Dichtefunktionaltheorie und Molekülдynamik

Stephan Grimm und Irmgard Frank

Skript zur Vorlesung in den Jahren 2001 und 2002

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **4**

2 Die Born-Oppenheimer-Näherung **5**
2.1 Separation von Elektronen und Kernbewegung 5
2.1.1 Separierbarkeit 5
2.1.2 Born-Oppenheimer-Näherung und Potentialflächen 7
2.2 Allgemeine Formulierung der Born-Oppenheimer-Näherung 9
2.3 Diabatische und adiabatische Potentialflächen 11
2.3.1 Kreuzung von Potentialflächen 11
2.3.2 Diabatische Darstellung 13
2.3.3 Zusammenfassung 14

I Dichtefunktionaltheorie **16**

3 Mathematische Grundlagen **17**
3.1 Funktionale 17
3.1.1 Dirac-Notation 17
3.1.2 Definition 18
3.1.3 Differential eines Funktionals: 18
3.1.4 Beispiele: 19
3.1.5 Rechenregeln für Funktionalableitungen: 20
3.1.6 Extremwerte unter Nebenbedingungen 20
3.2 Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen 22
3.2.1 Energieerwartungswert bei Hartree-Fock 22
3.2.2 Exkurs: Näheres zu Slaterdeterminanten 23
3.2.3 Funktionalvariation 27
3.2.4 Kanonische Hartree-Fock-Gleichungen 29
3.3 Herleitung der Kohn–Sham-Gleichungen 32

4 Physikalischer Hintergrund **35**
4.1 Frühe Ansätze 35
4.1.1 Thomas-Fermi-Theorie 35

4.1.2 Thomas-Fermi-Dirac-Theorie . . . 41
4.1.3 Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker-Theorie . . . 42
4.1.4 Hartree-Fock-Slater-Verfahren (X_α-Methode) . . . 43
4.2 Dichtefunktionaltheorie . . . 44
4.2.1 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme . . . 44
4.2.2 Kohn-Sham-Formalismus . . . 46
4.3 Funktionale für E_{XC} . . . 49
4.3.1 Lokale-Dichte-Näherung (LDA) . . . 49
4.3.2 Lokale-Spindichte-Näherung (LSDA) . . . 49
4.3.3 Gradientenkorrektur . . . 50
4.3.4 Hybridfunktionale . . . 51
4.3.5 Selbstwechselwirkungskorrektur (SIC) . . . 51
4.4 Anwendungen . . . 53

II Moleküldynamik 55

5 Mechanische Modelle 56
5.1 Klassische Kraftfelder . . . 56
5.1.1 Modell . . . 56
5.1.2 Die einzelnen Beiträge . . . 56
5.1.3 Zu den Kraftfeldern . . . 59

6 Bewegung auf Potentialflächen 61
6.1 Potentialflächen . . . 61
6.2 Suche nach lokalen Minima und Sattelpunkten . . . 61
6.2.1 Einfache Minimierung . . . 61
6.2.2 Gradient und Hesse-Matrix . . . 63

7 Moleküldynamik 65
7.1 Newtonsche Mechanik . . . 65
7.1.1 Newtonschen Axiome . . . 66
7.1.2 Energieerhaltung . . . 67
7.1.3 Anwendung auf die Moleküldynamik . . . 68
7.2 Zeitliche Integration . . . 69
7.2.1 Verlet-Algorithmus . . . 69
7.2.2 Velocity-Verlet-Algorithmus . . . 70
7.3 Eigenschaften und Auswