'_a | = \sum_b \langle p | g \rangle_{ab}^{-1} \langle p_b | \quad (4.44)$$

definieren, so daß sich die Koeffizienten als Überlappintegral der neuen Projektoren mit den Basisfunktionen schreiben lassen

$$C'_{a\mu} = \langle p'_a | \varphi_\mu \rangle . \quad (4.45)$$

Ganz analog zur Gesamtelektronendichte

$$\begin{aligned} n &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \varphi_\mu \varphi_\nu \\ &= \sum_{mn} \sum_{\mu\nu} C_{m\mu} P_{\mu\nu} C_{n\nu} g_m g_n \end{aligned}$$

lassen sich nun die Einzentrendichten n_A^1 formulieren:

$$\begin{aligned} n_A^1 &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \chi_\mu \chi_\nu \\ &= \sum_{ab \in A} \sum_{\mu\nu} C'_{a\mu} P_{\mu\nu} C'_{b\nu} g_a g_b \end{aligned} \quad (4.46)$$

Die Einzentrendichten erfüllen nun näherungsweise die Bedingung

$$n_A^1(\mathbf{r}) \approx n(\mathbf{r}) \quad \text{für } \mathbf{r} \in U_A .$$

Die Qualität der gemachten Näherung ist aus den oben genannten Gründen sehr gut und der enthaltene Fehler wirkt sich, wie die in späteren Abschnitten dokumentierten Tests zeigen, kaum aus. Darüberhinaus ist diese Näherung teil der Definition des Energiefunktionals, so daß alle Ergebnisse konsistent mit ihr erhalten werden.

Entgegen der formellen Analogie der Gesamtdichte und der Einzentrendichten, gehen in die letzteren nicht alle Basisfunktionen und Dichtematrixelemente ein. Die Summe in (4.46) erstreckt sich nämlich nur formal über alle Paare μ, ν . Tatsächlich sind an der

Dichte n_A^1 nur diejenigen Basisfunktionen beteiligt, die mit den Projektoren am Atom A , das heißt mit der Atomumgebung U_A überlappen. Die Einzentrendichten sind also nicht nur in bezug auf ihre räumliche Ausdehnung, sondern auch in bezug auf die eingehende Information lokale Größen, mit der wichtigen Konsequenz, daß der Aufwand zu ihrer Berechnung unabhängig von der Systemgröße ist.

In gleicher Weise wie die Einzentrendichten n_A^1 kann man auch die weichen Einzentrendichten

$$\tilde{n}_A^1 = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \tilde{\chi}_\mu \tilde{\chi}_\nu \quad (4.47)$$

mit

$$\tilde{\chi}_\mu = \sum_a \tilde{C}'_{a\mu} g_a \quad (4.48)$$

konstruieren. Auch hier lassen sich die Einzentrenentwicklungen $\tilde{\chi}_\mu$ der Basisfunktionen $\tilde{\varphi}_\mu$ an einem Zentrum A in zwei Gruppen teilen: diejenigen von Basisfunktionen, die am selben Atom zentriert sind und die übrigen. Die erstgenannten sind wiederum exakt

$$\tilde{\chi}_\alpha = \tilde{\varphi}_\alpha \quad (\alpha \in A), \quad (4.49)$$

und die Koeffizienten sind identisch mit den Koeffizienten der Basisfunktionen

$$\tilde{C}'_{a\alpha} = \tilde{C}_{a\alpha}.$$

Die Einzentrenentwicklungen der Basisfunktionen anderer Atome könnten wiederum durch Projektion bestimmt werden. Dies ist jedoch gar nicht nötig. Da die harten und weichen Basisfunktionen außerhalb ihrer Atomumgebungen U_M übereinstimmen

$$\varphi_\mu(\mathbf{r}) = \tilde{\varphi}_\mu(\mathbf{r}) \quad \text{für } \mathbf{r} \notin U_M,$$

und die Atomumgebungen nicht überlappen, stimmen auch die Anteile der harten und weichen Basisfunktionen überein, die in die Atomumgebung des Atoms A hereinreichen, in der sie entwickelt werden

$$\varphi_\mu(\mathbf{r}) = \tilde{\varphi}_\mu(\mathbf{r}) \quad \text{für } \mathbf{r} \in U_A, A \neq M. \quad (4.50)$$

Dadurch stimmen auch die entsprechenden harten und weichen Einzentrenentwicklungen überein

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_\mu &= \chi_\mu \\ \tilde{C}'_{a\mu} &= C'_{a\mu} \quad \text{für } A \neq M. \end{aligned} \quad (4.51)$$

Die Koeffizienten $\tilde{C}'_{a\mu}$ müssen also nicht durch eine weitere Projektion bestimmt werden, sondern können von der Einzentrenentwicklung der harten Basisfunktionen übernommen werden.

Weiterhin folgt daraus, daß die harten und weichen Einzentrendichten

$$n_A^1 = \sum_{ab \in A} \sum_{\mu\nu} C'_{a\mu} P_{\mu\nu} C'_{b\nu} g_a g_b \quad (4.52)$$

$$\tilde{n}_A^1 = \sum_{ab \in A} \sum_{\mu\nu} \tilde{C}'_{a\mu} P_{\mu\nu} \tilde{C}'_{b\nu} g_a g_b \quad (4.53)$$

nur innerhalb ihrer Atomumgebung voneinander abweichen, so wie es in Bedingung (4.30) gefordert war.

Damit ist es nun gelungen, die in (4.5) postulierte GAPW-Darstellung der Gesamtdichte

$$n = \tilde{n} - \tilde{n}^1 + n^1$$

zu konstruieren. Es stehen nun mit der LCAO-Darstellung

$$n = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \varphi_\mu \varphi_\nu$$

und der GAPW-Darstellung

$$\begin{aligned} \tilde{n} - \tilde{n}^1 + n^1 &= \frac{1}{\Omega} \sum_{G < G_c} \tilde{n}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \\ &\quad - \sum_A \sum_{ab \in A} \sum_{\mu\nu} \tilde{C}'_{a\mu} P_{\mu\nu} \tilde{C}'_{b\nu} g_a g_b \\ &\quad + \sum_A \sum_{ab \in A} \sum_{\mu\nu} C'_{a\mu} P_{\mu\nu} C'_{b\nu} g_a g_b \end{aligned} \quad (4.54)$$

zwei äquivalente Darstellungen der Elektronendichte zur Verfügung, die es erlauben, die verschiedenen Beiträge zum Kohn-Sham-Funktional (3.23) aus Abschnitt 3.1 mit den Modifikationen der vorangehenden Abschnitte in der jeweils effizientesten Weise auszuwerten.

4.6 Das Energie-Funktional in der GAPW-Form

An dieser Stelle sollen nun die Modifikationen der GPW-Hybrid-Methode zusammengefaßt werden, die sich aus dem APW-Ansatz für die Auxiliärbasis (GAPW,,Gaussians

plus Augmented Plane Waves⁶) der Elektronendichte ergeben. Das neue, die Methode definierende Energiefunktional lautet⁶

$$\begin{aligned}
 E^{\text{tot}} &= E^{\text{ion-ion}}(\{\mathbf{R}_A\}) + E^{\text{el}}[\{\mathbf{R}_A\}, n] \\
 &= E_{\text{selbst}}^{\text{ion-ion}}(\{\mathbf{R}_A\}) + E_{\text{Überlapp}}^{\text{ion-ion}}(\{\mathbf{R}_A\}) \\
 &\quad + E_T[n] + E_{V_{\text{PP}}}[n] \\
 &\quad + E_H[\tilde{n} + \tilde{n}^0] \\
 &\quad - E_H[\tilde{n}^0] + E_H[n^0] + \int V_H[n^0 - \tilde{n}^0] \tilde{n} \\
 &\quad + \sum_A \{ E_H[n_A^1 + n_A^Z] - E_H[\tilde{n}_A^1 + n_A^0] \} \\
 &\quad + E_{\text{XC}}[\tilde{n}] \\
 &\quad + \sum_A \{ E_{\text{XC}}[n_A^1] - E_{\text{XC}}[\tilde{n}_A^1] \}
 \end{aligned} \tag{4.55}$$

Die Terme sind im Einzelnen:

Die Selbstwechselwirkung der Gaußschen Ladungsverteilung der Ionenrümpfe:

$$E_{\text{selbst}}^{\text{ion-ion}}(\{\mathbf{R}_A\}) = - \sum_A \frac{1}{\sqrt{2\pi}} Z_A^2 \alpha_A^{\text{PP}}, \tag{4.56}$$

mit der effektiven Ionenrumpfladung Z_A und dem Exponenten α_A^{PP} der Gauß-Funktion, die die Ladungsverteilung beschreibt.

Die Überlappwechselwirkung der Ionenrumpfladung:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Überlapp}}^{\text{ion-ion}}(\{\mathbf{R}_A\}) \\
 = \sum_{A < A'} \sum_i \frac{Z_A Z_{A'}}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_{A'} - i\mathbf{l}|} \left(1 - \text{erf} \left(\frac{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_{A'} - i\mathbf{l}|}{\sqrt{(\alpha_A^{\text{PP}})^{-2} + (\alpha_{A'}^{\text{PP}})^{-2}}} \right) \right), \tag{4.57}
 \end{aligned}$$

wobei \mathbf{l} wieder die Einheitsvektoren der periodischen Einheitszelle sind.

⁶Zur Aufteilung der Beiträge zur Ionenrumpfwchselwirkung gemäß der Ewald-Methode siehe Kapitel 1 Abschnitt 1.2.5.

Die kinetische Energie:

$$E_T[n] = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \varphi_\mu^P(\mathbf{r}) | -\frac{\Delta}{2} | \varphi_\nu^P(\mathbf{r}) \rangle. \tag{4.58}$$

Die Pseudopotentialenergie:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{PP}}[n] &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \varphi_\mu^P(\mathbf{r}) | V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) | \varphi_\nu^P(\mathbf{r}) \rangle \\
 &\quad + \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \varphi_\mu^P(\mathbf{r}) | V_{\text{nl}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \varphi_\nu^P(\mathbf{r}') \rangle.
 \end{aligned} \tag{4.59}$$

Die bis hierher genannten Anteile haben sich im Vergleich zum ursprünglichen GPW-Hybrid-Ansatz nicht geändert.

Der nicht-lokale Anteil der Coulombenergie:

$$E_H[\tilde{n} + \tilde{n}^0] = 4\pi\Omega \sum_{|\mathbf{G}| < G_c} \frac{(\tilde{n} + \tilde{n}^0)^*(\mathbf{G})(\tilde{n} + \tilde{n}^0)(\mathbf{G})}{G^2}. \tag{4.60}$$

In diesem Anteil erscheint nun die weiche Dichte statt der Gesamtdichte. Der daraus resultierende Gewinn an Effizienz bei der Berechnung der Ebene-Wellen-Darstellung der Dichte und bei der Integration der Matrixelemente und Kräfte überwiegt bei weitem den Zusatzaufwand durch die neu hinzukommenden Terme.

Der Dreizentrenanteil der Coulombenergie:

$$\int V_H[n^0 - \tilde{n}^0] \tilde{n} = \sum_A \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{(n_A^0 - \tilde{n}_A^0)(\mathbf{r}) \tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \tag{4.61}$$

Da die Ladungsdichten n_A^0 und \tilde{n}_A^0 dieselben Multipolmomente haben, ist das Potential der Differenz beider Ladungen strikt lokalisiert. Die auftretenden Dreizentrenintegrale betreffen daher nur die Basisfunktionen in unmittelbarer Umgebung des Atoms A . Das Vorgehen bei der analytischen Integration entspricht demjenigen bei der Integration des Fehlerfunktionsanteils des lokalen Pseudopotentials.⁷

Der Zweizentrenanteil der Coulombenergie:

$$E_H[n^0] - E_H[\tilde{n}^0] = \sum_{A, A'} \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n_A^0(\mathbf{r}) n_{A'}^0(\mathbf{r}') - \tilde{n}_A^0(\mathbf{r}) \tilde{n}_{A'}^0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \tag{4.62}$$

⁷siehe Abschnitt 3.3 in Kapitel 3

Auch dieser Anteil beschreibt eine sehr gut lokalisierte Wechselwirkung. Der Grund dafür ist wie bei den Dreizentrentermen die kurze Reichweite des Potentials $V_H[n_A^0 - \tilde{n}_A^0]$, wie man nach der Umformulierung $E_H[n^0] - E_H[\tilde{n}^0] = \sum_{A,A'} \frac{1}{2} \int V_H[n_A^0 - \tilde{n}_A^0](n_{A'}^0 + \tilde{n}_{A'}^0)$ erkennen kann. Die auftretenden Zweizentren-Coulomb-Integrale bilden einen Spezialfall. Es kann nämlich für alle harten und weichen Kompensationsladungsdichten jeweils ein einziger Exponent, unabhängig vom Atom, gewählt werden. Dies vereinfacht die Rekursionsalgorithmen für die analytische Integration erheblich und bewirkt, zusammen mit der begrenzten Reichweite der Wechselwirkung, daß dieser Anteil nur wenig zum Rechenaufwand beiträgt.

Die Einzentrenanteile der Coulombenergie:

$$\sum_A E_H[n_A^1 + n_A^Z] = \sum_A \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{(n_A^1 + n_A^Z)(\mathbf{r})(n_A^1 + n_A^Z)(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4.63)$$

und

$$\sum_A E_H[\tilde{n}_A^1 + n_A^0] = \sum_A \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{(\tilde{n}_A^1 + n_A^0)(\mathbf{r})(\tilde{n}_A^1 + n_A^0)(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (4.64)$$

In den Coulombintegralen für diese Anteile treten zwar Quadruple von Basisfunktionen auf, so daß der Rechenaufwand wie M^4 mit der Anzahl M der primitiven Basisfunktionen am jeweiligen Atom skaliert. Jedoch handelt es sich um reine Einzentrenintegrale, deren Anzahl pro Atom konstant ist, und deren Gesamtzahl daher linear mit der Größe des Systems wächst. Darüberhinaus sind die Integrale über die Primitiven Funktionen unabhängig von der atomaren Konfiguration, so daß sie im voraus berechnet werden können. Während der SCF-Prozedur müssen dann nur noch die Kontraktionen mit den Koeffizienten der projizierten Basisfunktionen χ_μ und $\tilde{\chi}_\mu$ ausgeführt werden.

Der globale Anteil der Austausch-Korrelations-Energie:

$$E_{XC}[\tilde{n}] = \sum_{\mathbf{R} \in \Omega_{\text{FFT}}} \varepsilon_{XC}(\tilde{n})(\mathbf{R}) \tilde{n}(\mathbf{R}), \quad (4.65)$$

mit dem Ortsraum-FFT-Gitter Ω_{FFT} . Dieser Anteil entspricht wieder dem globalen Austausch-Korrelations-Term im ursprünglichen Energiefunktional, nun mit der Dichte \tilde{n} statt n .

Und schließlich die Einzentrenanteile der Austausch-Korrelations-Energie:

$$\sum_A E_{XC}[n_A^1] = \sum_A \int d\mathbf{r} \varepsilon_{XC}(n_A^1)(\mathbf{r}) n_A^1(\mathbf{r}) \quad (4.66)$$

und

$$\sum_A E_{XC}[\tilde{n}_A^1] = \sum_A \int d\mathbf{r} \varepsilon_{XC}(\tilde{n}_A^1)(\mathbf{r}) \tilde{n}_A^1(\mathbf{r}). \quad (4.67)$$

Die Berechnung dieser Terme ist analog zu einer nicht-spärlichen Rechnung isolierter Atome. Zur ihrer Integration gibt es sowohl analytische [91] als auch numerische Verfahren. Wegen des günstigeren Verhältnisses von Genauigkeit zu Rechenaufwand wurde für die Implementierung eine numerische Integration auf spärlichen, atomzentrierten Gittern [92–94] gewählt.

4.7 Matrixelemente in der GAPW-Formulierung

Durch die mit der APW-Auxiliarbasis für die Elektronendichte eingeführten Dichten n^1 , \tilde{n}^1 , n^0 und \tilde{n}^0 ist die Kopplung der Basisfunktionen und die Abhängigkeit der Energie von den Dichtematrixelementen wesentlich komplexer und undurchsichtiger geworden. Implizite Abhängigkeiten durch die Projektion der Basisfunktionen für die Einzentrendichten sind hinzugekommen. Aus diesem Grund werden in diesem Abschnitt die Matrixelemente der Kohn-Sham-Matrix entwickelt und dargestellt. Die Matrixelemente können aus dem Energiefunktional durch die Beziehung

$$(\mathcal{H}_{KS})_{\mu\nu} = \frac{d}{dP_{\mu\nu}} E^{el} \quad (4.68)$$

abgeleitet werden. Im Fall der Anteile an der Gesamtenergie, die nur implizit über eine der Dichten von der Dichtematrix abhängen, muß eine Funktionalableitung vorgenommen werden

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dP_{\mu\nu}} E[n, \nabla_i n, \dots] \\ &= \int d\mathbf{r} \frac{\delta E[n, \nabla_i n, \dots]}{\delta n(\mathbf{r})} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial P_{\mu\nu}} \\ &= \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{\partial E[n, \nabla_i n, \dots]}{\partial n(\mathbf{r})} - \sum_i \nabla_i \frac{\partial E[n, \nabla_i n, \dots]}{\partial \nabla_i n(\mathbf{r})} + \dots \right\} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial P_{\mu\nu}}. \end{aligned} \quad (4.69)$$

Die Abhängigkeit der verschiedenen Dichten von der Dichtematrix ist meist trivial

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial P_{\mu\nu}} &= \varphi_\mu(\mathbf{r}) \varphi_\nu(\mathbf{r}) \\ \frac{\partial \tilde{n}(\mathbf{r})}{\partial P_{\mu\nu}} &= \tilde{\varphi}_\mu(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}_\nu(\mathbf{r}) \\ \frac{\partial n_A^1(\mathbf{r})}{\partial P_{\mu\nu}} &= \chi_\mu(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) \\ \frac{\partial \tilde{n}_A^1(\mathbf{r})}{\partial P_{\mu\nu}} &= \tilde{\chi}_\mu(\mathbf{r}) \tilde{\chi}_\nu(\mathbf{r}) \\ \frac{\partial n_A^0(\mathbf{r})}{\partial P_{\mu\nu}} &= \sum_{\ell m} g_A^{\ell m}(\mathbf{r}) q^{\ell m} [\chi_\mu \chi_\nu - \tilde{\chi}_\mu \tilde{\chi}_\nu] \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \tilde{n}_A^0(\mathbf{r})}{\partial P_{\mu\nu}} = \sum_{\ell m} \tilde{g}_A^{\ell m}(\mathbf{r}) q^{\ell m} [\chi_\mu \chi_\nu - \tilde{\chi}_\mu \tilde{\chi}_\nu] . \quad (4.70)$$

Dabei bezeichnet $q^{\ell m}$ die elektrischen Multipolmomente, und χ_μ bzw. $\tilde{\chi}_\mu$ wie in Gln. (4.39) und (4.48) die Einzentrenentwicklung der Basisfunktionen φ_μ bzw. $\tilde{\varphi}_\mu$ am Atom A. Die letzten beiden Gleichungen folgen aus Glg. (4.15).

Die Funktionalableitungen der Beiträge zur Coulomb-Energie nach den verschiedenen Dichten sind

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} E_H[\tilde{n} + \tilde{n}^0] &= \frac{\delta}{\delta \tilde{n}_A^0(\mathbf{r})} E_H[\tilde{n} + \tilde{n}^0] = V_H[\tilde{n} + \tilde{n}^0](\mathbf{r}) \\ \frac{\delta}{\delta n_A^0(\mathbf{r})} E_H[n^0] &= V_H[n^0](\mathbf{r}) \\ \frac{\delta}{\delta \tilde{n}_A^0(\mathbf{r})} E_H[\tilde{n}^0] &= V_H[\tilde{n}^0](\mathbf{r}) \\ \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} \left(\int V_H[n^0 - \tilde{n}^0] \tilde{n} \right) &= V_H[n^0 - \tilde{n}^0](\mathbf{r}) \\ \frac{\delta}{\delta n_A^0(\mathbf{r})} \left(\int V_H[n^0 - \tilde{n}^0] \tilde{n} \right) &= -\frac{\delta}{\delta \tilde{n}_A^0(\mathbf{r})} \left(\int V_H[n^0 - \tilde{n}^0] \tilde{n} \right) = V_H[\tilde{n}](\mathbf{r}) \\ \frac{\delta}{\delta n_A^1(\mathbf{r})} E_H[n_A^1 + n_A^Z] &= V_H[n_A^1 + n_A^Z](\mathbf{r}) \\ \frac{\delta}{\delta \tilde{n}_A^1(\mathbf{r})} E_H[\tilde{n}_A^1 + n_A^0] &= \frac{\delta}{\delta n_A^0(\mathbf{r})} E_H[\tilde{n}_A^1 + n_A^0] \\ &= V_H[\tilde{n}_A^1 + n_A^0](\mathbf{r}) . \end{aligned} \quad (4.71)$$

Die entsprechenden Ableitungen für die Terme der Austausch-Korrelationsenergie sind

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} E_{XC}[\tilde{n}] &= V_{XC}[\tilde{n}](\mathbf{r}) \\ \frac{\delta}{\delta n_A^1(\mathbf{r})} E_{XC}[n_A^1] &= V_{XC}[n_A^1](\mathbf{r}) \\ \frac{\delta}{\delta \tilde{n}_A^1(\mathbf{r})} E_{XC}[\tilde{n}_A^1] &= V_{XC}[\tilde{n}_A^1](\mathbf{r}) , \end{aligned} \quad (4.72)$$

mit

$$V_{XC}[n](\mathbf{r}) = \frac{\partial F_{XC}}{\partial n(\mathbf{r})} - \sum_{i=1}^3 \nabla_i \left(\frac{\partial F_{XC}}{\partial |\nabla n(\mathbf{r})|} \frac{\nabla_i n(\mathbf{r})}{|\nabla n(\mathbf{r})|} \right) , \quad (4.73)$$

wenn man von einem gradientenkorrigierten Funktional der üblichen Form

$$E_{XC}[n] = \int d\mathbf{r} F_{XC}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) \quad (4.74)$$

ausgeht.

Stellt man alle Beiträge zusammen, erhält man die explizite Form der Kohn-Sham-Matrix, wie sie sich im Rahmen des Hybrid-Ansatzes in der GAPW-Form ergibt:

$$\begin{aligned} (\mathcal{H}_{KS})_{\mu\nu} &= \langle \varphi_\mu^P | -\frac{\Delta}{2} | \varphi_\nu^P \rangle \\ &+ \langle \varphi_\mu^P(\mathbf{r}) | V_{loc}^{PP}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + V_{nl}^{PP}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \varphi_\nu^P(\mathbf{r}') \rangle \\ &+ \langle \tilde{\varphi}_\mu^P | V_H[\tilde{n} + \tilde{n}^0] + V_{XC}[\tilde{n}] | \tilde{\varphi}_\nu^P \rangle_{\Omega_{FFT}} \\ &+ \langle \tilde{\varphi}_\mu^P | V_H[n^0 - \tilde{n}^0] | \tilde{\varphi}_\nu^P \rangle \\ &+ \sum_{A\ell m} q^{\ell m} [\chi_\mu \chi_\nu - \tilde{\chi}_\mu \tilde{\chi}_\nu] \\ &\times \left\{ \int_{\Omega_{FFT}} V_H[\tilde{n} + \tilde{n}^0] \tilde{g}_A^{\ell m} + \int V_H[\tilde{n}] (g_A^{\ell m} - \tilde{g}_A^{\ell m}) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{A'} \int V_H[n_{A'}^0] g_A^{\ell m} - \sum_{A'} \int V_H[\tilde{n}_{A'}^0] \tilde{g}_A^{\ell m} \right. \\ &\quad \left. + \int V_H[\tilde{n}_A^1 + n_A^0] g_A^{\ell m} \right\} \\ &+ \sum_A \langle \chi_\mu | V_H[n_A^1 + n_A^Z] | \chi_\nu \rangle \\ &+ \sum_A \langle \tilde{\chi}_\mu | V_H[\tilde{n}_A^1 + n_A^0] | \tilde{\chi}_\nu \rangle \\ &+ \sum_A \langle \chi_\mu | V_{XC}[n_A^1] | \chi_\nu \rangle_{\Omega_A} \\ &+ \sum_A \langle \tilde{\chi}_\mu | V_{XC}[\tilde{n}_A^1] | \tilde{\chi}_\nu \rangle_{\Omega_A} \end{aligned} \quad (4.75)$$

Dabei bedeutet „ Ω_{FFT} “, daß die entsprechenden Integrale auf dem FFT-Gitter ausgewertet werden, und „ Ω_A “, daß die Integration auf einem sphärischen, atomzentrierten Gitter ausgeführt wird. Alle anderen Integrationen werden analytisch durchgeführt, entsprechend der Beschreibungen im vorangehenden Abschnitt.

4.8 Interatomare Kräfte in der GAPW-Form

Neben der Berechnung der Matrixelemente hat sich durch die Einführung der GAPW-Modifikation vor allem die Berechnung der interatomaren Kräfte verkompliziert. Im ursprünglichen GPW-Hybrid-Ansatz traten die atomaren Positionen im Energiefunktional nur explizit oder implizit in den Basisfunktionen auf. Dagegen enthält das modifizierte Energiefunktional zusätzlich die Abhängigkeit der Kompensationsladungen von den Atompositionen über die enthaltenen Gauß-Funktionen, und die implizite Positionsabhängigkeit der Einzentrendichten und Kompensationsladungen in den Überlappintegralen zwischen Projektoren und Basisfunktionen.

Die Beiträge zum Gesamtgradienten der Energie, die durch die GAPW-Modifikation nicht berührt werden, sind die Gradienten der Ionenrumpfwechselwirkung, der kinetischen Energie und der Pseudopotentialenergie:

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d\mathbf{R}_A} E_{\text{Überlapp}}^{\text{ion-ion}} \\ &= \sum_{B \neq A} \sum_i Z_A Z_B \frac{\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B - i\mathbf{l}}{(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B - i\mathbf{l})^2} \\ & \times \left\{ \frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B - i\mathbf{l}|} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B - i\mathbf{l}|}{\sqrt{(\alpha_A^{\text{PP}})^{-2} + (\alpha_B^{\text{PP}})^{-2}}} \right) \right) \right. \\ & \left. + \frac{2}{\sqrt{\pi} \sqrt{(\alpha_A^{\text{PP}})^{-2} + (\alpha_B^{\text{PP}})^{-2}}} \exp \left(-\frac{(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B - i\mathbf{l})^2}{(\alpha_A^{\text{PP}})^{-2} + (\alpha_B^{\text{PP}})^{-2}} \right) \right\} \end{aligned} \quad (4.76)$$

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d\mathbf{R}_A} E_T \\ &= 2 \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \varphi_\mu^P(\mathbf{r}) | -\frac{\Delta}{2} | \nabla_{\mathbf{R}_A} \varphi_\nu^P(\mathbf{r}) \rangle \end{aligned} \quad (4.77)$$

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d\mathbf{R}_A} E_{\text{PP}} \\ &= 2 \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \varphi_\mu^P(\mathbf{r}) | V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{R}_A} \varphi_\nu^P(\mathbf{r}) \rangle \\ & + 2 \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \varphi_\mu^P(\mathbf{r}) | V_{\text{nl}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \nabla_{\mathbf{R}_A} \varphi_\nu^P(\mathbf{r}') \rangle \\ & + 2 \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \varphi_\mu^P(\mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{R}_A} V_{\text{loc}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}) | \varphi_\nu^P(\mathbf{r}) \rangle \\ & + 2 \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \varphi_\mu^P(\mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{R}_A} V_{\text{nl}}^{\text{PP}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \varphi_\nu^P(\mathbf{r}') \rangle \end{aligned} \quad (4.78)$$

Im Gegensatz zu den obigen Gradienten müssen bei der Berechnung der dichteabhängigen interatomaren Kräfte die impliziten Positionsabhängigkeiten, die in den verschiedenen Dichten enthalten sind, mitberücksichtigt werden. Analog zum Vorgehen bei der Berechnung der Matrixelemente erhält man diese impliziten Abhängigkeiten der Energie durch Funktionalableitung nach den beteiligten Dichten. Der Ausdruck für die Kraft auf ein Atom A lautet dann

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_A &= -\frac{d}{d\mathbf{R}_A} E^{\text{tot}}[\{\mathbf{R}_B\}, n] \\ &= -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_A} E^{\text{tot}}(\{\mathbf{R}_B\}) \\ & \quad - \sum_{n \in \{n, \bar{n}, n^1, \bar{n}^1, n^0, \bar{n}^0\}} \int d\mathbf{r} \frac{\delta E[n, \nabla n, \dots]}{\delta n(\mathbf{r})} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_A} . \end{aligned} \quad (4.79)$$

Die Funktionalableitungen der Energie nach den Dichten wurden bereits im letzten Abschnitt diskutiert. Es müssen nun noch die Ableitungen der Dichten nach den Atompositionen ermittelt werden. Der dabei am häufigsten auftretende Term ist die Ableitung der Projektion χ_μ der Basisfunktion φ_μ auf die Basis am Atom B

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\mathbf{R}_A} \chi_\mu(\mathbf{r}) &= \frac{d}{d\mathbf{R}_A} \sum_b C'_{b\mu} g_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \\ &= \sum_b \left(\frac{d}{d\mathbf{R}_A} C'_{b\mu} \right) g_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \\ & \quad + \sum_b C'_{b\mu} \nabla_{\mathbf{R}_A} g_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) . \end{aligned} \quad (4.80)$$

Die Koeffizienten $C'_{b\mu}$ waren gegeben durch die Überlappintegrale der Projektoren p_b am Atom B mit den Basisfunktionen φ_μ am Atom M

$$C'_{b\mu} = \langle p_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) | \varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_M) \rangle .$$

Damit folgt für die Ableitung der Koeffizienten

$$\frac{d}{d\mathbf{R}_A} C'_{b\mu} = (\delta_{AB} - \delta_{AM}) \langle p_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) | \nabla_{\mathbf{r}} | \varphi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_M) \rangle , \quad (4.81)$$

und für die Ableitung der projizierten Basisfunktionen

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\mathbf{R}_A} \chi_\mu(\mathbf{r}) &= (\delta_{AB} - \delta_{AM}) \sum_b \langle p_b | \nabla_{\mathbf{r}} | \varphi_\mu \rangle g_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \\ &\quad - \delta_{AB} \sum_b C'_{b\mu} \nabla_{\mathbf{r}} g_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) . \end{aligned} \quad (4.82)$$

Gleiches gilt für die weichen Funktionen $\tilde{\chi}_\mu$, wobei man φ durch $\tilde{\varphi}$ und C' durch \tilde{C}' ersetzen muß.

Nach dieser Vorarbeit kann man die Ableitungen der Dichten nach den Atompositionen angeben:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\mathbf{R}_A} n(\mathbf{r}) &= 2 \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \varphi_\mu(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{R}_A} \varphi_\nu(\mathbf{r}) \\ \frac{d}{d\mathbf{R}_A} \tilde{n}(\mathbf{r}) &= 2 \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \tilde{\varphi}_\mu(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{R}_A} \tilde{\varphi}_\nu(\mathbf{r}) \\ \frac{d}{d\mathbf{R}_A} n_B^1(\mathbf{r}) &= 2 \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \chi_\mu(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{R}_A} \chi_\nu(\mathbf{r}) \\ \frac{d}{d\mathbf{R}_A} \tilde{n}_B^1(\mathbf{r}) &= 2 \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \tilde{\chi}_\mu(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{R}_A} \tilde{\chi}_\nu(\mathbf{r}) \\ \frac{d}{d\mathbf{R}_A} n_B^0(\mathbf{r}) &= \sum_{\ell m} Q_B^{\ell m} \nabla_{\mathbf{R}_A} g_B^{\ell m}(\mathbf{r}) \\ &\quad + 2 g_B^{\ell m}(\mathbf{r}) \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} q^{\ell m} [\chi_\mu \nabla_{\mathbf{R}_A} \chi_\nu - \tilde{\chi}_\mu \nabla_{\mathbf{R}_A} \tilde{\chi}_\nu] \\ \frac{d}{d\mathbf{R}_A} \tilde{n}_B^0(\mathbf{r}) &= \sum_{\ell m} Q_B^{\ell m} \nabla_{\mathbf{R}_A} \tilde{g}_B^{\ell m}(\mathbf{r}) \\ &\quad + 2 \tilde{g}_B^{\ell m}(\mathbf{r}) \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} q^{\ell m} [\chi_\mu \nabla_{\mathbf{R}_A} \chi_\nu - \tilde{\chi}_\mu \nabla_{\mathbf{R}_A} \tilde{\chi}_\nu] \end{aligned} \quad (4.83)$$

Auch hier gilt wieder, daß die Summen über μ, ν im Falle der Einzentrendichten und Kompensationsladungen nur formal über alle Paare von Basisfunktionen gehen. Tatsächlich

erstrecken sich die Summen für jedes Atom nur über den Wechselwirkungsbereich seiner Projektoren.

Durch Zusammenfassen der Funktionalableitungen der Energie nach den Dichten und der Dichteableitungen nach den atomaren Koordinaten erhält man schließlich den Ausdruck für den Gesamtgradienten der dichteabhängigen Terme im Energiefunktional:

$$\begin{aligned} &\frac{d}{d\mathbf{R}_A} (E_H[\{\mathbf{R}_B\}, n] + E_{XC}[\{\mathbf{R}_B\}, n]) \\ &= 2 \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \tilde{\varphi}_\mu^P | V_H[\tilde{n} + \tilde{n}^0] + V_{XC}[\tilde{n}] | \nabla_{\mathbf{R}_A} \tilde{\varphi}_\nu^P \rangle_{\Omega_{\text{FFT}}} \\ &\quad + 2 \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \langle \tilde{\varphi}_\mu^P | V_H[n^0 - \tilde{n}^0] | \nabla_{\mathbf{R}_A} \tilde{\varphi}_\nu^P \rangle \\ &\quad + 2 \sum_B \sum_{\mu\nu bc} C'_{b\mu} P_{\mu\nu} (\nabla_{\mathbf{R}_A} C'_{c\nu}) \\ &\quad \quad \times \left\{ \langle g_b | V_H[n_A^1 + n_A^2] | g_c \rangle + \langle g_b | V_{XC}[n_A^1] | g_c \rangle_{\Omega_A} \right\} \\ &\quad - 2 \sum_B \sum_{\mu\nu bc} \tilde{C}'_{b\mu} P_{\mu\nu} (\nabla_{\mathbf{R}_A} \tilde{C}'_{c\nu}) \\ &\quad \quad \times \left\{ \langle g_b | V_H[\tilde{n}_A^1 + n_A^0] | g_c \rangle + \langle g_b | V_{XC}[\tilde{n}_A^1] | g_c \rangle_{\Omega_A} \right\} \\ &\quad + \sum_{A\ell m} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} q^{\ell m} [\chi_\mu \chi_\nu - \tilde{\chi}_\mu \tilde{\chi}_\nu] \\ &\quad \quad \times \left\{ \int_{\Omega_{\text{FFT}}} V_H[\tilde{n} + \tilde{n}^0] \nabla_{\mathbf{R}_A} \tilde{g}_A^{\ell m} + \int V_H[\tilde{n}] (\nabla_{\mathbf{R}_A} g_A^{\ell m} - \nabla_{\mathbf{R}_A} \tilde{g}_A^{\ell m}) \right. \\ &\quad \quad \left. + \sum_{A'} \int V_H[n_{A'}^0] \nabla_{\mathbf{R}_A} g_A^{\ell m} - \sum_{A'} \int V_H[\tilde{n}_{A'}^0] \nabla_{\mathbf{R}_A} \tilde{g}_A^{\ell m} \right\} \\ &\quad + 2 \sum_{A\ell m} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} q^{\ell m} [\chi_\mu \nabla_{\mathbf{R}_A} \chi_\nu - \tilde{\chi}_\mu \nabla_{\mathbf{R}_A} \tilde{\chi}_\nu] \\ &\quad \quad \times \left\{ \int_{\Omega_{\text{FFT}}} V_H[\tilde{n} + \tilde{n}^0] \tilde{g}_A^{\ell m} + \int V_H[\tilde{n}] (g_A^{\ell m} - \tilde{g}_A^{\ell m}) \right. \\ &\quad \quad \left. + \sum_{A'} \int V_H[n_{A'}^0] g_A^{\ell m} - \sum_{A'} \int V_H[\tilde{n}_{A'}^0] \tilde{g}_A^{\ell m} \right. \\ &\quad \quad \left. + \int V_H[\tilde{n}_A^1 + n_A^0] g_A^{\ell m} \right\} \end{aligned} \quad (4.84)$$

Alle enthaltenen Integrale und Matrixelemente, mit Ausnahme derer, die durch Ω_{FFT} oder Ω_A gekennzeichnet sind, werden analytisch ausgewertet. Wie zuvor werden die Einzentrenterme der Austausch-Korrelations-Energie numerisch, und diejenigen Terme, die die globalen Potentiale $V_H[\tilde{n} + \tilde{n}^0]$ und $V_{\text{XC}}[\tilde{n}]$ enthalten, mit der Ortsraum-Fourier-Integrationstechnik berechnet.

4.9 Mehrgitterverfahren für die Fourier-Integration und die Ebene-Wellen-Entwicklung der Elektronendichte

Die beiden aufwendigsten Prozeduren in bezug auf die Rechenzeit sind die Entwicklung der Elektronendichte in ebenen Wellen und die Integration der Matrixelemente des Kohn-Sham-Potentials. Beide Prozeduren beinhalten im wesentlichen Operationen auf dem Fourier-Ortsraum-Gitter⁸. Die Notwendigkeit, diese Prozedur möglichst effizient zu machen, führte zur GAPW-Modifikation der Hybrid-Methode, durch die ein wesentlich verringertem Ebene-Wellen-Cutoff für die Dichte erreicht wird. Ein weiterer Schritt in Richtung auf die Steigerung der Effizienz der Fourier-Gitter-Operationen ist die hier vorgestellte Mehrgittermethode.

Der Aufwand aller Operationen auf dem Fourier-Gitter ist bestimmt durch die Anzahl der Gitterpunkte. Da die FFT eine Eins-zu-Eins-Abbildung ist, ist die Anzahl der Punkte im Ortsraum-Gitter und im reziproken Gitter identisch. Sie entspricht der Anzahl der ebenen Wellen. Die Maßzahl hierfür ist der Ebene-Wellen-Cutoff. Er bestimmt die Ausdehnung des reziproken Gitters bzw. die Dichte der Gitterpunkte im Ortsraumgitter. Der Cutoff wird so festgelegt, daß die Elektronendichte und das Kohn-Sham-Potential mit hinreichender Genauigkeit beschrieben werden können. Da sich der Cutoff des Potentials, gemäß der Diskussion in Abschnitt 3.1, nach dem Cutoff der Dichte richtet, sind es letztendlich die Exponenten der Gauß-Funktionen in der Basis, die für den Cutoff ausschlaggebend sind⁹. Die Dichte wird als Linearkombination der Produkte der primitiven Gaußfunktionen

$$n(\mathbf{R}) = \sum_{mn} \mathcal{P}_{mn} g_{mn}(\mathbf{R})$$

$$g_{mn}(\mathbf{R}) = g_m(\mathbf{R}) g_n(\mathbf{R}) .$$

⁸siehe Abschnitt 3.4.2 in Kapitel 3

⁹Es wurde in früheren Abschnitten bereits mehrmals angesprochen, daß jede primitive Gauß-Funktion einen charakteristischen Ebene-Wellen-Cutoff hat, der nötig ist, um sie hinreichend genau in ebenen Wellen entwickeln zu können. Eine ausführliche Diskussion dieses Sachverhalts findet sich im Anhang in Abschnitt B.4.

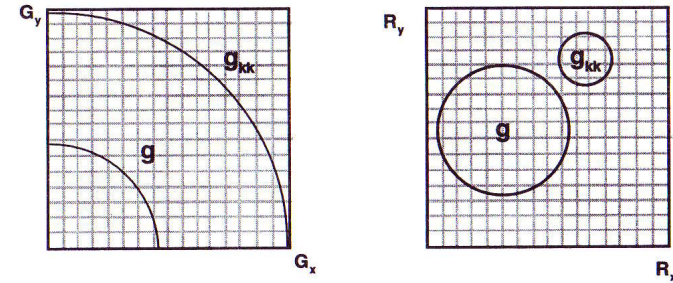


Abbildung 4.4: Der Gesamt-Cutoff richtet sich nach der Produkt-Gauß-Funktion g_{kk} mit dem höchsten Cutoff. Das reziproke Gitter muß so groß sein, daß diese Funktion darauf dargestellt werden kann. Eine Funktion g mit kleinerem Exponenten entspricht einem niedrigeren Cutoff, ist also im Impulsraum stärker lokalisiert. Im Ortsraum erstreckt sich g über einen größeren Bereich als g_{kk} , wird also mit größerer relativer Genauigkeit dargestellt.

mit der Dichtematrix \mathcal{P}_{mn} aus Glg. (3.10), berechnet. Dabei wird jede Produkt-Funktion g_{mn} einzeln auf dem Fourier-Ortsraum-Gitter berechnet. In gleicher Weise werden die Matrixelemente des Kohn-Sham-Potentials berechnet:

$$\langle g_m | V_{\text{KS}} | g_n \rangle = \sum_{\mathbf{R}} g_{mn}(\mathbf{R}) V_{\text{KS}}(\mathbf{R}) .$$

Die Produktfunktionen g_{mn} haben den Exponenten $\alpha_m + \alpha_n$. Die härteste Produktfunktion, die in der Dichte auftritt, gehört zum Produkt der Funktion mit dem größten Exponenten α_k in der Basis mit sich selbst

$$g_{kk} = g_k g_k ,$$

und hat den Exponenten $\alpha_{kk} = 2\alpha_k$. Ist der Cutoff so gewählt, daß diese Produktfunktion genau genug in ebenen Wellen entwickelt werden kann, können auch alle anderen Produktfunktionen, und damit auch die Elektronendichte und das Kohn-Sham-Potential, mit derselben oder besserer Genauigkeit entwickelt werden.

Während der so bestimmte Cutoff für die Produktfunktionen mit großen Exponenten angemessen ist, ist er für die mittleren und kleinen Exponenten unverhältnismäßig hoch.

Abbildung 4.4 verdeutlicht dies. Im reziproken Gitter nimmt eine Gauß-Funktion, wenn man den Exponenten halbiert nur noch etwa ein Drittel des ursprünglichen Volumens ein, benötigt also zu ihrer Darstellung nur noch ein Drittel der ebenen Wellen, entsprechend ihrem niedrigeren charakteristischen Cutoff. Dagegen erstreckt sich eine solche Funktion im Ortsraum, in dem die Dichteberechnung und die Integration der Matrixelemente stattfindet, über dreimal mehr Gitterpunkte, so daß sie mit wesentlich höherer Genauigkeit berechnet wird. Der große Nachteil dabei ist, daß der Aufwand zur Berechnung proportional zur Anzahl der beteiligten Gitterpunkte ist. Die Berechnung der Beiträge von Produkten mit kleinem Exponenten wird dadurch extrem aufwendig, vor allem in Anbetracht der Tatsache, daß zwischen größtem und kleinsten Exponenten der Produkte typischerweise mehr als eine Größenordnung liegen.

Um zu ermesen, wie groß der Verlust an Effizienz durch die Verwendung eines einzigen Cutoffs für alle Operationen ist, muß man sich bewußt machen, mit welcher Häufigkeit in den Operationen Produkt-Gauß-Funktionen mit hohem bzw. niedrigem Exponenten vorkommen. Abbildung 4.5 zeigt für das Beispiel eines Systems von 8 Wassermolekülen eindrucksvoll, daß bei der Berechnung der Dichte und der Kohn-Sham-Matrixelemente etwa 90 Prozent der beteiligten Produkt-Gauß-Funktionen einen Exponenten haben, der weniger als ein Viertel des maximalen Exponenten beträgt. Dies hat seinen Grund darin, daß die Reichweite der Gauß-Funktionen mit kleinem Exponenten größer ist, und diese deshalb mit wesentlich mehr Partnern wechselwirken als die sehr stark lokalisierten Funktionen mit großem Exponenten.

Im folgenden soll erläutert werden, wie man durch Verwendung mehrerer Fourier-Gitter mit unterschiedlichem Cutoff eine Verarbeitung der Dichte und Matrixelemente erreichen kann, die nahezu konstanten Aufwand für jede beteiligte Produkt-Gauß-Funktion erfordert.

Durch die Wahl des Gesamtcutoffs E_C ist die Genauigkeit, mit der die Produkt-Gauß-Funktion mit dem höchsten Exponenten α_{kk} berechnet wird, festgelegt. Da es wenig sinnvoll erscheint, verschiedene Gauß-Funktionen mit verschiedener Genauigkeit zu berechnen, wäre es erstrebenswert, für jede Produkt-Gauß-Funktion denjenigen Cutoff zu verwenden, der dieselbe Genauigkeit erzielt wie E_C für g_{kk} . Wie im Anhang in Abschnitt B.4 dargelegt wird, ist bei vorgegebener Genauigkeit der Cutoff für einen Exponenten α gegeben durch

$$E_C(\alpha) = E_C^{\text{rel}} \alpha, \quad (4.85)$$

wobei man in diesem Fall den relativen Cutoff zu

$$E_C^{\text{rel}} = E_C / \alpha_{kk} \quad (4.86)$$

festlegt. Statt nun für jede einzelne Produkt-Gauß-Funktion einen eigenen Cutoff festzulegen, legt man Intervalle von Exponenten fest, so daß in jedem Intervall etwa gleich

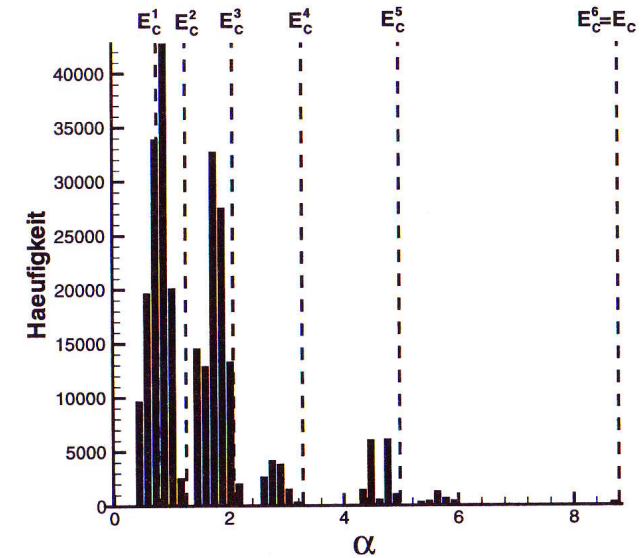


Abbildung 4.5: Histogramm der Häufigkeit des Auftretens der Exponenten von Produkten von Gauß-Funktionen bei der Dichteberechnung und bei der Berechnung der Matrixelemente des Kohn-Sham-Potentials. Als Beispiel diente ein System von 8 Wassermolekülen. Die Eigenschaften der Verteilung sind jedoch universell und hängen nur schwach vom konkreten System ab. Die gestrichelten Linien markieren beispielhaft die Grenzen der Intervalle von Exponenten, die zu einer Mehrgitterebene zusammengefaßt werden.

viele Produkte liegen. Die Verteilung der Exponenten führt dann dazu, daß die Intervalle im Bereich kleiner Exponenten sehr schmal sind, und zu größeren Exponenten hin immer breiter werden (vgl. Abb. 4.5). Der Cutoff für jedes Intervall entspricht dem Produkt des relativen Cutoffs mit dem Exponenten an der Obergrenze des Intervalls. Für jede Cutoff-Ebene muß nun ein entsprechendes FFT-Gitter bereitgestellt werden. Auf diesen Gittern werden die Teildichten n_i jeder Cutoff-Ebene in der Ortsraum-Darstellung aufsummiert:

$$n_i(\mathbf{R}) = \sum_{E_C^{i-1} < E_C(\alpha_{mn}) < E_C^i} \mathcal{P}_{mn} g_{mn}(\mathbf{R}) \quad (4.87)$$

Obwohl die verschiedenen FFT-Ortraum-Gitter nicht notwendigerweise Untergitter des

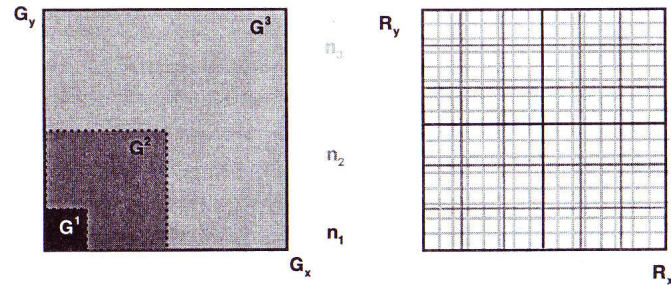


Abbildung 4.6: Die FFT-Gitter für die Impulsraum- und Ortsraumdarstellung bei Verwendung von drei Cutoff-Ebenen. Im Impulsraum ist jedes Gitter Teilgitter der jeweils nächsthöheren Cutoff-Ebene. Verschiedene Gitter können miteinander addiert, multipliziert, etc. werden. In der Ortsraum-Darstellung sind die Gitter im allgemeinen inkommensurabel.

jeweils nächsthöheren Gitters sind, können die Teildichten ohne Interpolation zur Gesamtdichte aufaddiert werden, wenn dies im Impulsraum geschieht (siehe Abb. 4.6). Dort sind die verschiedenen Gitterebenen einfach Teilgitter der höchsten Gitterebene. Um die Gesamtdichte zu erhalten, muß man lediglich die Teildichten mittels FFT Fourier-transformieren, und kann sie dann im FFT-Impulsraum-Gitter aufaddieren. Die Ortsraum-Darstellung der Dichte erhält man durch eine weitere FFT:

$$\begin{aligned}
 n_i(\mathbf{G}) &= \text{FFT}[n_i(\mathbf{R})](\mathbf{G}) \\
 n(\mathbf{G}) &= \sum_i n_i(\mathbf{G}) \\
 n(\mathbf{R}) &= \text{FFT}[n(\mathbf{G})](\mathbf{R})
 \end{aligned}
 \tag{4.88}$$

Bevor das Mehrgitterverfahren für die Berechnung der Matrixelemente des Kohn-Sham-Potentials erläutert wird, soll zunächst geklärt werden, daß ein solches Vorgehen zulässig ist. Im Gegensatz zur Berechnung der Elektronendichte treten in den Matrixelementen

die Produkt-Gauß-Funktionen immer als Produkt mit dem Potential auf

$$\begin{aligned}
 \langle g_m | V_{\text{KS}} | g_n \rangle &= \sum_{\mathbf{R}} g_{m\mathbf{R}}(\mathbf{R}) V_{\text{KS}}(\mathbf{R}) \\
 &= \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\mathbf{G}^2/2 < E_C} \hat{g}_{m\mathbf{R}}(-\mathbf{G}) V_{\text{KS}}(\mathbf{G}) .
 \end{aligned}$$

Das Potential erfordert aber zu seiner exakten Beschreibung immer den maximalen Cutoff E_C . Der entscheidende Schritt liegt nun darin festzustellen, daß das Produkt $\hat{g}_{m\mathbf{R}}(-\mathbf{G}) V_{\text{KS}}(\mathbf{G})$ nur dort von null verschieden ist, wo beide Faktoren von null verschieden sind. Die Summe beschränkt sich also im reziproken Gitter auf den kleineren Lokalisierungsbereich von $\hat{g}_{m\mathbf{R}}$. Die Funktion $g_{m\mathbf{R}}$ wirkt also wie ein Filter, der die Ebene-Wellen-Anteile des Potentials, die den Cutoff $E_C(\alpha_{mn})$ von $g_{m\mathbf{R}}$ überschreiten, herausfiltert. Das Matrixelement kann also unabhängig vom Cutoff des Potentials mit demjenigen Cutoff berechnet werden, der der Produkt-Gauß-Funktion $g_{m\mathbf{R}}$ entspricht.

Zur Realisierung des Mehrgitterverfahrens für die Matrixelemente muß nun das Kohn-Sham-Potential für jede Cutoff-Ebene auf einem entsprechenden FFT-Gitter bereitgestellt werden. Wie schon bei der Elektronendichte handelt es sich dabei um Teilgitter des FFT-Impulsraum-Gitters, das das Potential beschreibt:

$$V_{\text{KS}}^i(\mathbf{G}) = \begin{cases} V_{\text{KS}}(\mathbf{G}) & \text{für } \mathbf{G}^2/2 \leq E_C^i \\ 0 & \text{für } \mathbf{G}^2/2 > E_C^i \end{cases}
 \tag{4.89}$$

Die Ortsraum-Darstellungen des Potentials für die verschiedenen Cutoff-Ebenen erhält man dann durch Fourier-Transformation der Teilgitter

$$V_{\text{KS}}^i(\mathbf{R}) = \text{FFT}[V_{\text{KS}}^i(\mathbf{G})](\mathbf{R}) .
 \tag{4.90}$$

Auf diesen FFT-Ortsraum-Gittern kann nun die Integration der Matrixelemente mit nahezu konstantem Aufwand stattfinden, indem man für jede Produkt-Gauß-Funktion das Gitter des zugehörigen Cutoff-Levels verwendet:

$$\langle g_m | V_{\text{KS}} | g_n \rangle = \sum_{\mathbf{R} \in \Omega_{\text{FFT}}^i} g_{m\mathbf{R}}(\mathbf{R}) V_{\text{KS}}^i(\mathbf{R})
 \tag{4.91}$$

mit $E_C^{i-1} < E_C(\alpha_{mn}) < E_C^i$.

Im Prinzip lassen sich auf die beschriebene Weise beliebig viele Cutoff-Ebenen einführen, mit der Konsequenz, daß alle Produkt-Gauß-Funktionen und alle Integrale mit derselben Genauigkeit und demselben Aufwand berechnet werden können. In der Praxis zeigt sich jedoch, daß es eine optimale Anzahl von Cutoff-Ebenen für jedes System gibt, die

dadurch festgelegt ist, daß sich der Gewinn durch weiteres Hinzufügen von Ebenen und der Zusatzaufwand durch die hinzukommenden Fourier-Transformationen die Waage halten. Die optimale Anzahl an Ebenen richtet sich vor allem nach der Anzahl unterschiedlicher Exponenten in der Basis. Für die in den Rechnungen dieser Arbeit verwendeten Basissätze liegt sie typischerweise zwischen 5 und 8. Zum Schluß sollte noch angemerkt werden, daß es zwar methodisch konsequent ist, die Elektronendichte und das Kohn-Sham-Potential auf der höchsten Cutoff-Ebene zu berechnen, es aber nicht zwingend ist. Im Prinzip kann für den Gesamt-Cutoff der Elektronendichte und des Kohn-Sham-Potentials jede der Cutoff-Ebenen gewählt werden.

4.10 Testrechnungen

Auch dieses Kapitel schließt mit der Beschreibung und Diskussion von Testrechnungen, die einen Vergleich der GAPW-Methode mit der ursprünglichen GPW-Hybrid-Methode und etablierten Dichtefunktionalmethoden ermöglichen sollen. Dazu werden einige der Test wiederholt, die im dritten Kapitel dokumentiert wurden. Den Anfang macht wieder eine Studie der Konvergenz einiger Moleküleigenschaften in Abhängigkeit vom Ebene-Wellen-Cutoff. Es folgen Testrechnungen an verschiedenen kleinen Molekülen im Vergleich mehrerer Methoden. Um die Eignung der Methode für große Systeme zu testen, werden abschließend Rechnungen an unterschiedlich großen Zeolit-Systemen dargestellt.

4.10.1 Konvergenz der Ebene-Wellen-Basis

Eine ähnliche Studie wie Abschnitt 3.5.1 wurde für das Wassermolekül mit der GAPW-Methode durchgeführt, wobei diesmal die Konvergenz der totalen Energie und der Molekülgeometrie nur in Abhängigkeit vom relativen Cutoff der Mehrgitter-Methode und vom Gesamt-Cutoff¹⁰ untersucht wurde. Der Einfluß der anderen in Abschnitt 3.5.1 untersuchten Parameter ändert sich von der GPW- zur GAPW-Methode nicht, und wurde deshalb nicht nochmals untersucht. Die übrigen Randbedingungen der Rechnung sind ebenfalls wie dort angegeben. Die Studie der Konvergenz mit dem Gesamt-Cutoff sollte den Beweis liefern, daß die GAPW-Methode mit einer erheblich kleineren Ebene-Wellen-Auxiliarbasis auskommt als die GPW-Methode. Tabelle 4.1 dokumentiert, daß dies tatsächlich der Fall ist. Ein Vergleich mit den Werten der GPW-Methode aus Tabelle 3.1 zeigt, daß ein vergleichbares Konvergenzverhalten der Molekülparameter mit der GAPW-Methode schon bei etwa viermal kleineren Cutoff-Werten eintritt. Diese Studie kann als repräsentativ gelten, da ähnliche Verbesserungen des Konvergenzverhaltens wie im Beispiel des Wassermoleküls bei allen untersuchten Systemen zu beobachten sind.

¹⁰siehe Abschnitt 4.9

E_C^{tot}	E_C^{rel}	Gesamtenergie	R_{O-H}	$\angle\text{HOH}$
336	50	-17.170071	0.9716	105.55
231		-17.170074	0.9716	105.55
145		-17.170130	0.9716	105.55
99		-17.170275	0.9715	105.56
79		-17.170647	0.9715	105.57
54		-17.173436	0.9710	105.63
33		-17.181904	0.9699	105.63
	40	-17.170071	0.9716	105.55
	30	-17.170082	0.9716	105.55
	20	-17.170608	0.9714	105.62
	15	-17.173410	0.9719	105.44

Tabelle 4.1: Gesamtenergie [Hartree], Bindungslänge [rÅ] und Bindungswinkel [°] von H₂O für verschiedene Werte des Gesamt-Cutoff E_C^{tot} [Rydberg] und des relativen Cutoff der Mehrgitter-Methode E_C^{rel} [Rydberg]. Bei den Rechnungen mit unterschiedlichen Werten des Gesamt-Cutoff wurde der relative Cutoff konstant gehalten und umgekehrt.

Der zweite Teil von Tabelle 4.1 zeigt das Konvergenzverhalten in Abhängigkeit vom relativen Cutoff der Mehrgitter-Methode. Auch diese Studie steht beispielhaft für einen Trend, der bei allen Systemen auftritt. Dies hat seine Ursache darin, daß der relative Cutoff letztendlich ein Kriterium für die Genauigkeit der Integration der Gauß-Funktionen auf dem FFT-Gitter darstellt, das unabhängig von der Art des Systems ist¹¹. Die Molekülparameter zeigen nur schwache Veränderungen bei der Absenkung des relativen Cutoff bis zum Wert von 20 Rydberg. Bei weiterer Verringerung des relativen Cutoffs zeigt sich dann allerdings eine drastische Verschlechterung der Werte. Die zunehmende Ungenauigkeit bei der Berechnung der Gauß-Funktionen führt dann dazu, daß unterhalb von 15 Rydberg nicht einmal mehr die Geometrie des Moleküls bis zur angegebenen Genauigkeit optimiert werden kann, weil die interatomaren Kräfte zu schlecht beschrieben werden. Oberhalb von 20 Rydberg können dagegen Geometrien ohne weiteres bis auf 10^{-4} rÅ genau optimiert werden, und die Werte der Molekülparameter lassen darauf schließen, daß eine Mehrgitter-Rechnung mit einem relativen Cutoff von 30 Rydberg als konvergiert gelten kann.

Da sich das Mehrgitterverfahren in der GPW- und der GAPW-Methode gleichermaßen

¹¹siehe Anhang B.4

einsetzen läßt, hat dieser Teil der Studie keine Bedeutung in Hinsicht auf den Vergleich der beiden Methoden.

4.10.2 Kleine Moleküle

Wie schon im dritten Kapitel soll hier eine Reihe von Testrechnungen vorgestellt werden, die den Vergleich verschiedener Methoden, insbesondere den Vergleich zwischen der GPW- und GAPW-Methode in bezug auf die Genauigkeit der Rechnungen ermöglicht. Dazu wurden die in Tabelle 3.2 aufgeführten Rechnungen der Geometrien einiger kleiner Moleküle wiederholt, und durch neue Rechnungen ergänzt. Alle hier verglichenen Rechnungen sind Ab-initio-Dichtefunktionalrechnungen mit LDA Funktionalen. Die Unterschiede liegen im wesentlichen in der Darstellung der Elektronendichte durch verschiedene Typen von Basisfunktionen. Die Rechnungen mit Gaussian94 [67] benutzen ausschließlich Gauß-Funktionen und diejenigen mit NUMOL [95] sind äußerst aufwendige und präzise basisfunktionsfreie numerische Rechnungen. Darüberhinaus sind die beiden letztgenannten All-Elektron-Rechnungen, während die Ebene-Wellen-Rechnungen [79] und die QUICKSTEP-Rechnungen die Pseudopotentiale von Goedecker, Teter, Hutter und Hartwigsen [79,80] verwenden. Die Resultate aus [79] sind so gut konvergiert, daß sie als am Basissatz-Limit angenommen werden können. Die Basissätze der QUICKSTEP-Rechnungen bestanden wie in Abschnitt 3.5.2 aus drei „Response“-Funktionen pro Winkelsymmetrie und zusätzlich 2 Polarisationsfunktionen mit je einem Exponenten.

Das wichtigste Resultat der Strukturberechnungen, die in Tabelle 4.2 zusammengestellt sind, ist die ausgezeichnete Übereinstimmung der Ergebnisse der GPW- und der GAPW-Methode. Dies bestätigt, daß die im GAPW-Ansatz enthaltenen Näherungen so gut sind, daß deren Einfluß auf die Ergebnisse vernachlässigbar ist. Die verschiedenen Methoden lassen insgesamt eine gute Übereinstimmung erkennen, wobei die QUICKSTEP-Ergebnisse für die Moleküle ohne Wasserstoff etwas stärkere Abweichungen aufweisen. Dazu muß jedoch angemerkt werden, daß die verwendeten Basissätze im Falle der GPW- und GAPW-Rechnungen Standardbasissätze sind, die auch in Anwendungsrechnungen benutzt werden, wogegen in den anderen Rechnungen Basisätze an der oberen Grenze des vertretbaren Rechenaufwandes eingesetzt wurden. Eine Vergrößerung der Basissätze in den QUICKSTEP-Rechnungen führt zu einer besseren Übereinstimmung mit den anderen Methoden.

Neben den Geometrien sind harmonische Schwingungsfrequenzen und Atomisierungsenergie die Eigenschaften, die am häufigsten zu Vergleichen verschiedener Methoden herangezogen werden. Aus diesem Grund wurden auch hier Testrechnungen für einige zweiatomige Moleküle durchgeführt, deren Resultate in den Tabellen 4.3 und 4.4 aufgeführt sind. Bei den Schwingungsfrequenzen wurden als Vergleich Rechnungen mit Gaussian94

Molekül			Ebene	G94	
	GPW	GAPW	Wellen	6-311++G(3df,2p)	NUMOL
H ₂	0.766	0.766	0.766	0.764	0.765
HF	0.935	0.936	0.933	0.930	0.932
H ₂ O	0.971	0.971	0.971	0.969	0.970
	(105.6)	(105.6)	(104.9)	(105.1)	(105.0)
NH ₃	1.022	1.022	1.022	1.021	1.021
	(107.5)	(107.5)	(107.3)	(107.4)	(107.3)
CH ₄	1.097	1.097	1.097	1.095	1.096
N ₂	1.105	1.105	1.094	1.094	1.094
F ₂	1.403	1.405	1.387	1.381	1.384
CO	1.132	1.133	1.126	1.126	1.127
CO ₂	1.169	1.169	1.162	1.160	1.162

Tabelle 4.2: Bindungslängen [rA] (und Bindungswinkel [°]) einiger kleiner Moleküle im Vergleich verschiedener Methoden.

Molekül			G94	G94
	GPW	GAPW	6-311G(2d,2p)	6-311++G(3df,2p)
H ₂	4204	4200	4207	4206
HF	3870	3939	4029	4008
N ₂	2374	2375	2396	2407
F ₂	1084	1045	1059	1062
CO	2194	2178	2186	2193

Tabelle 4.3: Harmonische Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] einiger zweiatomiger Moleküle im Vergleich verschiedener Methoden.

herangezogen. Statt nur einer Serie von Rechnungen mit Gaussian94 wurden diesmal jedoch zwei Serien mit verschiedenen Basissätzen gerechnet, um den großen Einfluß der Basis auf die Ergebnisse zu verdeutlichen. Es fällt auf, daß die Ergebnisse der GPW- und der GAPW-Methode bei Molekülen, die F oder O enthalten, stärker voneinander abweichen, während die Übereinstimmung bei H₂ und N₂ sehr gut ist. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß F und O die Elemente sind, die den höchsten Cutoff benöti-

Molekül	Ebene		
	GPW	GAPW	Wellen
H ₂	157.1	157.1	154.3
HF	191.5	191.3	198.9
N ₂	395.6	395.9	406.9
F ₂	94.2	94.4	97.9
CO	357.9	357.9	362.9

Tabelle 4.4: Atomisierungsenergien [kcal/mol] einiger zweiatomiger Moleküle im Vergleich verschiedener Methoden. Bei den Werten der GPW- und GAPW-Methode wurde der Basissatzsuperpositionsfehler, der jeweils kleiner als 1 kcal/mol war, mit der „Counterpoise“-Methode [71] korrigiert. Die Ebene-Wellen-Rechnungen sind frei von Basissatzsuperpositionsfehlern.

gen. Während dies mit dem GAPW-Ansatz kompensiert werden kann, macht es sich in der GPW-Methode stark bemerkbar. Obwohl im Falle der GPW-Methode ein deutlich höherer Cutoff verwendet wurde, scheinen die Frequenzen noch nicht voll konvergiert zu sein.

Im Gegensatz zu den Schwingungsfrequenzen sind die Atomisierungsenergien, da es sich um Energiedifferenzen handelt, die wesentlich schneller konvergieren als absolute Energien, weitgehend unabhängig vom Ebene-Wellen-Cutoff. Dies spiegelt sich in der fast perfekten Übereinstimmung der mit der GPW- und der GAPW-Methode berechneten Atomisierungsenergien. Aber auch der Vergleich mit der reinen Ebene-Wellen-Methode ergibt mit einer mittleren Abweichung von 6 kcal/mol eine gute Übereinstimmung.

4.10.3 Große Systeme

Im letzten Abschnitt wurde die Zuverlässigkeit der GAPW-Methode im Hinblick auf die Genauigkeit der Resultate am Beispiel kleiner Moleküle studiert. Diese Tests sind wesentlich, um zu gewährleisten, daß die Methode und deren Implementierung auf dem Computer tatsächlich geeignet sind, genaue und verlässliche Resultate im Rahmen des theoretischen Modells zu produzieren. Für die spätere Anwendung der Methode zur Untersuchung aktueller Fragestellungen im Bereich der Festkörperphysik oder der Chemie sind die ausgewählten Testsysteme jedoch ohne belang.

Daher ist es wichtig, die Methode auch an Systemen zu testen, deren Größenordnung in dem Bereich liegt, der späteren Anwendungen entspricht. Da die Methode für die Beschreibung großer Systeme konzipiert ist, treten viele der relevanten Eigenschaften erst in Erscheinung, wenn die Systemgröße weit über den Bereich der Testmoleküle hinaus

Basis	Anzahl BF	T+V _{PP}	$\tilde{n}(r)$	V _{KS}
sz	288 (1.0)	15 (1.0)	28 (1.0)	57 (1.0)
dz	576 (2.0)	20 (1.3)	39 (1.4)	82 (1.4)
dzp	936 (3.3)	29 (1.9)	56 (2.0)	125 (2.2)
tz2p	1584 (5.5)	43 (2.9)	93 (3.3)	217 (3.8)

Tabelle 4.5: CPU-Zeit (IBM 395) [s] für die Konstruktion der Kohn-Sham-Matrix des Systems Si₂₄O₄₈ (Z1) in Abhängigkeit von der Anzahl der Basisfunktionen (BF). Die Beiträge gliedern sich in die Berechnung der Matrix der kinetischen Energie und des Pseudopotentials (T+V_{PP}), der Ebene-Wellen-Darstellung der Dichte ($\tilde{n}(r)$) und der Matrix des Kohn-Sham-Potentials (V_{KS}). In Klammern stehen die relativen Werte im Verhältnis zu den Werten für die sz-Basis.

anwächst.

Um die Eigenschaften der GAPW-Methode in diesem Größenbereich der Systeme zu untersuchen, wurden als Testsysteme die Einheitszellen zweier Zeolite, Si₂₄O₄₈ (Z1) und Si₃₂O₆₄ (Z2) ausgewählt. Es wurden 5 verschiedene Gauß-Basissätze benutzt, die mit „sz“ (1 s- und 1 p-Funktion), „dz“ (2s,2p), „dzp“ (2s,2p,1d), „tzp“ (3s,3p,1d) und „tz2p“ (3s,3p,2d) bezeichnet werden. Alle Rechnungen sind LDA-Rechnungen mit einem Cutoff von 60 Rydberg. Die erste Studie, die in Tabelle 4.5 dargestellt ist, beschäftigt sich mit dem CPU-Zeit-Aufwand der GAPW-Methode. Hier wurde der relative Zeitaufwand für die Berechnung der Beiträge zur Kohn-Sham-Matrix untersucht, wenn man bei vorgegebenem System weitere Basisfunktionen zur Basis hinzufügt. Die Beobachtung, die dabei gemacht werden kann, ist, daß der Zeitaufwand sublinear von der Anzahl der Basisfunktionen abhängt. Bei Verdopplung der Basisgröße von „sz“ zu „dz“ steigt der Aufwand nur um 40 Prozent. Dies ist auf die Verwendung von Basissätzen mit „Shared Exponents“¹² zurückzuführen. Bei diesen Basissätzen bleibt die Anzahl der primitiven Basisfunktionen beim Übergang von „sz“ zu „dz“ und „tz“ konstant. Für die GAPW-Methode ist diese sehr günstige Abhängigkeit von großer Bedeutung, da sie darauf ausgelegt ist, mit guten Basissätzen wie „dzp“ oder „tz2p“ zu arbeiten. In dieser Studie findet sich also bestätigt, daß die Wahl von Basissätzen mit „Shared Exponents“ zur Effizienz der GAPW-Methode beiträgt.

Die zweite Studie hat das Skalenverhalten der beiden wesentlichen Anteile des SCF-Zyklus in einer Elektronenstrukturrechnung zum Thema. In Tabelle 4.6 sind die CPU-Zeiten für die Konstruktion und die Diagonalisierung der Kohn-Sham-Matrix aufgeführt. Dabei bestehen das erste und dritte System aus ein bzw. zwei Exemplaren derselben Einheitszelle,

¹²siehe Anhang B.2.2

System	Anzahl BF	Konstruktion	Diagonalisierung
Z1/dzp	936	121	82 (40%)
Z1/tz2p	1584	210	304 (59%)
2×Z1/dzp	1872	251	871 (78%)

Tabelle 4.6: CPU-Zeit (IBM 395) [s] für die Konstruktion und Diagonalisierung der Kohn-Sham-Matrix. Die Systeme bestehen aus einer bzw. zwei Einheitszellen des Systems $Si_{24}O_{48}$ (Z1). Die Zahlen in Klammern geben den Anteil der Diagonalisierung in Prozent der CPU-Zeit eines SCF-Zyklus an.

so daß sich die Systemgröße vom ersten zum dritten System exakt verdoppelt. Es läßt sich aus Tabelle 4.6 leicht ablesen, daß sich auch die Zeit für die Konstruktion der Kohn-Sham-Matrix vom ersten zum dritten System nur wenig mehr als verdoppelt. Das im methodischen Teil dieser Arbeit vorausgesagte beinahe lineare Skalenverhalten ($O(N \log(N))$) für die Berechnung der Kohn-Sham-Matrix findet sich damit nach der Studie des eher unrealistischen Wasser-Systems in Kapitel 3 auch für ein realistisches Anwendungsbeispiel bestätigt. In Tabelle 4.6 wird aber auch deutlich, daß die Diagonalisierung ab Systemgrößen von etwa 100 Atomen die dominierende Operation im SCF-Zyklus wird. Beim dritten System mit 144 Atomen nimmt die Diagonalisierung der Kohn-Sham-Matrix bereits viermal soviel Zeit in Anspruch wie deren Konstruktion.

Ein letzter Aspekt bei der Behandlung großer Systeme, der anhand der Rechnungen der Zeolit-Systeme diskutiert werden soll, ist die Besetzung der wichtigsten Matrizen mit nicht-verschwindenden Werten¹³. Es wurde bereits angesprochen, daß Matrizen wie die Überlapp-Matrix und die Kohn-Sham-Matrix großer Systeme wegen der Lokalität der Gauß-Basisfunktionen nicht voll besetzt sind. Der Grad der Besetzung hängt davon ab, wieviele Basisfunktionen miteinander wechselwirken. Da in Elektronenstrukturrechnungen mit lokalen Basisfunktionen die Anzahl aller wesentlichen Operationen proportional zur Anzahl der wechselwirkenden Basisfunktionen ist, ist die Besetzung der Matrizen ein Maß für den Rechenaufwand. In kleinen Systemen, in denen alle Basisfunktionen miteinander wechselwirken, steigt der Aufwand dementsprechend quadratisch mit der Systemgröße an. Alle „Order(N)“-Methoden beruhen darauf, daß bei ausreichender Systemgröße die Anzahl der Wechselwirkungen und damit die Anzahl der besetzten Matrixelemente nur noch linear mit der Systemgröße zunimmt. Wie sich die Besetzung der wichtigsten Matrizen eines realistischen Anwendungsbeispiels tatsächlich verhält, ist in Tabelle 4.7 dargestellt. Hier zeigt sich, daß für die betrachteten Systeme die Annahme der linearen Zunahme der

¹³siehe Anhang C.3

System	Anzahl BF	Überlapp	Kohn-Sham	Dichte
Z1(dz)	576	34	80	100
Z1(dzp)	936	22	53	100
Z1(tzp)	1224	25	60	100
Z2(dz)	768	34	81	100
Z2(dzp)	1248	22	53	100
Z2(tzp)	1632	25	60	100

Tabelle 4.7: Anteil (in Prozent) der nicht-verschwindenden Matrixelemente der Überlappmatrix, der Kohn-Sham-Matrix und der Dichtematrix verschiedener Zeolit-Systeme. Matrixelemente werden als besetzt angesehen, wenn ihr Wert 10^{-10} übersteigt.

Besetzung im Falle der Überlapp- und der Kohn-Sham-Matrix voll zutrifft. Der Anteil der besetzten Matrixelemente dieser beiden Matrizen bleibt beim Übergang von System Z1 zu Z2 konstant. Dies bestätigt die obige Beobachtung des linearen Skalenverhaltens des Rechenaufwandes zur Berechnung der Kohn-Sham-Matrix. Für die Dichtematrix schlägt die Annahme der linearen Zunahme der Besetzung allerdings völlig fehl. Die Dichtematrix ist in allen betrachteten Fällen voll besetzt. Dies Ergebnis scheint im Widerspruch zur postulierten Lokalität der quantenmechanischen Wechselwirkungen zu stehen, kann aber erklärt werden. Die Diagonalisierung beinhaltet aber eine Orthogonalisierung der Kohn-Sham-Orbitale, die durch die Basisfunktionen dargestellt sind. Da die Bedingung der Orthogonalität eine gute Lokalisierung der Kohn-Sham-Orbitale verhindert, bewirkt sie eine Kopplung der Basisfunktionen über die Orbitale, die eine sehr große Reichweite haben kann. Daraus läßt sich schließen, daß die betrachteten Systeme immer noch zu klein sind, um in den Bereich einer linearen Besetzungszunahme der Dichtematrix zu gelangen. Erst bei sehr viel größeren Systemen ist mit einem Einsetzen dieses Effektes zu rechnen. Weiterhin folgt daraus, daß sich zwar eine Effizienzsteigerung erwarten läßt, wenn die kubisch skalierende Diagonalisierung durch einen anderen Algorithmus zur Neuberechnung der Dichtematrix aus der Kohn-Sham-Matrix ersetzt wird, daß für die betrachteten Systemgrößen dabei aber kein besseres als quadratisches Skalenverhalten möglich ist.

4.11 Der FeP(Im)(CO)-Komplex: Ein Anwendungsbeispiel

Um einen Eindruck von den Möglichkeiten zu geben, die die QUICKSTEP-Implementierung der GAPW-Methode bietet, wird in diesem Abschnitt ohne den An-

spruch auf wissenschaftlichen Erkenntnisgewinn ein Beispiel für eine mögliche Anwendung gegeben. Es handelt sich dabei um eine Molekulardynamik-Simulation des Eisen-Porphyrin-Imidazol-Kohlenmonoxid-Komplexes. Dieses Beispiel ist Teil der aktuellen Forschungsarbeiten von Rovira et al. [5,96] in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Parrinello, die mit dem Ebene-Wellen-Program CPMD [14] durchgeführt wird, so daß Vergleiche mit dieser Arbeit angestellt werden können.

Metall-substituierte Tetrapyrrol-Ringe und deren Komplexe und Derivate bilden die aktiven Zentren einer Vielzahl von biologischen Enzymen. Die Bedeutung dieser Moleküle spiegelt sich in der enormen Anzahl von Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet [97–99] wider. Das Eisen-Porphyrin (FeP) ist dabei von besonderem Interesse, weil es der zentrale Teil des Häms, des aktiven Zentrums von Myoglobin und Hämoglobin ist. Die Aufgabe des Eisen-Porphyrins ist dort die reversible Bindung des Sauerstoffs an das Protein. Der wichtigste Konkurrent des O_2 um die Bindung an Myoglobin oder Hämoglobin ist CO, da CO endogen beim Zerfall des Proteins gebildet wird. Die konkurrierende Bindung von O_2 und CO ist seit langem Gegenstand der Diskussion [100,101].

Experimente zeigen, daß die Protein-Umgebung die Bindungseigenschaften des Häms beeinflusst. Der Vergleich der Bindungsenergien fällt bei synthetischen Modellen des Häms deutlich zugunsten des CO aus. Im Protein wird die Bindung des O_2 jedoch begünstigt und die des CO behindert, so daß das Verhältnis nicht mehr so drastisch auf Seiten des CO liegt. Als Ursache dafür werden sterische Effekte, elektrostatische Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken verantwortlich gemacht. Die in synthetischen Modellen lineare Fe-CO-Einheit ist in Anwesenheit der Protein-Umgebung abgewinkelt. Die Einfluß dieses Effektes auf die Stärke der Bindung ist jedoch umstritten [5]. Um zu klären, ob die Abwinkelung der Fe-CO-Einheit einen Erklärungsansatz bietet wird oft die Struktur und Flexibilität der axialen Fe-XY- ($XY=O_2, CO$) und Fe-Im-Bindung diskutiert. Die Motivation für eine Ab-initio-Molekulardynamik-Studie des FeP(Im)(CO)-Komplexes ist daher, durch die Kenntnis der dynamischen Variabilität der Fe-CO-Einheit bei gegebener Temperatur den möglichen Einfluß der Protein-Umgebung durch Verwinkelung der Fe-CO-Einheit besser beurteilen zu können.

Das System, das im Rahmen dieser Arbeit simuliert wurde, ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Das verwendete Häm-Modell enthält den Porphyrin-Ring mit dem zentralen Eisen-Atom, an dem auf der einen Seite der Imidazol-Ligand und auf der anderen Seite das CO-Molekül angelagert ist. Der Imidazol-Ligand übernimmt die Rolle des Histidin, das sonst das aktive Zentrum mit dem übrigen Teil des Proteins verbindet. Die Simulationszelle hatte Abmessungen von $15 \times 15 \times 12.5$ rÅ, und entspricht damit Referenz [5]. Als Dichtefunktional wurde das gradientenkorierte Funktional von Becke [102] und Perdew [103] verwendet. In der Arbeit von Rovira et al. [5] wurde das Fe-Pseudopotential mit 8 Elektronen

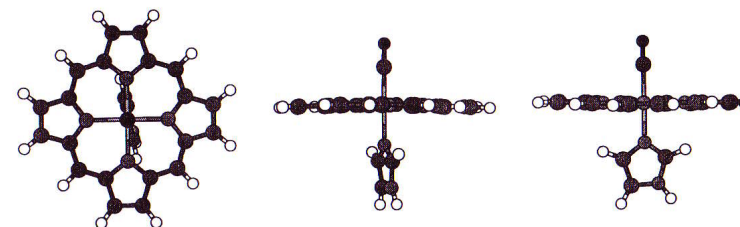


Abbildung 4.7: Die mit der GAPW-Methode berechnete Gleichgewichts-Struktur des FeP(Im)(CO)-Komplexes im elektronischen Grundzustand aus verschiedenen Blickrichtungen. Im mittleren Bild ist die leichte Wölbung des Porphyrin-Rings zu erkennen.

durch nicht-lineare Kernkorrekturen ergänzt, um die Transferierbarkeit zu erhöhen. Diese Maßnahme umgeht die Einbeziehung der „semi-core“-Elektronen der 2s- und 2p-Schale, die einen empfindlich höheren Cutoff erforderlich machen und so den Rechenaufwand unverträglich nach oben treiben würden. Mit der GAPW-Methode ist dies unproblematisch. Wegen des GAPW-Ansatzes können die 2s- und 2p-Elektronen ohne wesentlichen Mehraufwand mit in die Rechnung einbezogen werden. Aus diesem Grund wurde hier für Eisen ein Pseudopotential mit 16 Elektronen verwendet. Der Ebene-Wellen-Cutoff wurde für die CPMD-Rechnung [5] auf 70 Rydberg für die Wellenfunktionen festgelegt, was einem Dichte-Cutoff von 280 Rydberg entspricht. In der QUICKSTEP-Rechnung wurde ein Gesamt-Cutoff (Dichte-Cutoff) von 107 Rydberg bei fünf Mehrgitter-Ebenen mit einem relativen Cutoff von 20 Rydberg eingesetzt. Die Qualität der „Response“-Basissätze wurde entsprechend der Bedeutung des jeweiligen Atoms für die Fe-CO-Bindung gewählt: 3s/3p/3d-Funktionen am Fe, 3s/3p/2d-Funktionen an den direkten Nachbarn des Fe und an O, 2s/2p/1d an allen übrigen C und N, 2s an H. Diese Kombination der Basissätze und des Cutoffs wurde nach einer Reihe von Testrechnungen ausgewählt, und stellt einen guten Kompromiß zwischen Genauigkeit und Effizienz dar. Die in Tabelle 4.8 aufgeführten Ergebnisse einer Geometrie-Optimierung zeigen, daß eine Rechnung mit den verwendeten Parametern geeignet ist, die wesentlichen Eigenschaften des untersuchten Systems zu beschreiben.

Die Molekulardynamik-Simulation wurde mit der Parallelrechner-Implementierung

	GAPW	Ebene Wellen	Experiment
$R_{\text{Fe}-\text{C}}$	1.74	1.72	1.77
$R_{\text{C}-\text{O}}$	1.17	1.17	1.12
$\angle \text{FeCO}$	179	180	179
$R_{\text{Fe}-\text{N}}$	2.02	2.02	2.02
$R_{\text{Fe}-\text{N}_{\text{Im}}}$	2.05	2.07	2.10

Tabelle 4.8: Wichtige Bindungslängen [rÅ] und -Winkel [°] des FeP(Im)(CO)-Komplexes. Verglichen werden die Ergebnisse der GAPW-Rechnung, einer Rechnungen mit ebenen Wellen [5] und experimentelle Ergebnisse [104]. N_{Im} bezeichnet das N-Atom des Imidazol-Rings, das an das Fe bindet.

von QUICKSTEP auf acht Prozessoren einer CRAY T3E durchgeführt. Mit dieser Konfiguration benötigt ein SCF-Schritt durchschnittlich 57 s, ein MD-Schritt 17 min. Während jedes MD-Schrittes wird zuerst die elektronische Struktur optimiert, dann werden die interatomaren Kräfte berechnet und schließlich die Atomkoordinaten und -geschwindigkeiten gemäß eines Standard-Velocity-Verlet-Algorithmus in der Zeit propagiert. Ein Zeitschritt entspricht dabei 0.97 Femtosekunden. Insgesamt wurde das System über einen Zeitraum von über 2.2 Picosekunden bei einer mittleren Temperatur von 291.1 K, in etwa Zimmertemperatur entsprechend, propagiert. Abbildung 4.8 zeigt die zeitliche Entwicklung der Gesamtenergie, der totalen Potentialenergie, die sich aus der elektronischen Gesamtenergie und der Wechselwirkung der Atomkerne zusammensetzt, und der Temperatur während der Simulation. Die Gesamtenergie, die sich aus der kinetischen Energie der Atomkerne und der totalen Potentialenergie zusammensetzt, und damit eine Erhaltungsgröße des Systems ist, sollte während der Simulation konstant bleiben. Ihre Abweichungen vom konstanten Wert sind ein Maß für die Güte der Simulation. Als Maßstab für die Erhaltung der Gesamtenergie dienen die Variationen der totalen Potentialenergie. Aus dem mittleren Graph in Abbildung 4.8 geht hervor, daß die Gesamtenergie im Vergleich zur totalen Potentialenergie als konstant angesehen werden kann, da ihre Schwankungen um zwei Größenordnungen geringer sind als diejenigen der totalen Potentialenergie.

Aus dem mittleren Graphen von Abbildung 4.8 ist außerdem ersichtlich, daß die Hamiltonsche Energie zwar schwankt, daß aber keine Tendenz nach oben oder unten zu erkennen ist. Dies bedeutet, daß der Bewegung der Atomkerne im Mittel keine Energie durch Ungenauigkeiten des Algorithmus zufließt, die die Ergebnisse verfälschen würde. Ein weiteres Indiz hierfür ist die gute Erhaltung der Temperatur des quasi-ergodischen Systems im zeitlichen Mittel.

Nachdem die Ordnungsmäßigkeit der MD-Simulation geklärt ist, soll nun kurz ein Blick

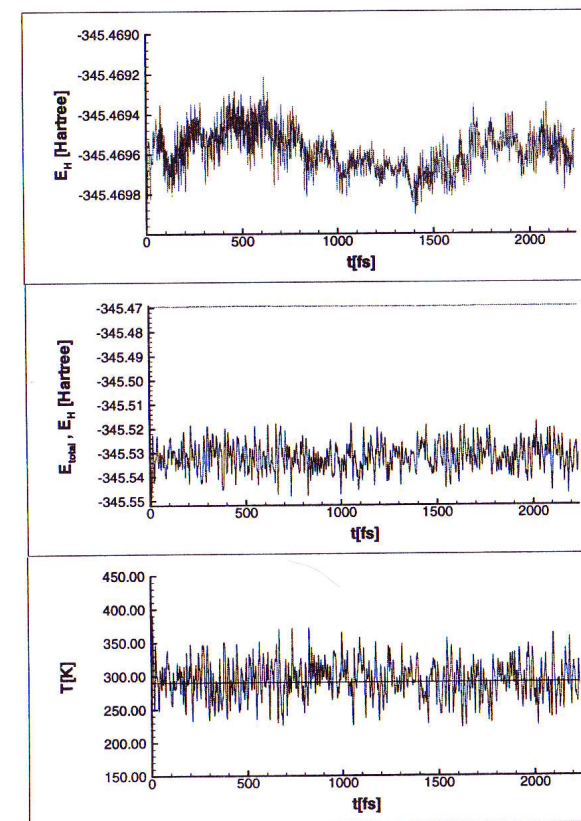


Abbildung 4.8: Im obersten Graphen ist der Zeitverlauf der Gesamtenergie (E_H) des FeP(Im)(CO)-Komplexes während der MD-Simulation dargestellt. Im mittleren Graphen wird die Gesamtenergie (E_H , obere Kurve) im Verhältnis zur totalen Potentialenergie (E_{total} , untere Kurve) gezeigt. Im untersten Graphen ist der Zeitverlauf der Temperatur des Systems während der MD-Simulation wiedergegeben. Das zeitliche Temperaturmittel von 291.1 K ist im Graphen markiert.

auf die Ergebnisse geworfen werden. Dazu werden die Winkel, die die Orientierung der FeCO-Einheit beschreiben, wie in Abb. 4.9 dargestellt festgelegt. Die dynamische Änderung der Winkel und Bindungslängen ist in Abb. 4.10 im Vergleich zur Rechnung mit CPMD wiedergegeben. Die Häufigkeitsverteilungen der Winkel sind in Abb. 4.11 dargestellt.

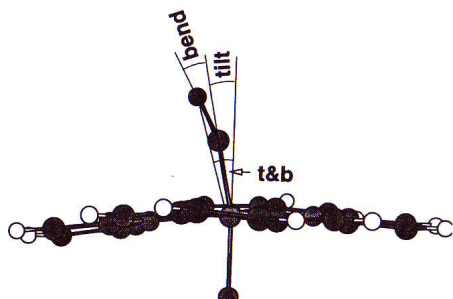


Abbildung 4.9: Definitionen der Winkel der Fe-CO-Einheit. „tilt“ ist der Neigungswinkel der FeC-Bindung zur Normalen der Ebene, die durch die planaren N und das Fe gegeben ist. „bend“ ist der Winkel, der von der FeC- und der CO-Bindung eingeschlossen wird. „t&b“ ist der Neigungswinkel der Fe-O-Verbindungslinie zur Flächennormalen.

Der Vergleich der Ergebnisse beider Methoden zeigt eine Übereinstimmung im Rahmen dessen, was angesichts der Unterschiede in den Methoden, wie Art der Dynamik, Basisfunktionen, Pseudopotentiale, Zeitschritt, etc. erwartet werden konnte. Die Charakteristiken der dynamischen Änderung der betrachteten Größen sind in beiden Simulationen gleich. Gemäß der leicht unterschiedlichen Gleichgewichtsabstände sind auch die dynamischen Werte der Bindungslängen leicht verschoben. Eine Frequenzanalyse der Bewegung ergab eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Frequenzen innerhalb einiger zehn Wellenzahlen. In der Dynamik der Winkel zeigen sich leichte Unterschiede. Die QUICKSTEP-Simulation enthält mehr Oszillationen der Winkel mit größerer Amplitude, die sich in den Häufigkeitsverteilungen in weiter auslaufenden Flanken niederschlagen. Die grobe Form der Histogramme in Abb. 4.11 ist jedoch ein Hinweis darauf, daß die Länge der Simulation keine ausreichend gute Statistik erlaubt, um quantitative Aussagen über die Unterschiede zu machen.

Im Hinblick auf die Ergebnisse kann abschließend gesagt werden, daß die beiden verglichenen Methoden zu qualitativ gleichen Resultaten geführt haben. Auf eine Analyse der elektronischen Struktur des $\text{FeP}(\text{Im})(\text{CO})$ -Komplexes, wie sie in Referenz [5] dargestellt wurde, wurde hier verzichtet. Sie ist aber mit der GAPW-Methode ebenfalls möglich. Die Verwendung lokaler Basisfunktionen in der GAPW-Methode macht die elektronische Struktur sogar etwas leichter zugänglich als im Falle einer Ebene-Wellen-Methode. Ein Vergleich des Rechenaufwandes beider Simulationen ergibt für das betrachtete System mit der CPMD-Rechnung etwa 6700s CPU-Zeit pro Femtosekunde Simulationszeit und

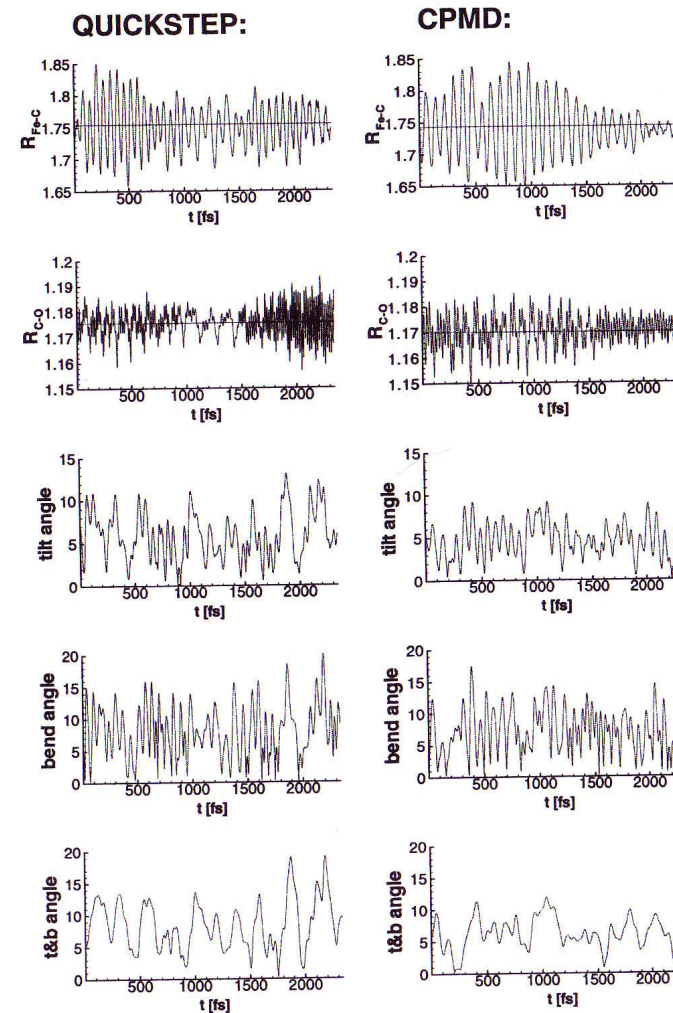


Abbildung 4.10: Vergleich der Dynamik der Bindungslängen [Å] und -Winkel [°] der Fe-CO-Einheit. Auf der linken Seite sind die Ergebnisse der QUICKSTEP-Rechnung und auf der rechten Seite diejenigen der CPMD-Rechnung dargestellt. Die zeitlichen Mittelwerte der Bindungslängen sind markiert. Die Winkel sind in Abb. 4.9 definiert.

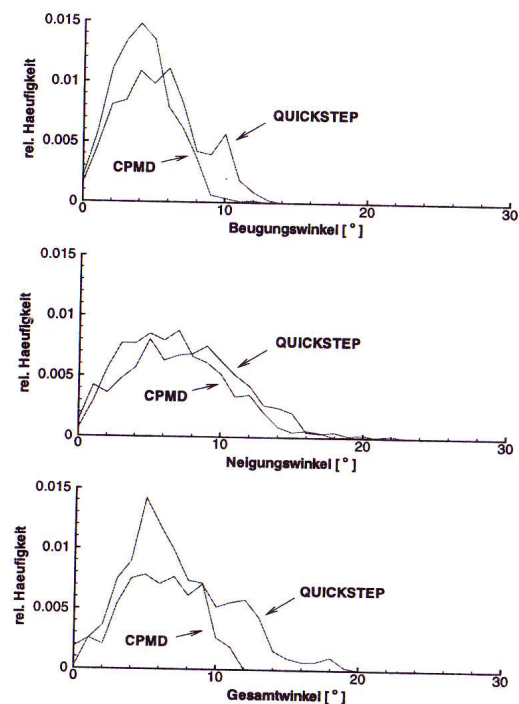


Abbildung 4.11: Häufigkeitsverteilung des Fe-C-Neigungswinkels („tilt“, oben), des Fe-C-Beugungswinkels („bend“, Mitte) und des Fe-O-Neigungswinkels (Gesamtwinkel, „t&b“, unten) während der MD-Simulation mit QUICKSTEP und CPMD. Die Winkel sind in Abb. 4.9 definiert.

für die QUICKSTEP-Rechnung 8400s. Dies ist ein sehr gutes Ergebnis für die GAPW-Methode, wenn man in Betracht zieht, daß CPMD ein über zehn Jahre hinweg optimiertes Programm mit nahezu perfekter Skalierung auf Parallelrechnern ist, wogegen die QUICKSTEP-Implementierung für Parallelrechner kaum optimiert wurde und nur mäßig skaliert. Die QUICKSTEP-Rechnung könnte außerdem wegen des deutlich niedrigeren Speicheraufwandes auch auf einer Workstation durchgeführt werden, während für die CPMD-Rechnung auf einer CRAY T3E mindestens 32 Prozessoren erforderlich sind.

4.12 Zusammenfassung des Kapitels und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Weiterentwicklung der GPW-Hybrid-Methode zur GAPW-Methode beschrieben und im Detail diskutiert. Der Übergang vom GPW- zum GAPW-Ansatz besteht im Ersetzen der Ebene-Wellen-Auxiliarbasis durch eine APW-Auxiliarbasis, die neben ebenen Wellen Einzentren-Gauß-Basisfunktionen enthält, die an den Atomen lokalisiert sind. Die Elektronendichte, das Austausch-Korrelations-Potential und das Coulomb-Potential zerfallen dadurch in einen nicht-lokalen Ebene-Wellen-Anteil, der nur noch weiche Anteile der Dichte und der Potentiale enthält, und lokale Anteile, die in der Gauß-Basis beschrieben und analytisch behandelt werden können. Der Effizienzgewinn durch die Eliminierung der harten Anteile der Ebene-Wellen-Darstellung der Elektronendichte, die mit einer Reduzierung der Anzahl der Wellenvektoren um das 5- bis 10-fache einhergeht, überwiegt bei weitem den Mehraufwand durch die hinzukommenden lokalen Terme. Das $O(N \log(N))$ -Skalenverhalten der Methode bleibt beim Übergang vom GPW zum GAPW-Ansatz erhalten.

Die durchgeführten Tests demonstrieren, daß die GAPW-Methode, deren theoretische und algorithmische Grundlagen in diesem Kapitel entwickelt wurden, die gleichen Maßstäbe an Zuverlässigkeit und Genauigkeit erfüllt wie die etablierten Dichtefunktionalmethoden. Darüberhinaus beinhaltet der GAPW-Ansatz einige Aspekte, die ihn gegenüber reinen Ebene-Wellen-Methoden oder Methoden mit ausschließlich lokalen Basisfunktionen auszeichnen. So wie reine Ebene-Wellen-Methoden enthält der GAPW-Ansatz in natürlicher Weise periodische Randbedingungen, so daß er sich besonders für die Beschreibung kondensierter Phasen eignet. Da jedoch alle Größen in den lokalisierten Basisfunktionen beschrieben werden, ist der Speicherbedarf wesentlich geringer als bei reinen Ebene-Wellen-Methoden. Auch erfordern leere Bereiche der Simulationszelle, die sonst in Ebene-Wellen-Rechnungen genauso behandelt werden müssen wie die mit Atomen besetzten Bereiche, wegen der Lokalität der Basisfunktionen kaum Rechenaufwand. Daher ist auch die Beschreibung isolierter Systeme mit der GAPW-Methode effizienter als mit reinen Ebene-Wellen-Methoden. Die zur Isolierung von den periodischen Replica des Systems nötigen leeren Raumbereiche fallen in der GAPW-Methode kaum ins Gewicht.

Die Härte der eingesetzten Pseudopotentiale, von der der Ebene-Wellen-Cutoff der reinen Ebene-Wellen-Methoden und damit deren Effizienz ganz wesentlich abhängt, spielt für die GAPW-Methode wegen der APW-Darstellung der Elektronendichte keine Rolle. Daher ist es auch ohne Probleme möglich „Semi-Core“-Zustände mit in die Rechnung einzubeziehen, wie es für Übergangsmetalle oft notwendig ist, oder sogar All-Elektronen-Rechnungen durchzuführen¹⁴.

¹⁴Die Durchführung von All-Elektronen-Rechnungen ist zum Zeitpunkt der Abfassung dieser Arbeit allerdings noch nicht in QUICKSTEP implementiert.

Der große Vorteil des GAPW-Ansatzes gegenüber Methoden mit ausschließlich lokalen Basisfunktionen ist die effiziente Berechnung des nicht-lokalen Anteils der Coulomb-Energie in der Ebene-Wellen-Darstellung im Impulsraum. Dank des APW-Ansatzes für die Elektronendichte und der Verwendung des Mehrgitter-Verfahrens konnte die Berechnung der Ebene-Wellen-Darstellung der Elektronendichte erheblich beschleunigt werden. Hierbei entfällt im Gegensatz zu Methoden mit ausschließlich lokalen Basisfunktionen ein Anpassen der Auxiliärbasis an die Elektronendichte.

Ein weiterer Vorteil des GAPW-Ansatzes ist die Zusammenfassung des Coulomb- und Austausch-Korrelations-Potentials zum Kohn-Sham-Potential, so daß die Integration der Matrixelemente der beiden Potentiale gemeinsam erfolgen kann. In den etablierten Methoden mit lokalen Basisfunktionen erfolgt die Integration der Matrixelemente getrennt voneinander, wobei die Matrixelemente des Coulomb-Potentials analytisch und diejenigen des Austausch-Korrelations-Potentials numerisch ausgewertet werden.

Die GAPW-Methode wurde konzipiert, um die effiziente Simulation sehr großer Systeme zu ermöglichen. Die angestrebte Größenordnung lag dabei zwischen einhundert und einigen hundert Atomen. Daher lag das Hauptaugenmerk auf dem Skalenverhalten der Methode. Das Ziel, eine Methode zu entwickeln, deren Rechenaufwand linear mit der Systemgröße skaliert, konnte nahezu erreicht werden. Die wesentlichen Teilalgorithmen zur Berechnung der Kohn-Sham-Matrix skalieren linear oder wie $N \log(N)$ mit der Größe des Systems N . Ein noch zu lösendes Problem ist die Berechnung der neuen Dichtematrix aus der Kohn-Sham-Matrix in der SCF-Prozedur. Die Diagonalisierung, die dafür bisher eingesetzt wurde skaliert wie N^3 . Um auch hierfür ein günstiges Skalenverhalten zu erreichen, bietet sich der Einsatz von Methoden an, wie sie in der Literatur vorgeschlagen [9–13] wurden.

Um die Größenordnung der simulierbaren Systeme nochmals zu steigern ist vorgesehen, die GAPW-Methode in Zukunft als Teil von sogenannten „Embedding“-Methoden einzusetzen. Dabei wird nur der zentrale, chemisch aktive Teil eines Systems quantenmechanisch beschrieben, während die Umgebung des aktiven Zentrums klassisch oder semi-empirisch behandelt wird. Dadurch können sterische und elektrostatische Einflüsse der Umgebung in die Simulation miteinbezogen werden. Der Einsatz von „Embedding“-Methoden wird Systemgrößen von einigen Tausend Atomen zugänglich machen.

Anhang A

Ebene Wellen

In diesem Anhang werden einige grundlegende Eigenschaften von ebenen Wellen und Fourier-Transformationen dargestellt. Er soll hauptsächlich als Referenz für die im Haupttext und in Anhang B angesprochenen Konzepte dienen.

A.1 Allgemeine Eigenschaften

A.1.1 Wellengleichung

Stationäre ebene Wellen

$$\phi(\mathbf{g}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} \quad (\text{A.1})$$

sind die Elementarlösungen der zeitunabhängigen Wellengleichung

$$-\frac{\Delta}{2} \phi(\mathbf{r}) = E \phi(\mathbf{r}), \quad (\text{A.2})$$

mit dem Laplace-Operator

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Die Energie-Eigenwerte E sind

$$E = \frac{1}{2} \mathbf{g}^2.$$

Ebene Wellen bilden eine vollständige orthogonale Basis

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} \phi(\mathbf{g}, \mathbf{r})^* \phi(\mathbf{g}', \mathbf{r}) &= \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{g}' - \mathbf{g})\mathbf{r}} \\ &= (2\pi)^3 \delta(\mathbf{g}' - \mathbf{g}), \end{aligned}$$

wobei δ die Diracsche Delta-Distribution¹ bezeichnet. In der Quantenmechanik hat die Wellengleichung ihre Entsprechung in der stationären Schrödingergleichung eines freien

¹Eine ausführliche Diskussion von Distributionen übersteigt den Rahmen dieses eher technischen Anhangs. Es wird empfohlen, die mathematisch korrekten Definitionen und Ableitungen einem der Lehrbücher zur theoretischen Physik, wie z. B. [105] zu entnehmen.

Teilchens. Da ebene Wellen nicht normierbar sind, muß man die Elementarlösungen zu einem Wellenpaket superponieren, um eine normierbare Wellenfunktion zu erhalten

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{g} \hat{\psi}(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}}.$$

Da die Wellengleichung eine lineare Differentialgleichung ist, sind auch die Wellenfunktionen $\psi(\mathbf{r})$ Lösungen von ihr.

Ebene Wellen sind aber nicht nur Lösungen der potentialfreien Schrödingergleichung, sondern auch für den Fall, daß das Potential stückweise konstant ist (mit der Verallgemeinerung komplexer \mathbf{g} -Vektoren), und für den Fall periodischer Randbedingungen.

A.1.2 Periodische Randbedingungen

Die Schrödinger-Gleichung eines freien Teilchens in periodischen Randbedingungen wird ebenfalls durch ebene Wellen gelöst. In diesem Fall sind die Wellenvektoren \mathbf{G} , die die ebenen Wellen

$$\phi(\mathbf{G}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$$

charakterisieren, quantisiert

$$\mathbf{G} = \left(\frac{2\pi}{L_1} k_1, \frac{2\pi}{L_2} k_2, \frac{2\pi}{L_3} k_3 \right) \quad k_1, k_2, k_3 \in \mathbf{Z},$$

wobei L_1, L_2, L_3 die Seitenlängen des periodisch wiederholten orthorombischen Volumens Ω sind. Die periodischen Wellenfunktionen freier Teilchen in Ω haben dann die Form

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \hat{\psi}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}.$$

Umgekehrt erhält man die Koeffizienten $\hat{\psi}(\mathbf{G})$ aus $\psi(\mathbf{r})$ durch

$$\hat{\psi}(\mathbf{G}) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}}.$$

A.2 Fourier-Transformation

Im letzten Abschnitt wurde deutlich, daß die Darstellungen von Wellenfunktionen im Ortsraum im dazu reziproken Raum der Wellenvektoren äquivalent sind, und sich aufeinander abbilden lassen. Die Abbildungen zwischen den Darstellungen sind die Fourier-Transformationen², weshalb man auch vom reziproken Raum als dem Fourier-Raum und

²Die in diesem Abschnitt angegebenen Definitionen und Eigenschaften dienen lediglich als technische Referenz für die im Haupttext benutzten Konzepte und Notationen. Es wird wiederum empfohlen, die mathematisch korrekten Definitionen und Beweise einem der Lehrbücher zur theoretischen Physik, wie z. B. [105] zu entnehmen.

von der Darstellung einer Funktion im reziproken Raum als den Fourier-Komponenten spricht. Aufgrund der physikalischen Interpretation nennt man den reziproken Raum auch Impulsraum.

A.2.1 Definition

Die zueinander inversen Fourier-Transformationen (FT) im dreidimensionalen kontinuierlichen Raum sind definiert als

$$f(\mathbf{r}) = \text{FT}[\hat{f}](\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{g} \hat{f}(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} \quad (\text{A.3})$$

$$\hat{f}(\mathbf{g}) = \text{FT}[f](\mathbf{g}) = \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{g}\mathbf{r}}. \quad (\text{A.4})$$

A.2.2 Eigenschaften

Reziprozität

Die Fourier-Transformationen (A.3) und (A.4) sind zueinander invers

$$\begin{aligned} \hat{f}(\mathbf{g}) &= \text{FT}[\text{FT}[\hat{f}]](\mathbf{g}) \\ f(\mathbf{r}) &= \text{FT}[\text{FT}[f]](\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

FT von Ableitungen

Die Fourier-Transformation einer abgeleiteten Funktion ist

$$\text{FT} \left[\left(\frac{\partial}{\partial r_j} \right)^m f(\mathbf{r}) \right] = (ig_j)^m \hat{f}(\mathbf{g}). \quad (\text{A.6})$$

Transformation des Produktes in eine Faltung

Unter einer Faltung zweier Funktionen g, h versteht man den Ausdruck

$$[g \circ h](\mathbf{x}) = \int d\mathbf{y} g(\mathbf{x} - \mathbf{y}) h(\mathbf{y}).$$

Die Fourier-Transformation eines Produktes zweier Funktionen ergibt eine Faltung der Fourier-Transformierten

$$\text{FT}[gh] = \hat{g} \circ \hat{h} \quad (\text{A.7})$$

Transformation einer reellen Funktion

Für die Fourier-Komponenten $\hat{f}(\mathbf{g})$ einer reellen Funktion f gilt

$$\hat{f}(-\mathbf{g}) = \hat{f}(\mathbf{g})^*. \quad (\text{A.8})$$

A.2.3 Diskrete Fourier-Transformation

In Abschnitt A.1.2 wurde bereits angesprochen, daß der reziproke Raum bei Anwendung von periodischen Randbedingungen im Ortsraum diskret wird. Man spricht dann vom reziproken Gitter. Die Fourier-Transformationen haben dann die Form

$$f(\mathbf{r}) = \text{DFT}[\hat{f}](\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \hat{f}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (\text{A.9})$$

$$\hat{f}(\mathbf{G}) = \text{FT}[f](\mathbf{G}) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}}. \quad (\text{A.10})$$

In der ersten der beiden Gleichungen ist das Integral in eine Summe über das unendlich ausgedehnte reziproke Gitter übergegangen. Die zweite Gleichung bleibt fast unverändert. Allerdings erstreckt sich die Integration nur noch über die Einheitszelle des periodischen Systems, und als Argumente der Fourier-Transformierten kommen nur noch die G -Vektoren des reziproken Gitters in Frage.

Die Asymmetrie zwischen dem kontinuierlichen Ortsraum und dem diskreten reziproken Gitter wird aufgehoben, wenn man zusätzlich zu den periodischen Randbedingungen einen Ebene-Wellen-Cutoff G_C einführt. Das bedeutet, daß man nur solche G -Vektoren berücksichtigt, deren Komponenten kleiner sind als der Cutoff $G_1, G_2, G_3 < G_C$. Alternativ zum Cutoff kann man auch eine Cutoff-Energie

$$E_C = \frac{1}{2} \mathbf{G}_C^2$$

vorgeben. Im Ortsraum entspricht die Einführung des Ebene-Wellen-Cutoff einer Diskretisierung des Raumes mit dem Gitterabstand

$$d = \frac{\pi}{G_C}.$$

Damit hat man nun sowohl für den Impulsraum als auch für den Ortsraum eine Darstellung als diskretes, endliches Gitter

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= (d j_1, d j_2, d j_3) & j_i &= 0, \dots, N_i - 1 \\ \mathbf{G} &= \left(\frac{2\pi}{L_1} k_1, \frac{2\pi}{L_2} k_2, \frac{2\pi}{L_3} k_3 \right) & k_i &= -N_i/2, \dots, N_i/2. \end{aligned}$$

Die Fourier-Transformationen sind nun wieder ein-eindeutige Abbildungen zwischen Funktionen auf dem Ortsraum- und dem Impulsraum-Gitter.

$$\begin{aligned} f(\mathbf{R}) &= \text{FFT}[\hat{f}](\mathbf{R}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} \hat{f}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}} \\ \hat{f}(\mathbf{G}) &= \text{FFT}[f](\mathbf{G}) = \frac{\Omega}{N} \sum_{\mathbf{R}} f(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{R}}, \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

mit $N = N_1 N_2 N_3$. Es sind diese Fourier-Transformationen, die in der QUICKSTEP-Implementierung der GAPW-Methode durch FFT ausgeführt werden, und dadurch den effizienten Darstellungswechsel zwischen dem Ortsraum und dem Raum der Wellenvektoren ermöglichen, der ein ganz wesentlicher Baustein der GAPW-Methode ist.

Anhang B

Gauß-Funktionen

Es kommt nicht von ungefähr, daß die Gauß-Kurve zusammen mit ihrem „Entdecker“ Carl-Friedrich Gauß auf dem deutschen 10-DM-Schein abgebildet ist. Zwar verdankt die Gauß-Kurve ihre Berühmtheit vor allem ihrer Bedeutung für die Statistik, wo sie die Normalverteilung von Zufallsgrößen beschreibt, darüberhinaus zeigen Gauß-Funktionen jedoch eine ganze Reihe außergewöhnlicher Eigenschaften, die sie unter den elementaren Funktionen auszeichnen.

In den verschiedenen Abschnitten dieses Anhangs sollen die wichtigsten grundlegenden Eigenschaften und diejenigen, die eine besondere Bedeutung im Hinblick auf die GAPW-Methode haben, kurz dargelegt werden.

B.1 Allgemeine Eigenschaften

Als Gauß-Funktionen bezeichnet man Funktionen des Typs

$$g(x) = \mathcal{P}(x - X_A) e^{-\alpha(x - X_A)^2}, \quad (\text{B.1})$$

wobei \mathcal{P} ein beliebiges Polynom ist. Der Parameter X_A legt das Zentrum der Gauß-Funktion fest. Ist \mathcal{P} ein Monom

$$\mathcal{P}(x - X_A) = (x - X_A)^l,$$

spricht man von einer primitiven Gauß-Funktion. Eine solche Gauß-Funktion ist symmetrisch (l gerade) oder antisymmetrisch (l ungerade) bezüglich des Zentrums X_A . Der Exponent α bestimmt das asymptotische Verhalten der Gauß-Funktion. Ein großer Exponent bewirkt ein schnelles Abfallen der Funktion und damit eine geringe Ausdehnung. Umgekehrt sind Gauß-Funktionen mit kleinem Exponenten stark ausgedehnt und haben einen flacheren Verlauf.

B.1.1 Der lineare harmonische Oszillator

Gauß-Funktionen treten in Form der Hermiteschen Funktionen als Lösungen des linearen harmonischen Oszillators auf. Das Problem wird durch die Gleichung

$$\left\{ \frac{d^2}{dx^2} - x^2 + \zeta_n \right\} \chi_n(x) = 0$$

definiert, wobei $\chi_n(x)$ die Wellenfunktionen eines Teilchens in einem Parabelpotential $V \propto x^2$ beschreibt. Entsprechend $\zeta_n = 2n + 1$, $n = 0, 1, 2, \dots$ erhält man als Lösung der Gleichung

$$\chi_n(x) = H_n(x) e^{-x^2/2},$$

mit den Hermiteschen Polynomen

$$H_n(x) = e^{x^2/2} \left(x - \frac{d}{dx} \right)^n e^{-x^2/2}.$$

B.1.2 Ableitung

Die Ableitung einer primitiven Gauß-Funktion nach der Ortskoordinate ist eine Gauß-Funktionen der Form

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dx} (x - X_A)^l e^{-\alpha(x - X_A)^2} \\ &= \begin{cases} (l(x - X_A)^{l-1} - 2\alpha(x - X_A)^{l+1}) e^{-\alpha(x - X_A)^2} & \text{für } l > 0 \\ -2\alpha(x - X_A)^{l+1} e^{-\alpha(x - X_A)^2} & \text{für } l = 0 \end{cases} \quad (\text{B.2}) \end{aligned}$$

mit demselben Exponenten. Der Grad der resultierenden Monome ist um eins höher bzw. niedriger als der des ursprünglichen Monoms.

B.1.3 Produkt

Das Produkt zweier primitiver Gauß-Funktionen ergibt wiederum eine Gauß-Funktion.

$$\begin{aligned} g_a &= (x - X_A)^{l_a} e^{-\alpha(x - X_A)^2} \\ g_b &= (x - X_B)^{l_b} e^{-\beta(x - X_B)^2} \\ g_{ab} = g_a g_b &= (x - X_A)^{l_a} (x - X_B)^{l_b} \kappa e^{-(\alpha + \beta)(x - X_C)^2}, \quad (\text{B.3}) \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} \kappa &= \exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta}(X_A - X_B)^2\right) \\ X_C &= \frac{\alpha X_A + \beta X_B}{\alpha + \beta}. \end{aligned}$$

Der Exponent der Produkt-Gauß-Funktion ist die Summe der Exponenten der Faktoren. Daher ist ein Produkt von Gauß-Funktionen immer stärker lokalisiert als jeder der Faktoren. Das Zentrum des Produktes liegt auf der Strecke, die die Zentren der Faktoren verbindet. Es ergibt sich als das mit den Exponenten gewichtete Mittel der Zentren der Faktoren. Das Produkt der Gauß-Funktionen ist umso stärker gedämpft, je weiter die Zentren der Faktoren auseinanderliegen. Der Vorfaktor κ des Produktes fällt exponentiell mit dem Quadrat des Abstandes ab. Bei der Multiplikation der Gauß-Funktionen ergibt sich der Grad des Polynoms im Produkt als die Summe der Grade der Monome in den Faktoren.

B.2 Gauß-Funktionen als Basis für Wellenfunktionen

Wellenfunktionen atomarer und molekularer Systeme zeigen ein asymptotisches Verhalten, daß durch Slater-Funktionen

$$\xi(r) \propto e^{-\alpha r}$$

beschrieben wird. Dennoch haben sich Slater-Funktionen als Basis-Funktionen für molekulare Ab-initio-Rechnungen nicht durchsetzen können. Der Grund liegt darin, daß einige Matrixelemente des Hamilton-Operators eines molekularen Systems mit Slater-Funktionen sehr schwierig auszuwerten sind. Gerade darin liegt aber der unschätzbare Vorteil von Gauß-Funktionen. Aufgrund der oben geschilderten Eigenschaften lassen sich Algorithmen zur analytischen Integration von Matrixelementen konstruieren¹. Diese äußerst effizienten Algorithmen sind Kernbestandteil fast aller bekannten Quantenchemie-Programmpakete. Eine weitere Voraussetzung für den Erfolg der Gauß-Funktionen als Basisfunktionen ist die Tatsache, daß man das Slater-artige asymptotische Verhalten molekularer Wellenfunktionen durch Linearkombinationen von primitiven Gauß-Funktionen, deren Exponenten eine geometrische Reihe bilden, über eine relativ große Längenskala hinweg sehr gut annähern kann. Die daraus resultierende Genauigkeit der Basisätze hat in Verbindung mit der Effizienz der Integrationsalgorithmen dazu geführt, daß Gauß-Funktionen die am häufigsten verwendeten Basisfunktionen in der Quantenchemie geworden sind.

B.2.1 3-dimensionale Gauß-Funktionen

Damit Gauß-Funktionen als Basisfunktionen dienen können, müssen sie als 3-dimensionale Objekte definiert werden. Dabei unterscheidet man zwei Ansätze. Die erste Möglichkeit,

¹siehe Abschnitt B.3

die sich anbietet ist, ein dreifaches Produkt eindimensionaler Gauß-Funktionen zu bilden. Man bezeichnet die resultierende Funktion

$$g_a(\mathbf{r}) = (x - X_A)^{a_x} (y - Y_A)^{a_y} (z - Z_A)^{a_z} e^{-\alpha((x - X_A)^2 + (y - Y_A)^2 + (z - Z_A)^2)} \\ = (\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)^a e^{-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)^2} \quad (\text{B.4})$$

als kartesische Gauß-Funktion. Die zweite Möglichkeit besteht darin, nur den Radialteil der Funktion als Gauß-Funktion wählen und den Winkelanteil durch Kugelflächenfunktionen festzulegen

$$g^{\ell m}(\mathbf{r}) = S^{\ell m}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^\ell e^{-\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^2} \quad (\text{B.5})$$

Diese Variante bezeichnet man als sphärische Gauß-Funktion. Die Symbole $S^{\ell m}$ bezeichnen die reellen Kugelflächenfunktionen, wie sie in Abschnitt C.1 definiert sind.

Während die kartesischen Gauß-Funktionen in die kartesischen Koordinaten x, y, z separierbar sind, sind die sphärischen Gauß-Funktionen in die sphärischen Koordinaten r, θ, ϕ separierbar. Insbesondere sind sie Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators mit der Drehimpulsquantenzahl ℓ und der magnetischen Quantenzahl m . Dennoch spricht man auch bei den kartesischen Gauß-Funktionen von Funktionen eines bestimmten Drehimpulses ℓ . Gemeint ist damit die Ordnung $|\mathbf{a}| = a_x + a_y + a_z$ des Monoms $(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)^a$. Der Grund dafür ist, daß es eine lineare Abbildung $S_a^{\ell m}$ zwischen den kartesischen Gauß-Funktionen der Ordnung ℓ und den sphärischen Gauß-Funktionen zum Drehimpuls ℓ gibt

$$g^{\ell m}(\mathbf{r}) = \sum_{|\mathbf{a}|=\ell} S_a^{\ell m} g_a(\mathbf{r}). \quad (\text{B.6})$$

Die Koeffizienten $S_a^{\ell m}$ sind in Tabelle B.1 angegeben. Diese Abbildung ist jedoch nicht ein-eindeutig, da nicht alle kartesischen Gauß-Funktionen linear unabhängig voneinander sind. So gibt es $(\ell + 1)(\ell + 2)/2$ kartesische und $2\ell + 1$ sphärische Funktionen mit dem Drehimpuls ℓ . Aus diesem Grund benutzt man meist die sphärischen Gauß-Funktionen als Basisfunktionen. Konkrete Operationen wie die numerische oder analytische Integration werden jedoch in den kartesischen Funktionen ausgeführt, da diese in die Anteile der drei Koordinatenrichtungen separiert werden können, und anschließend auf sphärische Form transformiert.

Die in den letzten Abschnitten abgeleiteten Formeln für Produkte und Ableitungen von eindimensionalen Gauß-Funktionen verallgemeinern sich direkt auf 3-dimensionale kartesische Gauß-Funktionen, wenn man die Ortskoordinaten als Vektor interpretiert.

B.2.2 Kontraktionen

Primitive Gauß-Funktionen sind an sich noch keine orbitalähnlichen Basisfunktionen. Erst die Linearkombination einiger Primitiver mit unterschiedlichen Exponenten kann Funktio-

	1	x	y	z	x^2	xy	y^2	xz	yz	z^2
s	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$									
p_{-1}			$\sqrt{\frac{-3}{4\pi}}$							
p_0				$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}$						
p_1		$\sqrt{\frac{-3}{4\pi}}$								
d_{-2}					$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}$					
d_{-1}								$\sqrt{\frac{-15}{4\pi}}$		
d_0					$\sqrt{\frac{-5}{16\pi}}$		$\sqrt{\frac{-5}{16\pi}}$			$\sqrt{\frac{5}{4\pi}}$
d_1								$\sqrt{\frac{-15}{4\pi}}$		
d_2					$\sqrt{\frac{15}{16\pi}}$		$\sqrt{\frac{-15}{16\pi}}$			

	x^3	x^2y	xy^2	y^3	x^2z	xyz	y^2z	xz^2	yz^2	z^3
f_{-3}		$\sqrt{\frac{-315}{32\pi}}$		$\sqrt{\frac{35}{32\pi}}$						
f_{-2}						$\sqrt{\frac{105}{4\pi}}$				
f_{-1}		$\sqrt{\frac{21}{32\pi}}$		$\sqrt{\frac{21}{32\pi}}$					$\sqrt{\frac{-21}{2\pi}}$	
f_0					$\sqrt{\frac{-63}{16\pi}}$		$\sqrt{\frac{-63}{16\pi}}$			$\sqrt{\frac{7}{4\pi}}$
f_1	$\sqrt{\frac{21}{32\pi}}$		$\sqrt{\frac{21}{32\pi}}$					$\sqrt{\frac{-21}{2\pi}}$		
f_2					$\sqrt{\frac{105}{16\pi}}$		$\sqrt{\frac{-105}{16\pi}}$			
f_3	$\sqrt{\frac{-35}{32\pi}}$		$\sqrt{\frac{315}{32\pi}}$							

Tabelle B.1: Koeffizienten $S_a^{\ell m}$ der Abbildung von kartesischen zu sphärischen Gauß-Funktionen.

nen beschreiben, die Orbitalcharakter haben. Es ist also notwendig, relativ viele primitive Gauß-Funktionen für eine qualitativ hochwertige Rechnung zu verwenden. Aufgrund der funktionalen Form der Gauß-Funktionen kann dies bei molekularen Systemen zu linearen Abhängigkeiten in der Basis führen. Darüberhinaus erfordert eine große Zahl von Basisfunktionen einen hohen Aufwand bei der Lösung der Hamilton-Gleichung des Systems. So skaliert z. B. die Diagonalisierung des Hamilton-Operators in einer Basis mit der dritten Potenz der Anzahl der Basisfunktionen.

Beide Probleme können wesentlich verringert werden, indem man kontrahierte Gauß-Basisfunktionen benutzt, die aus orbitalähnlichen Linearkombinationen bestehen

$$\varphi_\mu^{\ell m}(\mathbf{r}) = \sum_j C_{j\mu} g_j^{\ell m}(\mathbf{r})$$

$$= S^{\ell m}(\mathbf{r}) r^{\ell} \sum_j C_{j\mu} e^{-\alpha_j \mathbf{r}^2}. \quad (\text{B.7})$$

In diesen Linearkombinationen sind jeweils nur Funktionen einer einzigen Winkelsymmetrie, aber mit unterschiedlichen Exponenten, vertreten. Im allgemeinen werden die Koeffizienten so gewählt, daß die Basisfunktionen φ_{μ} der Normierung

$$\int d\mathbf{r} |\varphi_{\mu}(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad (\text{B.8})$$

genügen. Man unterscheidet mehrere Typen von Kontraktionen:

Allgemeine Kontraktion („General Contraction“)

Für jede Drehimpulsquantenzahl ℓ steht ein Satz von Primitiven mit den Exponenten $\alpha_1^{\ell}, \dots, \alpha_{n^{\ell}}^{\ell}$ zur Verfügung. Die Basisfunktionen werden als Linearkombination aller vorhandenen Primitiven gebildet

$$\begin{aligned} \varphi_{\mu}^{\ell m}(\mathbf{r}) &= \sum_{j=1}^{n^{\ell}} C_{j\mu} g_j^{\ell m}(\mathbf{r}) \\ &= S^{\ell m}(\mathbf{r}) r^{\ell} \sum_{j=1}^{n^{\ell}} C_{j\mu} e^{-\alpha_j^{\ell} \mathbf{r}^2}. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Segmentierte Kontraktion („Segmented Contraction“)

Auch hier steht für jede Drehimpulsquantenzahl ℓ ein Satz von Primitiven mit den Exponenten $\alpha_1^{\ell}, \dots, \alpha_{n^{\ell}}^{\ell}$ zur Verfügung. Die Exponenten werden jedoch noch in Gruppen unterteilt, so daß jede Basisfunktion nur einen Teilbereich der Exponenten nutzt

$$\begin{aligned} \varphi_{\mu}^{\ell m}(\mathbf{r}) &= \sum_{j=j_1^{\mu}}^{j_n^{\mu}} C_{j\mu} g_j^{\ell m}(\mathbf{r}) \\ &= S^{\ell m}(\mathbf{r}) r^{\ell} \sum_{j=j_1^{\mu}}^{j_n^{\mu}} C_{j\mu} e^{-\alpha_j^{\ell} \mathbf{r}^2}. \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Auf diese Weise entsteht eine flexiblere Basis, die jedoch auch mehr Funktionen enthält. Außerdem sind die Funktionen nicht mehr orbitalähnlich. Es ist aber mit diesem Typ der Kontraktion möglich, den inneren und den Valenzbereich der Elektronenschalen zu trennen. Dies wird vor allem praktiziert, um aus den Exponenten im Valenzbereich mehrere Basisfunktionen zu bilden, während man für den inneren Bereich nur eine einzige Funktion hat. Diese Art der Kontraktion wird hauptsächlich für All-Elektronen-Rechnungen eingesetzt. Entsprechend der Anzahl von Basisfunktionen im Valenzbereich spricht man von „Single Zeta“- , „Double Zeta“- , „Triple Zeta“- etc. Basissätzen.

Geteilte Exponenten („Shared Exponents“)

Diese Art der Basis wird auch Familien-Basis („Family Basis“) genannt. Bei dieser Kontraktion verwendet man denselben Satz von Exponenten $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ für alle Drehimpulse. Alle Basisfunktionen sind allgemeine Kontraktionen mit allen Exponenten

$$\begin{aligned} \varphi_{\mu}^{\ell m}(\mathbf{r}) &= \sum_{j=1}^n C_{j\mu} g_j^{\ell m}(\mathbf{r}) \\ &= S^{\ell m}(\mathbf{r}) r^{\ell} \sum_{j=1}^n C_{j\mu} e^{-\alpha_j \mathbf{r}^2}. \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

B.2.3 Polarisationsfunktionen

Normalerweise werden Basisfunktionen in atomaren Rechnungen generiert. Dabei erhält man Funktionen zu allen Drehimpulsen, die in dem entsprechenden atomaren System vorkommen. Um die Flexibilität der Basis zu steigern, fügt man für molekulare Rechnungen häufig einzelne primitive Gauß-Funktionen zur atomaren Basis hinzu, die zum nächsthöheren Drehimpuls gehören. Man nennt diese zusätzlichen Basisfunktionen Polarisationsfunktionen. Der Name rührt daher, daß diese Funktionen der Basis die Freiheit geben sollen, eine Polarisation der Ladungsverteilung zu beschreiben, wie sie das elektrische Feld einer molekularen Umgebung induziert. In erster Näherung kann dieses Feld als homogen angenommen werden, so daß die entsprechende Änderung der Orbitale $\Delta\psi$ durch den Gradienten der Basisfunktionen wiedergegeben wird

$$\Delta\psi(\mathbf{r}) \propto \nabla_r \varphi(\mathbf{r}).$$

Gemäß der Formeln für die Ableitung beinhaltet der Gradient auch Anteile des jeweils nächsthöheren Drehimpulses. Da diese Anteile für den höchsten im Atom vorkommenden Drehimpuls nicht in der Basis enthalten sind, müssen sie in Form der Polarisationsfunktionen hinzugefügt werden. Wenn man dies Konzept konsequent verfolgt, muß man als Polarisationsfunktionen eigentlich die räumlichen Ableitungen der Basisfunktionen zum höchsten vorkommenden Drehimpuls verwenden. In der Praxis hat es sich jedoch als ausreichend erwiesen, diese Ableitungen nur grob durch ein oder zwei primitive Gauß-Funktionen anzunähern.

B.2.4 Diffuse Funktionen

Die Tatsache, daß das asymptotische Verhalten molekularer Wellenfunktionen durch Gauß-Funktionen nicht exakt wiedergegeben werden kann, wurde bereits in vorangehenden Abschnitten diskutiert. Die Beschreibung ist jedoch umso besser, je mehr Primitive mit immer kleineren Exponenten in der Basis enthalten sind. Da das Verhalten

der Ausläufer der Wellenfunktionen für die Bindungssituation eines molekularen Systems meist eine untergeordnete Rolle spielt, enthalten die meisten Basissätze kaum Exponenten, die kleiner als etwa 0.1 sind. Dies stellt einen guten Kompromiß zwischen Kompaktheit und Genauigkeit der Basissätze dar. In denjenigen Fällen, in denen eine genaue Beschreibung der weiter außen liegenden Bereiche der Wellenfunktion von Bedeutung ist, fügt man der Basis diffuse primitive Gauß-Funktionen hinzu, deren Exponenten entsprechend kleiner sind, als die bereits vorhandenen.

B.3 Analytische Integrale mit Gauß-Funktionen

Der Erfolg von Gauß-Funktionen als Basisfunktionen in der Quantenchemie begründet sich vor allem darauf, daß man für sie effiziente Algorithmen zur analytischen Integration von Matrixelementen konstruieren kann. Auch in der Implementation der GAPW-Methode in QUICKSTEP spielen diese Algorithmen eine wesentliche Rolle. Sie beruhen allesamt auf Rekursionsrelationen für kartesische Gauß-Funktionen, die es ermöglichen, ausgehend von Integralen mit Funktionen vom s-Typ die Integrale für höhere Drehimpulse abzuleiten.

In den folgenden Abschnitten werden die elementaren Relationen abgeleitet, die den Rekursionsalgorithmen zugrundeliegen, und es werden Rekursionsformeln für alle wichtigen Matrixelemente der GAPW-Methode angegeben.

B.3.1 Elementare Operationen

Rekursionsformeln sind Formeln, die lineare Verknüpfungen zwischen Matrixelementen herstellen, deren beteiligte Primitive unterschiedliche Drehimpulse haben, in der Weise, daß eines der Matrixelemente einen höheren Drehimpuls enthält als alle anderen. Dieses Matrixelement läßt sich dann als Linearkombination der anderen Matrixelemente mit niedrigeren beteiligten Drehimpulsen darstellen. Auf diese Weise kann man, ohne die Integration wirklich auszuführen, ein Matrixelement berechnen, wenn man die Matrixelemente mit niedrigeren Drehimpulsen kennt. Ist die Relation unabhängig vom absoluten Wert der Drehimpulse, kann dieselbe Relation immer wieder eingesetzt werden, um Matrixelemente mit immer höheren Drehimpulsen auszurechnen. Das einzige Integral, das tatsächlich ausgewertet werden muß, ist das Startintegral. Meist ist dies das Integral, an dem nur Funktionen vom s-Typ beteiligt sind.

Die hier verwendete Notation und viele der Rekursionformeln, die abgeleitet werden, basieren auf der Arbeit von Obara und Saika [87]. Darin werden in einer Bra/Ket-Schreibweise

mit runden Klammern primitive kartesische Gauß-Funktionen mit

$$\begin{aligned} | \mathbf{a} \rangle &= g_a(\mathbf{r}) \\ &= (\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)^a e^{-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)^2}, \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

und Matrixelemente zwischen Primitiven mit

$$\langle \mathbf{a} | \hat{O} | \mathbf{b} \rangle = \int d\mathbf{r} g_a(\mathbf{r}) \hat{O} g_b(\mathbf{r}) \quad (\text{B.13})$$

bezeichnet. Der Differenzvektor der Zentren der beteiligten Primitiven wird mit

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B$$

bezeichnet.

Um Rekursionsformeln abzuleiten, benötigt man Operationen, die die Drehimpulsindices der Primitiven im Matrixelement absenken oder anheben. Von diesen Operationen zur Manipulation der Drehimpulsindices der Primitiven gibt es im wesentlichen zwei. Die erste davon ist die Index-Verschiebung. Dabei wird durch einfache algebraische Umformung der Drehimpulsindex auf der einen Seite des Matrixelements angehoben und auf der anderen Seite abgesenkt. Als Beispiel dient hier ein Matrixelement der Überlapp-Matrix:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{a} | | \mathbf{b} + 1_i \rangle &= \langle \mathbf{a} | (r_i - R_{B,i}) | \mathbf{b} \rangle \\ &= \langle \mathbf{a} | r_i - R_{A,i} + R_{A,i} - R_{B,i} | \mathbf{b} \rangle \\ &= \langle \mathbf{a} | r_i - R_{A,i} | \mathbf{b} \rangle + \langle \mathbf{a} | R_{A,i} - R_{B,i} | \mathbf{b} \rangle \\ &= \langle \mathbf{a} + 1_i | | \mathbf{b} \rangle + R_i \langle \mathbf{a} | | \mathbf{b} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Wie der Name schon sagt, gewinnt man durch diese Operation nichts, da sie sich nicht als echte Rekursionsrelation gebrauchen läßt. Sie dient jedoch als wichtigstes Mittel zur Ableitung echter Rekursionrelationen. Analog zu (B.14) läßt sich die Index-Verschiebung für alle Operatoren, die ausschließlich von \mathbf{r} abhängen, ableiten:

$$\langle \mathbf{a} | \mathcal{O}(\mathbf{r}) | \mathbf{b} + 1_i \rangle = \langle \mathbf{a} + 1_i | \mathcal{O}(\mathbf{r}) | \mathbf{b} \rangle + R_i \langle \mathbf{a} | \mathcal{O}(\mathbf{r}) | \mathbf{b} \rangle. \quad (\text{B.15})$$

Ebenso gilt

$$\langle \mathbf{a} | \frac{\partial^n}{\partial r_j^n} | \mathbf{b} + 1_i \rangle = \langle \mathbf{a} + 1_i | \frac{\partial^n}{\partial r_j^n} | \mathbf{b} \rangle + R_i \langle \mathbf{a} | \frac{\partial^n}{\partial r_j^n} | \mathbf{b} \rangle \quad \text{für } i \neq j. \quad (\text{B.16})$$

Nur ein wenig komplizierter ist die Ableitung von

$$\langle \mathbf{a} | \frac{\partial}{\partial r_i} | \mathbf{b} + 1_i \rangle = \langle \mathbf{a} + 1_i | \frac{\partial}{\partial r_i} | \mathbf{b} \rangle + R_i \langle \mathbf{a} | \frac{\partial}{\partial r_i} | \mathbf{b} \rangle + \langle \mathbf{a} | | \mathbf{b} \rangle \quad (\text{B.17})$$

und

$$(\mathbf{a} | T | \mathbf{b} + 1_i) = (\mathbf{a} + 1_i | T | \mathbf{b}) + R_i (\mathbf{a} | T | \mathbf{b}) - (\mathbf{a} | \frac{\partial}{\partial r_i} | \mathbf{b}), \quad (\text{B.18})$$

mit dem Operator der kinetischen Energie $T = -\Delta/2$.

Die zweite Operation zur Indexmanipulation ist die Ableitung. Man nutzt hierbei aus, daß die Matrixelemente als Integrale über den Ortsraum nicht von der Integrationsvariablen abhängen

$$\frac{\partial}{\partial r_i} (\mathbf{a} | \mathcal{O} | \mathbf{b}) = 0. \quad (\text{B.19})$$

Als Beispiel dienen wiederum die Überlappmatrixelemente:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial r_i} (\mathbf{a} || \mathbf{b}) \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial r_i} \mathbf{a} || \mathbf{b} \right) + (\mathbf{a} || \frac{\partial}{\partial r_i} \mathbf{b}) \\ &= a_i (\mathbf{a} - 1_i || \mathbf{b}) - 2\alpha (\mathbf{a} + 1_i || \mathbf{b}) \\ &\quad + b_i (\mathbf{a} || \mathbf{b} - 1_i) - 2\beta (\mathbf{a} || \mathbf{b} + 1_i). \end{aligned}$$

Soweit wurde nur von den Regeln (B.2) zur Ableitung einer kartesischen Gauß-Funktion Gebrauch gemacht. Wendet man nun auf den letzten Term dieser Gleichung die Indexverschiebung an erhält man

$$\begin{aligned} 0 &= a_i (\mathbf{a} - 1_i || \mathbf{b}) - 2\alpha (\mathbf{a} + 1_i || \mathbf{b}) \\ &\quad + b_i (\mathbf{a} || \mathbf{b} - 1_i) \\ &\quad - 2\beta \left[(\mathbf{a} + 1_i || \mathbf{b}) + R_i (\mathbf{a} || \mathbf{b}) \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

Dies ist nun eine echte Rekursionsrelation, wie man nach Umstellen der Terme erkennt

$$\begin{aligned} (\mathbf{a} + 1_i || \mathbf{b}) &= \frac{a_i}{2(\alpha + \beta)} (\mathbf{a} - 1_i || \mathbf{b}) + \frac{b_i}{2(\alpha + \beta)} (\mathbf{a} || \mathbf{b} - 1_i) \\ &\quad - \frac{\beta}{\alpha + \beta} R_i (\mathbf{a} || \mathbf{b}). \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

Nach demselben Prinzip, allein durch Anwenden der Ableitung und anschließendem Einsetzen der Index-Verschiebung, lassen sich Rekursionsformeln für sämtliche Matrixelemente ableiten, die in der GAPW-Methode vorkommen. Diese Rekursionsformeln sind im nächsten Abschnitt zusammengefaßt.

B.3.2 Rekursionsrelationen verschiedener Matrixelemente

Das allen hier dargestellten Rekursionsalgorithmen gemeinsame Vorgehen besteht darin, daß man zunächst die Integrale des jeweiligen Operators \mathcal{O} zwischen allen Primitiven vom s-Typ

$$(\mathbf{0}_a | \hat{\mathcal{O}} | \mathbf{0}_b) = \int d\mathbf{r} e^{-\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{R}_A)^2} \hat{\mathcal{O}} e^{-\beta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_B)^2}, \quad (\text{B.22})$$

berechnet. Anschließend wendet man die Rekursionsalgorithmen solange an, bis man alle benötigten Integrale berechnet hat. In diesem Abschnitt werden die Startintegrale und Rekursionsformeln für die Matrixelemente der GAPW-Methode angegeben.

1. Überlappmatrix

Startintegral:

$$(\mathbf{0}_a || \mathbf{0}_b) = \left(\frac{\pi}{\alpha + \beta} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \mathbf{R}^2 \right\} \quad (\text{B.23})$$

Rekursionsformel:

$$\begin{aligned} (\mathbf{a} + 1_i || \mathbf{b}) &= \frac{a_i}{2(\alpha + \beta)} (\mathbf{a} - 1_i || \mathbf{b}) + \frac{b_i}{2(\alpha + \beta)} (\mathbf{a} || \mathbf{b} - 1_i) \\ &\quad - \frac{\beta}{\alpha + \beta} R_i (\mathbf{a} || \mathbf{b}) \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

2. Kinetische Energie

Startintegral:

$$(\mathbf{0}_a | T | \mathbf{0}_b) = \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \left(3 - 2 \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \mathbf{R}^2 \right) (\mathbf{0}_a || \mathbf{0}_b) \quad (\text{B.25})$$

Rekursionsformel:

$$\begin{aligned} (\mathbf{a} + 1_i | T | \mathbf{b}) &= \frac{a_i}{2(\alpha + \beta)} (\mathbf{a} - 1_i | T | \mathbf{b}) + \frac{b_i}{2(\alpha + \beta)} (\mathbf{a} | T | \mathbf{b} - 1_i) \\ &\quad - \frac{\beta}{\alpha + \beta} R_i (\mathbf{a} | T | \mathbf{b}) + \frac{\beta}{\alpha + \beta} (\mathbf{a} | \frac{\partial}{\partial r_i} | \mathbf{b}) \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

3. Pseudopotential

Der nicht-lokale Anteil des Pseudopotentials in der Form von S. Goedecker [79,80] erfordert lediglich Überlappintegrale zwischen Basisfunktionen und den Gauß-Projektoren des Potentials, die sich mit den unter 1. angegebenen Relationen berechnen lassen. Der Fehlerfunktionsterm im Pseudopotential wird in der GAPW-Methode zu einem Coulombintegral umgeformt². Die entsprechenden Relationen werden weiter unten angegeben. Die folgenden Rekursionsrelationen beziehen sich auf den lokalen Anteil des Potentials.

²nicht Abschnitt 3.3 in Kapitel 3

Hier treten 3-Zentren-Überlappintegrale zwischen Gauß-Funktionen auf, bei denen der Index der mittleren Funktion wegen der Form des Potentials nur gerade Werte annimmt. Startintegral:

$$(\mathbf{0}_a | \mathbf{0}_c | \mathbf{0}_b) = \left(\frac{\alpha + \beta}{\alpha + \beta + \gamma} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{(\alpha + \beta)\gamma}{\alpha + \beta + \gamma} (\mathbf{P} - \mathbf{R}_C)^2 \right\} (\mathbf{0}_a || \mathbf{0}_b) \quad (\text{B.27})$$

Rekursionsformel:

$$\begin{aligned} (\mathbf{a} + \mathbf{1}_i | \mathbf{c} | \mathbf{b}) &= H_i (\mathbf{a} | \mathbf{c} | \mathbf{b}) \\ &+ \frac{a_i}{2(\alpha + \beta + \gamma)} (\mathbf{a} - \mathbf{1}_i | \mathbf{c} | \mathbf{b}) + \frac{b_i}{2(\alpha + \beta + \gamma)} (\mathbf{a} | \mathbf{c} | \mathbf{b} - \mathbf{1}_i) \\ &+ \frac{c_i}{2(\alpha + \beta + \gamma)} \left[(\mathbf{a} + \mathbf{1}_i | \mathbf{c} - 2\mathbf{i} | \mathbf{b}) + J_i (\mathbf{a} | \mathbf{c} - 2\mathbf{i} | \mathbf{b}) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.28})$$

Dabei wurde benutzt:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \frac{\alpha \mathbf{R}_A + \beta \mathbf{R}_B}{\alpha + \beta} \\ \mathbf{H} &= \frac{\beta \mathbf{R}_B + \gamma \mathbf{R}_C - (\beta + \gamma) \mathbf{R}_A}{\alpha + \beta + \gamma} \\ \mathbf{J} &= \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_C \end{aligned}$$

4. Coulomb-Integrale

Coulomb-Integrale kommen in der GAPW-Methode in vielfältiger Form vor. Sie treten als Ein-Zentren-Zwei-Elektronen-, Ein-Zentren-Zwei-Gauß-Funktionen-, Zwei-Zentren- und Drei-Zentren-Integrale auf. All diese Spezialfälle können jedoch mit derselben Rekursionsformel behandelt werden. Bei der Rekursion werden Hilfsintegrale gebraucht, die durch einen zusätzlichen Index (m) gekennzeichnet sind. Es gilt:

$$(\mathbf{a} \mathbf{b}, \mathbf{c} \mathbf{d}) = (\mathbf{a} \mathbf{b}, \mathbf{c} \mathbf{d})^{(m=0)}$$

Startintegral:

$$(\mathbf{0}_a \mathbf{0}_b, \mathbf{0}_c \mathbf{0}_d)^{(m)} = 2 \left(\frac{\rho}{\pi} \right)^{1/2} (\mathbf{0}_a || \mathbf{0}_b) (\mathbf{0}_c || \mathbf{0}_d) F_m(T) \quad (\text{B.29})$$

Rekursionsformel:

$$\begin{aligned} (\mathbf{a} + \mathbf{1}_i | \mathbf{b}, \mathbf{c} \mathbf{d})^{(m)} &= K_i (\mathbf{a} \mathbf{b}, \mathbf{c} \mathbf{d})^{(m)} + (W_i - P_i) (\mathbf{a} \mathbf{b}, \mathbf{c} \mathbf{d})^{(m+1)} \\ &+ \frac{a_i}{2\zeta} \left[(\mathbf{a} - \mathbf{1}_i | \mathbf{b}, \mathbf{c} \mathbf{d})^{(m)} - \frac{\rho}{\zeta} (\mathbf{a} - \mathbf{1}_i | \mathbf{b}, \mathbf{c} \mathbf{d})^{(m+1)} \right] \\ &+ \frac{b_i}{2\zeta} \left[(\mathbf{a} \mathbf{b} - \mathbf{1}_i, \mathbf{c} \mathbf{d})^{(m)} - \frac{\rho}{\zeta} (\mathbf{a} \mathbf{b} - \mathbf{1}_i, \mathbf{c} \mathbf{d})^{(m+1)} \right] \\ &+ \frac{c_i}{2(\zeta + \eta)} (\mathbf{a} \mathbf{b}, \mathbf{c} - \mathbf{1}_i | \mathbf{d})^{(m+1)} + \frac{d_i}{2(\zeta + \eta)} (\mathbf{a} \mathbf{b}, \mathbf{c} \mathbf{d} - \mathbf{1}_i)^{(m+1)} \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

Dabei wurde benutzt:

$$\zeta = \alpha + \beta, \quad \eta = \gamma + \delta, \quad \rho = \frac{\zeta \eta}{\zeta + \eta}$$

$$\mathbf{P} = \frac{\alpha \mathbf{R}_A + \beta \mathbf{R}_B}{\alpha + \beta}$$

$$\mathbf{Q} = \frac{\gamma \mathbf{R}_C + \delta \mathbf{R}_D}{\gamma + \delta}$$

$$\mathbf{K} = \mathbf{P} - \mathbf{R}_A$$

$$\mathbf{W} = \frac{\zeta \mathbf{P} + \eta \mathbf{Q}}{\zeta + \eta}$$

$$T = \rho (\mathbf{P} - \mathbf{Q})^2$$

$$F_m(T) = \int_0^1 dt t^{2m} \exp\{-Tt^2\}$$

Die unvollständige Gamma-Funktion $F_m(T)$ wird mit einer Routine von J.Almlöf berechnet.

5. Semi-analytische Berechnung der Matrixelemente des Kohn-Sham-Potentials

Die Rekursionsformeln für die Matrixelemente des Kohn-Sham-Potentials wurden in Abschnitt 3.4.3 ausführlich diskutiert. Sie werden hier der Vollständigkeit wegen nochmals aufgeführt.

Startintegrale:

$$(\mathbf{0}_a | V_{\text{KS}}^m(\mathbf{r}) | \mathbf{0}_b) \quad (\text{B.31})$$

Die Startintegrale werden auf dem FFT-Gitter in der Impulsraum- oder Ortsraum-Darstellung ausgewertet.

Rekursionsformel:

$$\begin{aligned} (\mathbf{a} + \mathbf{1}_i | V_{\text{KS}}^m | \mathbf{0}_B) &= \frac{\beta}{\alpha + \beta} R_i (\mathbf{a} | V_{\text{KS}}^m | \mathbf{0}_B) \\ &+ \frac{a_i}{2(\alpha + \beta)} (\mathbf{a} - \mathbf{1}_i | V_{\text{KS}}^m | \mathbf{0}_B) \\ &+ \frac{1}{2(\alpha + \beta)} (\mathbf{a} | V_{\text{KS}}^{m+1} | \mathbf{0}_B) \end{aligned} \quad (\text{B.32})$$

Dabei wurde benutzt:

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B \\ V_{\text{KS}}^m(\mathbf{r}) &= \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^{m_1} \left(\frac{\partial}{\partial y} \right)^{m_2} \left(\frac{\partial}{\partial z} \right)^{m_3} V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

B.4 Gauß-Funktionen und ebene Wellen

Die GAPW-Methode basiert ganz wesentlich auf der Darstellung von Gauß-Funktionen in ebenen Wellen und auf der Manipulation der Gauß-Funktionen in der dazu dualen Ortsraum-Darstellung auf dem FFT-Gitter. Dabei erweisen sich die Gauß-Funktionen in Bezug auf die damit verbundenen Näherungen als äußerst gut kontrollierbare Objekte. Die folgenden Abschnitte beleuchten noch einmal genau, wo die sensiblen Punkte bei der numerischen Manipulation von Gauß-Funktionen liegen, und analysieren die Gründe für die Robustheit, die Gauß-Funktionen dabei aufweisen.

B.4.1 Analytische Fourier-Transformation von Gauß-Funktionen

Einige der Erfahrungen mit der numerischen Manipulation von Gauß-Funktionen können verstanden werden, wenn man die Fourier-Transformierte einer Gauß-Funktion

$$f(x) = e^{-\alpha x^2}$$

betrachtet:

$$\hat{f}(g) = e^{-\frac{1}{4\alpha}g^2}. \quad (\text{B.33})$$

Die Fourier-Transformierte einer Gauß-Funktion ist wiederum eine Gauß-Funktion. Sie hat sowohl im Ortsraum wie auch im Impulsraum dasselbe asymptotische Verhalten, und ist daher in beiden Räumen optimal lokalisiert. In der Quantenmechanik bezeichnet man diese Tatsache mit dem Begriff des „Wellenpakets minimaler Unschärfe“. Jede andere Funktion, die in einem der Räume besser lokalisiert ist, bezahlt dies mit einer wesentlich schlechteren Lokalisierung im dazu dualen Raum. Bezogen auf die numerische Manipulation von Gauß-Funktionen bedeutet eine gute Lokalisierung im Ortsraum, daß nur ein kleines Integrationsgebiet benötigt wird, und eine gute Lokalisierung im reziproken Raum, daß lediglich ein niedriger Cutoff bzw. ein großer Stützstellenabstand erforderlich ist. Beides verringert die Anzahl der Stützstellen. Da Gauß-Funktionen den optimalen Kompromiß beider Lokalisierungen darstellen, erfordern sie, im Vergleich zu anderen Funktionsklassen, ein Minimum an Gitterpunkten zu ihrer Beschreibung.

Verallgemeinert man die Form der betrachteten Gauß-Funktion auf

$$f(x) = (x - X_A)^l e^{-\alpha(x - X_A)^2},$$

erhält man die Fourier-Transformierte

$$\hat{f}(g) = (-i)^l 2^{-l} \alpha^{\frac{2l+1}{2}} \mathcal{P}_l(g) e^{-\frac{1}{4\alpha}g^2} e^{-igX_A}, \quad (\text{B.34})$$

wobei \mathcal{P}_l ein normiertes Polynom vom Grad l ist. Wie man Glg. (B.34) entnehmen kann, ist das Lokalisierungsverhalten einer Gauß-Funktion im Orts- und Impulsraum dual zueinander und wird durch den Exponenten α parametrisiert. Der Exponent der Fourier-Transformierten ist umgekehrt proportional zum Exponenten der ursprünglichen Gauß-Funktion. Ein großer Exponent in der Ortsraumdarstellung bedeutet daher geringe Ausdehnung im Ortsraum und starke Ausdehnung im reziproken Raum. Umgekehrt ist eine Gauß-Funktion mit kleinem Exponenten im Ortsraum stark ausgedehnt und im Impulsraum stark lokalisiert. Man kann ein Maß für die Lokalisierung einer Gauß-Funktion definieren, indem man eine Schranke ε vorgibt, unter die die Gauß-Funktion abgefallen sein muß

$$f(r) < \varepsilon \quad \text{für } r > r_C.$$

Der Radius r_C ist dann der Lokalisierungsradius für diese Schranke. Es gilt im Ortsraum

$$\begin{aligned} \exp(\alpha x_C^2) &\propto \varepsilon_x \\ x_C &\propto \alpha^{-1/2} (-\log(\varepsilon_x))^{1/2}, \end{aligned} \quad (\text{B.35})$$

und im Impulsraum

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{g_C^2}{4\alpha}\right) &\propto \varepsilon_g \\ g_C &\propto \alpha^{1/2} (-4\log(\varepsilon_g))^{1/2}. \end{aligned} \quad (\text{B.36})$$

Für den Ebene-Wellen-Cutoff E_C gilt dementsprechend

$$E_C \propto g_C^2 \propto \alpha. \quad (\text{B.37})$$

Es gibt also für jede Gauß-Funktion entsprechend der vorgegebenen Genauigkeit einen charakteristischen Ebene-Wellen-Cutoff, der direkt proportional zum Exponenten ist.

Diese Betrachtung liefert die theoretische Begründung für die Skalierbarkeit der numerischen Integration, die im Mehrgitterverfahren³ angewendet wurde.

B.4.2 Gauß-Funktionen auf dem Gitter

Neben den vielen bekannten Aspekten, die Gauß-Funktionen für die Verwendung als Basisfunktionen für atomare und molekulare Orbitale so interessant machen, und die in den vorangehenden Abschnitten behandelt wurden, gibt es noch einen weiteren, der im Zusammenhang mit quantenchemischen Methoden wenig beachtet wird: Gauß-Funktionen eignen sich hervorragend zur numerischen Integration auf regulären kartesischen Gittern. Zur Untersuchung dieses Aspektes kann man sich auf den eindimensionalen Fall beschränken,

³siehe Abschnitt 4.9 in Kapitel 4

da dreidimensionale Integrale über kartesische Gauß-Funktionen in eindimensionale separiert werden können. Weiterhin kann man den Exponenten der Gauß-Funktionen auf den Wert eins festlegen, da das Problem skaleninvariant ist. Die Anzahl der Stützstellen der Integration berechnet sich als Quotient der Breite des Integrationsintervalls und des Abstands der Stützstellen. Gemäß der Feststellungen des letzten Abschnitts ist der Zähler proportional zu $\alpha^{-1/2}$, der Nenner aber nach Glg. (B.41) ebenfalls, so daß der Quotient invariant unter Skalierung des Exponenten ist.

Das Objekt der Studie ist daher die Summe

$$\sum_{i=-n+1}^n x_i^l e^{-x_i^2}, \quad (\text{B.38})$$

wobei die Stützstellen x_i nach der Gleichung

$$x_i = i d + \varepsilon \quad (\text{B.39})$$

äquidistant mit einem Offset ε zum Nullpunkt verteilt sind. Das exakte Ergebnis der Integration lautet

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^l e^{-x^2} = \begin{cases} \frac{\sqrt{\pi}}{2^l} (2l-1)!! & \text{für } l \text{ gerade} \\ 0 & \text{für } l \text{ ungerade} \end{cases} \quad (\text{B.40})$$

Das darin auftretende Doppelfakultät-Symbol ist für ungerades m definiert als

$$m!! = \prod_{j=1}^{(m+1)/2} (2j-1).$$

Interpretiert man die numerische Integration (B.38) als Integration auf einem Ortsraum-Fourier-Gitter, entspricht der Gitterabstand d in atomaren Einheiten einem Ebene-Wellen-Cutoff in Rydberg von⁴

$$E_C = \left(\frac{\pi}{d}\right)^2 \quad (\text{B.41})$$

Bei der Integration der Gaußfunktionen gibt es zwei Fehlerquellen, die nahezu unabhängig voneinander das Resultat beeinflussen. Zum einen führt die Diskretisierung des Integrals zu einem Fehler, der mit zunehmendem Cutoff immer geringer wird. Zum anderen wird durch die Begrenzung des Integrationsgebietes ein Teil der im Prinzip unendlichen Summe vernachlässigt. Dieser Fehler wird mit zunehmender Ausdehnung des Integrationsgebietes immer geringer.

Das Ergebnis der Integration hängt von einem weiteren Faktor ab. Es ist dies die Position des Zentrums der Gauß-Funktion im Gitter, hier repräsentiert durch den Offset

⁴siehe Abschnitt A.2.3

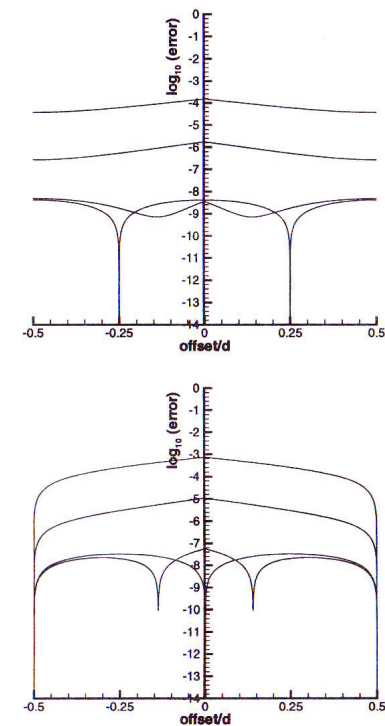


Abbildung B.1: Der Logarithmus des relativen Fehlers der numerischen Integration einer Gauß-Funktion mit $l = 0$ (oben) und $l = 1$ (unten) in Abhängigkeit von der Position des Zentrums im Gitter. Der Offset des Zentrums ist im Verhältnis zum Gitterabstand d angegeben. Die Kurven entsprechen verschiedenen großen Integrationsgebieten. Alle Kurven wurden mit einem Exponenten von 1.0 mit einem Cutoff von 20 Rydberg berechnet.

ε . Insbesondere im Falle der numerischen Integration über Gauß-Funktionen mit ungeradem l , deren analytisches Integral verschwindet, ist leicht nachzuvollziehen, daß eine asymmetrische Lage der Gauß-Funktion im Gitter zu einem nicht-verschwindenden Ergebnis führen kann. Die Abhängigkeit der numerischen Integration von der Verschiebung des Zentrums ist in Abbildung B.1 dargestellt. Im vorliegenden Beispiel wurde mit einer geraden Anzahl von Integrationspunkten gearbeitet. Das bedeutet, daß eine symmetrische

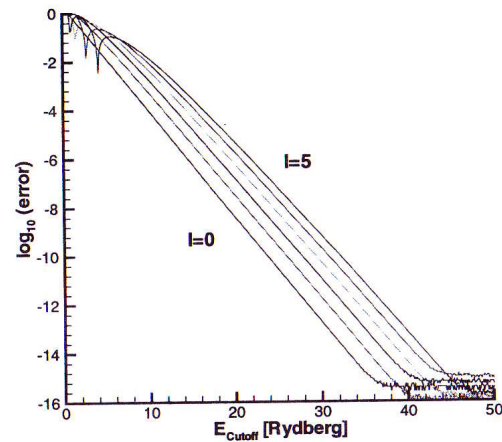


Abbildung B.2: Der Logarithmus des relativen Fehlers der numerischen Integration einer Gauß-Funktion mit $l = 0$ bis $l = 5$ in Abhängigkeit vom Ebene-Wellen-Cutoff E_C in Rydberg. Die verwendete Zahlendarstellung „double precision“ erlaubt eine Fehlerberechnung bis etwa 10^{-15} .

Lage der Integrationspunkte um das Zentrum der Gauß-Funktion bei einer Verschiebung um einen halben Gitterabstand d auftritt. Die Kurven innerhalb der Graphen unterscheiden sich durch ihr Integrationsgebiet. Die oberste Kurve wurde jeweils mit dem kleinsten Gebiet, bzw. mit der geringsten Anzahl von Punkten berechnet. Für die anderen Kurven wurde sukzessive nach außen hin je ein Integrationspunkt rechts und links hinzugenommen. Die Tatsache, daß die letzten beiden Kurven etwa den gleichen Fehler aufweisen, liegt daran, daß der Beitrag der zusätzlichen Punkte vernachlässigbar wird. Die Genauigkeit hängt dann nur noch vom Cutoff ab. Dieser Effekt wird in den folgenden Untersuchungen noch deutlicher. Weiterhin kann man Abbildung B.1 entnehmen, daß die Variation des Fehlers mit der Verschiebung des Zentrums gegen das Gitter wesentlich geringer ist als der Effekt der Vergrößerung des Integrationsgebietes. Darüberhinaus verringert sich der Einfluß der Verschiebung mit ansteigendem Cutoff. Der Einfluß der Verschiebung des Zentrums kann daher als untergeordnet im Vergleich zur Bedeutung von Cutoff und Integrationsgebiet gelten.

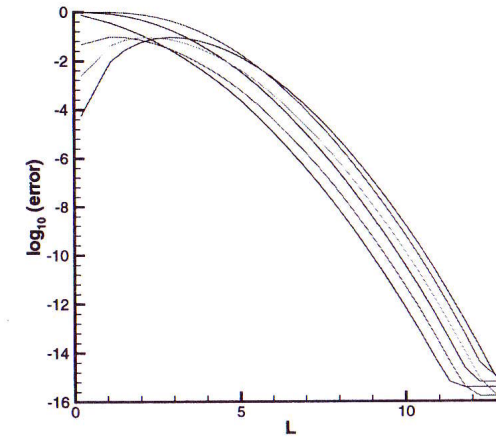


Abbildung B.3: Der Logarithmus des relativen Fehlers der numerischen Integration einer Gauß-Funktion mit Exponenten $\alpha = 1$ für $l = 0$ bis $l = 5$ in Abhängigkeit von der Länge L des Integrationsgebietes. Für Exponenten α' ungleich eins skaliert die Länge wie $L' = L/\sqrt{(\alpha')}$. Die verwendete Zahlendarstellung „double precision“ erlaubt eine Fehlerberechnung bis etwa 10^{-15} .

Zur Untersuchung⁵ der Abhängigkeit des Integrationsfehlers vom Ebene-Wellen-Cutoff wurde das Integrationsgebiet so groß gewählt, daß der daraus resultierende Einfluß auf das Ergebnis irrelevant ist. Wie aus Abbildung B.2 hervorgeht, fällt der Integrationsfehler exponentiell mit wachsendem Cutoff ab, bis die Grenze der numerischen Genauigkeit der Zahlendarstellung des Computers erreicht ist. Weiterhin läßt sich feststellen, daß für die gleiche Rechengenauigkeit ein etwa 2 Rydberg höherer Cutoff benötigt wird, wenn man den Drehimpuls um eins erhöht. In Abbildung B.3 sind die Ergebnisse einer Studie des Einflusses des Integrationsgebietes dargestellt. In diesem Fall wurde der Cutoff so hoch gewählt, daß sein Einfluß vernachlässigbar ist. Die Kurven sind asymptotisch proportional zu $-const. \times L^2$, entsprechen also im Charakter dem asymptotischen Verhalten der Gauß-Funktion. Wiederum gilt, daß ein höherer Drehimpuls bei gleicher Genauigkeit eine etwas

⁵Für die folgenden Untersuchungen des Einflusses von Cutoff und Integrationsgebiet wurde der Integrationsfehler für den jeweils ungünstigsten Wert des Offset berechnet. Damit stellt der angegebene Fehler immer eine obere Schranke dar.

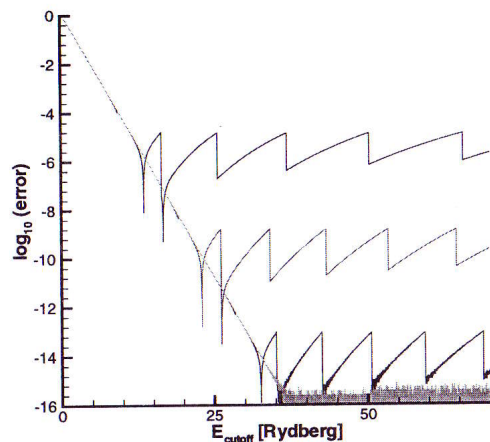


Abbildung B.4: Der Logarithmus des relativen Fehlers der numerischen Integration einer Gauß-Funktion mit $l = 0$ in Abhängigkeit vom Ebene-Wellen-Cutoff E_C in Rydberg. Die Kurven entsprechen verschiedenen großen Integrationsgebieten. Die verwendete Zahlendarstellung „double precision“ erlaubt eine Fehlerberechnung bis etwa 10^{-15} .

konservativere Wahl der Parameter, in diesem Fall des Integrationsgebietes, erfordert.

Die nächste Studie soll noch einmal das Zusammenspiel von Ebene-Wellen-Cutoff und Integrationsgebiet verdeutlichen. Abbildung B.4 zeigt wiederum den Integrationsfehler in Abhängigkeit vom Ebene-Wellen-Cutoff, diesmal jedoch für verschieden große Integrationsgebiete. Für niedrige Cutoff-Werte ist die Genauigkeit der Integration ausschließlich vom Cutoff, d.h. von der Dichte der Integrationspunkte abhängig, so daß alle Kurven übereinanderliegen. Für sehr große Cutoff-Werte wird der Fehler dagegen unabhängig vom Cutoff ausschließlich dadurch bestimmt, wie groß der Anteil der Gauß-Funktion ist, der außerhalb des Integrationsgebietes liegt. Der Sägezahnverlauf, der um den mittleren Fehler herum oszilliert, entsteht, weil mit wachsendem Cutoff der Abstand der Gitterpunkte kleiner wird, und daher zusätzliche Punkte von außen in das konstante Integrationsgebiet hineinwandern.

Es hat also weder Sinn, einen hohen Cutoff zusammen mit einem kleinen Integrationsgebiet zu wählen, oder umgekehrt, einen niedrigen Cutoff mit einem großen Integra-

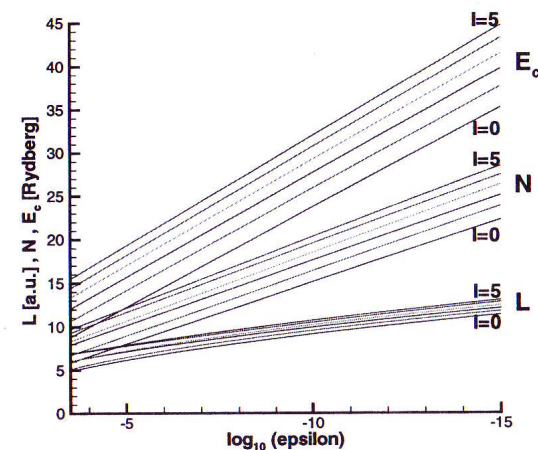


Abbildung B.5: Die optimalen Parameter für Cutoff E_C [Rydberg], Anzahl der Integrationspunkte N und Länge des Integrationsgebietes L bei vorgegebener Fehlertoleranz ε für die Integration einer Gauß-Funktion mit Exponent $\alpha = 1$ für $l = 0$ bis $l = 5$. Der stufenförmige Verlauf der Kurven für N und L wurde der übersichtlicheren Darstellung wegen durch einen gemittelten Verlauf ersetzt.

tionsgebiet zu kombinieren, da in beiden Fällen der schlechtere Parameter das Ergebnis dominiert. Das Fazit aus den Ergebnissen der Studien ist, daß es immer eine optimale Wahl von Integrationsgebiet und Cutoff gibt, so daß in effizientester Weise eine vorgegebene Genauigkeit eingehalten wird. Diese optimalen Kombinationen sind in Abbildung B.5 zusammengestellt. Auf der Abszisse ist der Zehnerlogarithmus der vorgegebenen Fehlertoleranz aufgetragen, und auf der Ordinate die dafür nötigen Werte für den Ebene-Wellen-Cutoff E_C , die Anzahl der Integrationspunkte N und die Länge des Integrationsgebietes L . Während die ersten beiden Parameter universell gelten, muß die Länge wiederum für Exponenten ungleich eins skaliert werden:

$$L' = L/\sqrt{\alpha'}$$

Die Angabe der drei Parameter E_C , N und L ist redundant, da jeweils ein Parameter ausgehend von den beiden anderen berechnet werden kann:

$$L = \pi \frac{N}{\sqrt{E_C}}$$

Dennoch vermittelt die Angabe aller drei Werte ein vollständigeres Bild der Situation.

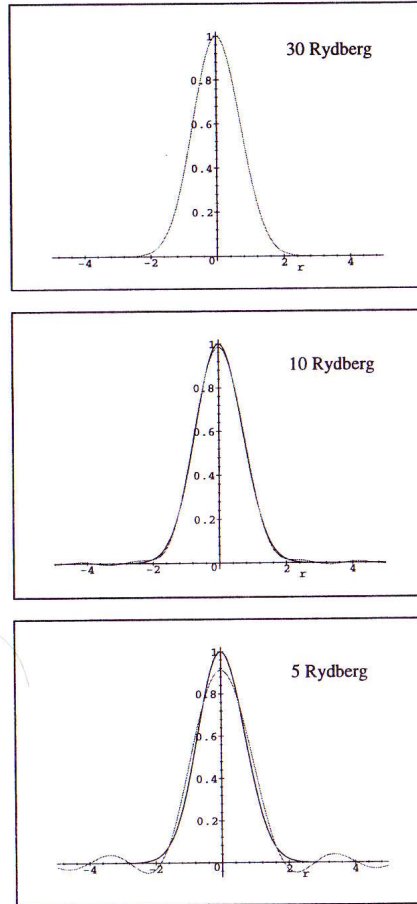


Abbildung B.6: Gauß-Funktion mit dem Exponenten eins. Verglichen werden jeweils die ursprüngliche Gauß-Funktion und das Ergebnis einer analytischen Fourier-Transformation mit anschließender diskreter Rücktransformation bei verschiedenen Ebene-Wellen-Cutoffs. Im Limes eines unendlich großen Cutoff stimmen die beiden Funktionen exakt überein. Die Graphen wurden mit dem Programm „Maple“ erzeugt.

B.4.3 Diskrete Fourier-Transformation von Gauß-Funktionen

Die diskrete Fourier-Transformation von Gauß-Funktionen, im Programm QUICKSTEP mit FFT-Routinen („Fast Fourier Transform“, „schnelle Fourier-Transformation“) ausgeführt, nimmt in der GAPW-Methode eine Schlüsselrolle ein. Die Ebene-Wellen-Darstellung der Dichte wird auf dem Ortsraum-FFT-Gitter erzeugt und die Matrixelemente des dichteabhängigen Kohn-Sham-Potentials werden mit der Fourier-Ortsraum-Integrationstechnik berechnet. In beiden Fällen hängt die Qualität der Rechnung davon ab, wie gut die Ergebnisse der diskreten Fourier-Transformation mit der analytischen Fourier-Transformation (FT) übereinstimmen. Bei der Berechnung der Dichte benutzt man folgende Gleichung:

$$\begin{aligned}
 n(\mathbf{R}) &= \sum_{mn} \mathcal{P}_{mn} \frac{1}{\Omega} \sum_{|\mathbf{G}| < G_C} \hat{g}_{mn}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}} \\
 &= \sum_{mn} \mathcal{P}_{mn} \frac{1}{\Omega} \sum_{|\mathbf{G}| < G_C} \int_{\Omega} d\mathbf{R}' g_{mn}(\mathbf{R}') e^{i\mathbf{G}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \\
 &= \sum_{mn} \mathcal{P}_{mn} \text{FFT}[\text{FT}[g_{mn}]](\mathbf{R}) \\
 &\approx \sum_{mn} \mathcal{P}_{mn} g_{mn}(\mathbf{R}) .
 \end{aligned} \tag{B.42}$$

Statt das Produkt der Gauß-Funktionen g_{mn} analytisch zu transformieren und dann durch eine FFT die Ortsraum-Darstellung der Dichte zu erhalten, wie es korrekt wäre, wird die Dichte direkt auf dem FFT-Ortsraum-Gitter berechnet. Für die Integration der Matrixelemente benutzt man dieselbe Näherung:

$$\begin{aligned}
 \langle g_m | V_{KS} | g_n \rangle &= \langle g_m(\mathbf{r}) | V_{KS}(\mathbf{r}) | g_n(\mathbf{r}) \rangle \\
 &= \langle g_m | \frac{1}{\Omega} \sum_{|\mathbf{G}| < G_C} V_{KS}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} | g_n \rangle \\
 &= \frac{1}{\Omega^2} \sum_{|\mathbf{G}| < G_C} \hat{g}_{mn}(-\mathbf{G}) V_{KS}(\mathbf{G}) \\
 &= \sum_{\mathbf{R} \in \Omega_{FFT}} \text{FFT}[\text{FT}[g_{mn}]](\mathbf{R}) V_{KS}(\mathbf{R}) \\
 &\approx \sum_{\mathbf{R} \in \Omega_{FFT}} g_{mn}(\mathbf{R}) V_{KS}(\mathbf{R})
 \end{aligned} \tag{B.43}$$

Die zentrale Annahme, die das Vorgehen bei der Dichteberechnung und bei der Integration der Matrixelemente rechtfertigt, ist die Gültigkeit der Näherung

$$\text{FFT}[\text{FT}[g]](\mathbf{R}) \approx g(\mathbf{R}) . \tag{B.44}$$

Auf den ersten Blick scheint diese Näherung unbedenklich. Abbildung B.6 zeigt jedoch, wie sich eine Gauß-Funktion unter der analytischen Hin- und diskreten Rücktransformation verändern kann, wenn der Cutoff zu niedrig gewählt ist. Aus der ursprünglichen Funktion entsteht eine Art Beugungsmuster, das die Entwicklung der Gauß-Funktion in ebenen Wellen darstellt. Das Ergebnis weicht umso mehr ab, je niedriger der Cutoff gewählt ist, das heißt je weniger ebene Wellen zur Beschreibung der Gauß-Funktion beitragen.

Auch das hier geschilderte Phänomen definiert in Verbindung mit einem Genauigkeitskriterium einen charakteristischen Cutoff für jeden Gauß-Exponenten. Es zeigt sich, daß dieser in etwa mit dem in den vorangehenden Abschnitten gefundenen Cutoff übereinstimmt.

Anhang C

Technische Details der QUICKSTEP-Implementierung

C.1 Kugelflächenfunktionen

In der QUICKSTEP-Implementierung werden die reellen Kugelflächenfunktionen $S^{\ell m}$ verwendet. Sie sind in der hier verwendeten Konvention definiert als

$$S^{\ell m}(\theta, \phi) = \left[\frac{(2\ell + 1)(\ell - |m|)!}{2\pi(1 + \delta_{m0})(\ell + |m|)!} \right]^{1/2} P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta) \begin{cases} \cos m\phi & \text{für } m \geq 0 \\ \sin |m|\phi & \text{für } m < 0 \end{cases} \quad (\text{C.1})$$

mit den Legendre-Polynomen

$$P_{\ell}(x) = \frac{1}{2^{\ell} \ell!} \left(\frac{d}{dx} \right)^{\ell} (x^2 - 1)^{\ell} \quad (\text{C.2})$$

$$P_{\ell}^m(x) = (-1)^m (1 - x^2)^{m/2} \left(\frac{d}{dx} \right)^m P_{\ell}(x). \quad (\text{C.3})$$

Die reellen stehen zu den komplexen Kugelflächenfunktionen in folgender Beziehung

$$\begin{aligned} S^{\ell 0} &= Y^{\ell 0} \\ S^{\ell m} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y^{\ell m} + Y^{\ell -m}) \\ S^{\ell -m} &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y^{\ell m} - Y^{\ell -m}) \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

mit $m > 0$, wobei die komplexen Kugelflächenfunktionen definiert sind als

$$\begin{aligned} Y^{\ell m}(\theta, \phi) &= \left[\frac{(2\ell + 1)(\ell - |m|)!}{4\pi(\ell + m)!} \right]^{1/2} P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi} \\ Y^{\ell -m}(\theta, \phi) &= Y^{\ell m}(\theta, \phi)^* \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

mit $m \geq 0$.

C.2 Multipolentwicklung

Die Multipolentwicklung des elektrostatischen Potentials beruht auf der Zerlegung des Operators $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ in Kugelflächenfunktionen

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} &= \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} P_{\ell}(\cos \omega) \\ &= \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y^{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})^* Y^{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}') \\ &= \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} S^{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) S^{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}') \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

wobei $r_{<}$ die kürzere und $r_{>}$ die längere der beiden Längen $|\mathbf{r}|$ und $|\mathbf{r}'|$ ist; ω ist der Winkel, den die beiden Vektoren \mathbf{r} und \mathbf{r}' einschließen, und $Y^{\ell m}$ und $S^{\ell m}$ sind die im letzten Abschnitt definierten Kugelflächenfunktionen.

Mit dieser Zerlegung hat das Potential einer Ladungsverteilung $n(\mathbf{r}')$ außerhalb ihrer Lokalisierungsregion die Form

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &= \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') \sum_{\ell m} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} \frac{4\pi}{2\ell+1} S^{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) S^{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}') \\ &= \sum_{\ell m} \left(\frac{4\pi}{2\ell+1} \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') r'^{\ell} S^{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}') \right) \frac{S^{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})}{r^{\ell+1}} \\ &= \sum_{\ell m} q^{\ell m}[n] \frac{S^{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})}{r^{\ell+1}}, \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

wobei die Multipolmomente der Ladungsverteilung die Form

$$q^{\ell m}[n] = \frac{4\pi}{2\ell+1} \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') r'^{\ell} S^{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}') \quad (\text{C.8})$$

haben.

C.3 Schwachbesetzte Matrizen

Ein ganz wesentliches Merkmal der GAPW-Methode ist, daß Wechselwirkungen nur zwischen Basisfunktionen auftreten, die in räumlicher Nähe zueinander liegen. Auf diese Weise skaliert der Aufwand zur Berechnung der Kohn-Sham-Matrix linear mit der Systemgröße. Eine weitere Konsequenz ist, daß alle Matrixelemente nicht-wechselwirkender Basisfunktionen verschwinden. Während die Größe der Matrizen quadratisch mit der Systemgröße

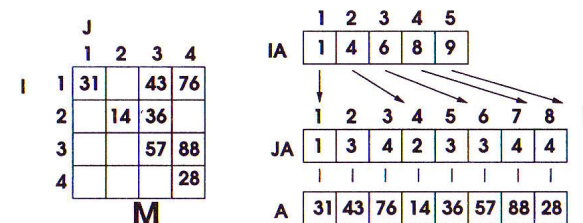


Abbildung C.1: Eine 4×4 Matrix und ihre Speichervektoren im CSR-Format.

wächst, steigt die Anzahl der nicht-verschwindenden Matrixelemente nur linear. Damit auch der Speicherbedarf der Rechnung nur linear ansteigt, muß man statt der vollen Matrizen nur diejenigen Matrixelemente speichern, die von null verschieden sind.

Zur Speicherung solcher schwach besetzter Matrizen gibt es in der Literatur eine ganze Reihe von Formaten [106]. Für die QUICKSTEP-Implementierung wurde das VBR-Format („Variable Block Row“, „Zeile variabler Blöcke“), das auf dem CSR-Format („Compressed Sparse Row“, „Komprimierte schwach besetzte Zeile“) aufbaut, ausgewählt.

CSR-Format

Das CSR-Format zur Speicherung schwachbesetzter Matrizen besteht aus dem Speichervektor A für die N nicht-verschwindenden Matrixelemente und aus zwei Index-Vektoren IA und JA , so wie in Abb. C.1 dargestellt. Die Speicherung in A erfolgt zeilenweise. Die Vektoren A und JA haben ebensoviele Elemente wie die Matrix M nichtverschwindende Elemente hat. Der n -te Eintrag im Index-Vektor JA enthält die Spaltennummer des n -ten nicht-verschwindenden Matrixelements. Der Vektor IA enthält ein Element mehr als die Anzahl der Zeilen der Matrix. Der k -te Eintrag in IA ist jeweils gleich der Position des ersten nicht-verschwindenden Matrixelements der k -ten Zeile in A und JA , dient also als Zeiger in diese Vektoren. Der letzte Eintrag enthält die Zahl $N + 1$.

Um die Matrix aus den CSR-Vektoren zu rekonstruieren, geht man vom Vektor IA aus. Will man auf das Matrixelement M_{ij} zugreifen, verrät $IA(i)$ die Position des Zeilenanfangs und $IA(i+1) - 1$ die Position des Zeilenendes der i -ten Zeile in A und JA . Wenn man nun die Einträge von $JA(IA(i))$ bis $JA(IA(i+1)-1)$ durchgeht, kommen alle Spaltennummern vor, deren Matrixelemente in der i -ten Zeile von null verschieden sind. Deshalb stößt man irgendwann auf den Wert j , oder das entsprechende Matrixelement ist gleich null. Hat man den Wert j in $JA(x)$ gefunden, enthält $A(x)$ das Matrixelement M_{ij} .

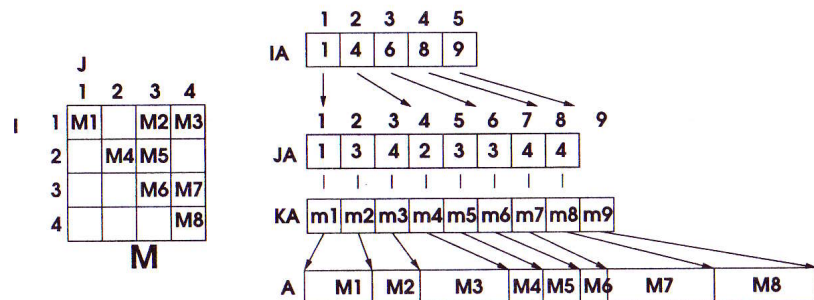


Abbildung C.2: Eine 4×4 Block-Matrix und ihre Speichervektoren im VBR-Format. Die Blöcke M_i haben im allgemeinen unterschiedliche Größen.

VBR-Format

Die Kohn-Sham-Matrix und alle Matrizen, deren Indices für die Basisfunktionen stehen, zerfallen in eine Blockstruktur, die von den Atomen herrührt. In der QUICKSTEP-Implementierung werden Matrixelemente meist entsprechend dieser Blockstruktur berechnet und manipuliert. Ein Atomblock enthält alle Matrixelemente zwischen den Basisfunktionen zweier Atome. Da nicht alle Atome gleich viele Basisfunktionen haben, variiert die Blockgröße.

Das VBR-Format für schwachbesetzte Matrizen berücksichtigt die geblockte Struktur der Matrizen. Es baut auf dem CSR-Format auf, wobei an die Stelle der Matrixelemente die Atomblocke treten. Abbildung C.2 zeigt die Analogie zum CSR-Format. Die Vektoren IA und JA beziehen sich nun auf Block-Zeilen und Block-Spalten. An die Stelle des Vektors A tritt nun der Vektor KA . Wo in A die Matrixelemente $A(x)$ standen, steht im VBR-Format der Zeiger $KA(x)$ auf den Anfang des Blocks M_x in A . Jeder Block ist in A vollständig und spaltenweise gespeichert, so daß er als Untermatrix komplett bearbeitet werden kann.

Literatur

- [1] R. G. Parr and W. Yang. "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules". Oxford University Press, (1989).
- [2] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, **43**:1494, (1979).
- [3] R. Car and M. Parrinello. "Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory". *Phys. Rev. Lett.*, **55**:2471-2474, (1985).
- [4] M. Parrinello. *Solid State Commun.*, **102**:107, (1997). and references therein.
- [5] C. Rovira, K. Kunc, J. Hutter, P. Ballone, and M. Parrinello. "Equilibrium Geometries and Electronic Structure of Iron-Porphyrin Complexes: A Density Functional Study". *J. Phys. Chem.*, **101**:8914, (1997).
- [6] M. Boero, M. Parrinello, and K. Terakura. "First Principles Molecular Dynamics Study of Ziegler-Natta Heterogeneous Catalysis". *J. Am. Chem. Soc.*, **120**:2746, (1998).
- [7] M. Haiber, P. Ballone, and M. Parrinello. "Structure and dynamics of protonated Mg_2SiO_4 : An ab-initio molecular dynamics study". *Am. Mineral.*, **82**:913, (1997).
- [8] P. L. Silvestrelli and M. Parrinello. "Ab-initio molecular dynamics simulation of laser melting of graphite". *J. Appl. Phys.*, **83**:2478, (1998).
- [9] F. Mauri, G. Galli, and R. Car. *Phys. Rev. B*, **47**:9973, (1993).
- [10] S. Goedecker. *J. Comp. Phys.*, **118**:261, (1995).
- [11] X. P. Li, W. Nunes, and D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, **47**:10891, (1993).
- [12] W. Yang. *Phys. Rev. Lett.*, **66**:1438, (1991).
- [13] P. Ordéjon, D. Drabold, M. Grumbach, and R. Martin. *Phys. Rev. B*, **48**:14646, (1993).
- [14] J. Hutter, P. Ballone, M. Bernasconi, P. Focher, E. Fois, S. Goedecker, D. Marx, M. Parrinello, and M. Tuckerman. "CPMD Version 3.0". Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, and IBM Zürich Research Laboratory, (1995-1996).
- [15] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. McGraw Hill, New York, 1982.
- [16] C. M. Goringe, D. R. Bowler, and E. Hernández. "Tight-binding modelling of materials". *Rep. Prog. Phys.*, **60**:1447, (1997).

- [17] W. Thiel. *THEOCHEM*, **398-399**:1-6, (1997).
- [18] S. Goedecker. "Electronic Structure Methods Exhibiting Linear Scaling of the Computational Effort with Respect to the Size of the System". *Rev. Mod. Phys.*, (1998). in press.
- [19] S. Goedecker and A. Hoisie. "Scalable Tight Binding Calculations for Large Polymer Systems". *Los Alamos National laboratory, unclassified report, LA-UR-97-1504*, (1997).
- [20] O. K. Andersen. *Phys. Rev. B.*, **12**:3060, (1975).
- [21] M. Posternak, H. Krakauer, A. J. Freeman, and D. D. Koeling. *Phys. Rev. B*, **21**:5601, (1980).
- [22] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman. *Phys. Rev. B*, **24**:864, (1981).
- [23] H. Sambe and R. H. Felton. *J. Chem. Phys.*, **61**:3862, (1974).
- [24] H. Sambe and R. H. Felton. *J. Chem. Phys.*, **62**:1122, (1975).
- [25] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, and J. R. Sabin. *J. Chem. Phys.*, **71**:3396 and 4993, (1979).
- [26] R. Jones. *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, **21**:5735, (1988).
- [27] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, **81**:385, (1951).
- [28] P. Hohenberg and W. Kohn. "Inhomogeneous electron gas". *Phys. Rev. B*, **136**:864, (1964).
- [29] W. Kohn and L. J. Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects". *Phys. Rev. A*, **140**:1133, (1965).
- [30] H. Hellmann. *Einführung in die Quantenchemie*. Deuticke, Leipzig, (1937).
- [31] R. P. Feynman. *Phys. Rev.*, **56**:340, (1939).
- [32] P. Pulay. *Molec. Phys.*, **17**:197, (1969).
- [33] P. P. Ewald. *Ann. Phys.*, **64**:253, (1921).
- [34] S.G. Louie, K.-M. Ho, and M.L. Cohen. "Self-consistent mixed-basis approach to the electronic structure of solids". *Phys. Rev. B*, **19**:1774, (1979).

- [35] E. R. Davidson and D. Feller. *Chem. Rev.*, **86**:681, (1986).
- [36] G. Lippert, J. Hutter, P. Ballone, and M. Parrinello. "Response Function Basis Sets: Application to Density Functional Theory". *J. Phys. Chem.*, **100**:6231, (1996).
- [37] S. F. Boys. *Proc. R. Soc. London, A*, **200**:542, (1950).
- [38] T. H. Dunning and P. J. Hay. In H. F. Schaefer III, editor, "*Methods of Electronic Structure Theory*", page 1. Plenum Press, New York, 1977.
- [39] R. Ahlrichs and P.R. Taylor. *J. Chem. Phys.*, **78**:315, (1981).
- [40] S. Huzinaga. *Comput. Phys. Rev.*, **2**:6, (1985).
- [41] J. Almlöf and P.R. Taylor. *J. Chem. Phys.*, **86**:4071, (1987).
- [42] P.-O. Widmark, P.-r.A. Malmqvist, and B. O. Roos. *Theor. Chim. Acta*, **77**:291, (1990).
- [43] P.-O. Widmark, B. J. Persson, and B. O. Roos. *Theor. Chim. Acta*, **79**:419, (1991).
- [44] K. Pierloot, B. Dunez, P.-O. Widmark, and B. O. Roos. *Theor. Chim. Acta*, **90**:87, (1995).
- [45] T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.*, **90**:1007, (1989).
- [46] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., and R. J. Harrison. *J. Chem. Phys.*, **96**:6796, (1992).
- [47] D. E. Woon and T.H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.*, **98**:1358, (1993).
- [48] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, and E. Wimmer. *Can. J. Chem.*, **70**:560, (1992).
- [49] E. J. Baerends, D. E. Ellis, and P. Ros. *Chem. Phys.*, **2**:41, (1973).
- [50] A. Rosén and D. E. Ellis. *J. Chem. Phys.*, **65**:3629, (1976).
- [51] F.W. Averill and D.E. Ellis. *J. Chem. Phys.*, **59**:6412, (1973).
- [52] B. Delley and D. E. Ellis. *J. Chem. Phys.*, **76**:1949, (1982).
- [53] B. Delley. *J. Chem. Phys.*, **92**:508, (1990).
- [54] G. P. Srivastava and D. Weaire. "The theory of the cohesive energies of solids". *Advances in Physics*, **36**:463, (1987).

- [55] O. K. Andersen. *Solid State Commun.*, **13**:133, (1973).
- [56] O. K. Andersen, O. Jepsen, and D. Gloetzel. In F. Bassani, F. Fumi, and M. P. Tosi, editors, *Highlights of Condensed Matter Theory*, Proc. Int. School of Physics "Enrico Fermi", Course LXXXIX, Amsterdam, (1985). North-Holland.
- [57] H. L. Skriver. *"The LMTO method"*. Springer, Berlin, (1984).
- [58] K. Fukui, T. Yonezawa, and H. Shingu. *J. Chem. Phys.*, **20**:722, (1952).
- [59] R. G. Parr and W. Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**:4049, (1989).
- [60] R. G. Parr and R. G. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**:7512, (1983).
- [61] A. D. Becke. "Density-Functional Exchange-Energy Approximation with correct asymptotic Behavior". *Phys. Rev. A*, **38**:3098, (1988).
- [62] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr. *Phys. Rev. B*, **37**:785, (1988).
- [63] K. Faegri, Jr. and J. Almlöf. *J. Comp. Chem.*, **7**:396, (1986).
- [64] A. Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, **97**:2571, (1992).
- [65] A. Schäfer, C. Huber, and R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, **100**:5829, (1994).
- [66] J. Hutter, H. P. Lüthi, and M. Parrinello. *Comput. Mater. Sci.*, **2**:244, (1994).
- [67] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople. *Gaussian 94, Revision B.2*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1995).
- [68] H. Tatewaki and S. Huzinaga. *J. Comp. Chem.*, **3**:205, (1980).
- [69] R. C. Raffanetti. *J. Chem. Phys.*, **58**:4452, (1973).
- [70] P. M. W. Gill, B. G. Johnson, and J. A. Pople. *Chem. Phys. Lett.*, **197**:499, (1992).
- [71] S. F. Boys and F. Bernardi. *Molec. Phys.*, **19**:553, (1970).
- [72] G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello. "A hybrid Gaussian and plane wave density functional scheme". *Molec. Phys.*, **92**:477, (1997).

- [73] E. Ordejón, P. Artacho and J. M. Soler. *Phys. Rev. B*, **53**:R10441, (1996).
- [74] X. Chen, J.-M. Langlois, and W. A. Goddard III. *Phys. Rev. B*, **52**:2348, (1995).
- [75] V. Termath and N. C. Handy. *Chem. Phys. Lett.*, **230**:17, (1994).
- [76] B. Delley. *J. Phys. Chem.*, **100**:6107, (1996).
- [77] R. N. Barnett, U. Landman, A. Nitzan, and G. Rajagopal. *J. Chem. Phys.*, **94**:608, (1991).
- [78] R. W. Hockney. *Methods Comput. Phys.*, **9**:136, (1970).
- [79] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. *Phys. Rev. B*, **54**:1703, (1996).
- [80] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. "Relativistic separable dual-space Gaussian Pseudopotentials from H to Rn". *Phys. Rev. B*, in press, (1998).
- [81] B. I. Dunlap, J. Andzelm, and J. W. Mintmire. *Phys. Rev. B*, **42**:6354, (1990).
- [82] O. Vahtras, J. Almlöf, and M. W. Feyereisen. *Chem. Phys. Lett.*, **208**:359, (1993).
- [83] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, and R. Ahlrichs. *Chem. Phys. Lett.*, **240**:283, (1995).
- [84] M. Challacombe, E. Schwegler, and J. Almlöf. *J. Chem. Phys.*, **104**:4685, (1996).
- [85] G. Galli and M. Parrinello. "Ab-initio molecular dynamics: Principles and practical implementation". In V. Pontikis and M. Meyer, editors, *Computer Simulations in Materials Science*, Proceedings NATO ASI, page 283. Kluwer Acad., Dordrecht, 1991.
- [86] J. Ihm, A. Zunger, and M. L. Cohen. *J. Phys. C*, **12**:4409, (1979).
- [87] S. Obara and A. Saika. *J. Chem. Phys.*, **84**:3963, (1986).
- [88] D. A. Estrin, L. Paglieri, G. Corongiu, and E. Clementi. *J. Phys. Chem.*, **100**:8701, (1996). See also references therein.
- [89] M. Sprik, J. Hutter, and M. Parrinello. *J. Chem. Phys.*, **105**:1142, (1996).
- [90] P. E. Blöchl. "The PAW Method". *Phys. Rev. B*, **50**:17953, (1994).
- [91] G. Berghold, J. Hutter, and M. Parrinello. "Grid-free DFT implementation of local and gradient corrected XC functionals". *Theor. Chem. Acc.*, in press, (1998).
- [92] V. I. Lebedev. *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.*, **15**:48, (1975).

- [93] V. I. Lebedev. *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.*, **16**:293, (1976).
- [94] V. I. Lebedev. *Sibirsk. Mat. Zh.*, **18**:132, (1977).
- [95] R. M. Dickson and A.D. Becke. "Basis-set-free local density-functional calculations of geometries of polyatomic molecules". *J. Chem. Phys.*, **99**:3898, (1993).
- [96] C. Rovira, J. Hutter, and M. Parrinello. *in preparation*, (1998).
- [97] D. Dolphin. "*The porphyrins*", volume Vols. 1-7. Academic Press, New York, (1978-1979).
- [98] In "*Structure and Bonding*", volume **64**,1987;**74**,1991;**84**,1995. Springer Verlag, Berlin. and references therein.
- [99] M. Momenteau and C. A. Reed. *A. Chem. Rev.*, **94**:659, (1994).
- [100] M. F. Perutz, G. Fermi, B. Luisi, B. Shaanan, and R. C. Liddington. *Acc. Chem. Res.*, **20**:309, (1987).
- [101] J. S. Olson and G. N. Phillips. *J. Biol. Chem.*, **271**:17593, (1996).
- [102] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **84**:4524, (1986).
- [103] J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*, **33**:8822, (1986).
- [104] S.-M. Peng and J. A. Ibers. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**:8032, (1976).
- [105] A. Messiah. *Quantenmechanik*. Walter de Gruyter, Berlin, second edition, (1937).
- [106] Y. Saad. "SPARSKIT: A basic tool kit for sparse matrix computations". *Preprint*, (1994).

Danksagungen

Zuerst danke Prof. Dr. M. Parrinello, der für mich ein Doktorvater im besten Sinne des Wortes war. In vertrauensvoller und väterlicher Art hatte er nicht nur stets die langfristigen wissenschaftlichen Ziele, sondern auch meine persönliche Entwicklung im Auge.

Dr. Jürg Hutter danke ich für die freundschaftliche und fruchtbare Zusammenarbeit. Er war für mich Ansprech- und Diskussionspartner in allen Fragen. Von seiner fachlichen Versiertheit habe ich ungemein profitiert.

Ich danke Dr. Pietro Ballone für die gute Betreuung in den ersten Monaten meiner Promotion.

Ich danke Joachim Keltsch, Karl Rössmann, Armin Schuhmacher und Thomas Rothe, die in allen EDV-Belangen sofort zur Stelle waren, wenn es Wünsche (meistens) oder Probleme (selten) gab.

„Frau“ Rovira danke ich für die mutige Erstbenutzung von Quickstep. Have a nice day!

Ich danke Dr. Matthias Krack für die Durchsicht des Manuskriptes und die Patenschaft für mein „Baby“.

Ich danke Dr. Pierluigi Silvestrelli für seine stete Sorge um „the progress of science“ und Dr. Mauro Boero für seine poetischen „coffee messages“, die ich sicher in meinem nächsten Leben verstehen werde.

Simone Raugei danke ich dafür, daß er mich beim Schachspielen manchmal gewinnen ließ. Haben Sie gut geschlafen?

Ich danke Dr. Georg Stapper für die „befreiende“ Erkenntnis, daß jede Entscheidung die falsche sein könnte, und daß selbst den schönsten Dingen im Leben noch einige Prozent zur Perfektion fehlen.

Mike Harris danke ich für seine fröhliche, unkomplizierte Art, mit der er, vor allem im Team mit Michael, die Parrinello-Gruppe davor bewahrt hat, daß ihr der Gesprächsstoff ausgeht.

Ich danke Dr. Michael Haiber für unzählige Ausflüge von der Ab-initio-MD in die Königreiche der Musik, Kunst, Sprachkultur, Psychologie, Philosophie, Politik und natürlich des Sports.

Die tiefe Dankbarkeit und Liebe, die ich für meine Frau Petra und meine Eltern empfinde übersteigt bei weitem meine Ausdrucksfähigkeit.

Ich danke Gott, meinem Schöpfer, daß er mir das Talent gegeben hat, seine Schöpfung nicht nur mit staunenden, sondern auch erkennenden Augen anzublicken.

Lebenslauf

Gerald Richard Lippert, geboren am 24. Mai 1969 in Limburg a.d. Lahn.

1975 - 1979	Besuch der Paternus-Grundschule in Worms-Pfeddersheim
1979 - 1988	Besuch des Rudi-Stephan-Gymnasiums in Worms
6'1988	Abitur
10'1988 - 12'1989	Wehrdienst in Lahnstein
12'1989 - 12'1994	Studium der Physik an der Universität Kaiserslautern
1'1994 - 12'1994	Theoretische Diplomarbeit bei Prof. Dr. V. F. Müller zum Thema „Anyonen und Quantengruppen“
1'1995	Diplom in Physik
seit 1'1995	Vorbereitung der Dissertation am Max-Planck- Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, bei Prof. Dr. M. Parrinello

Stuttgart, im Juni 1998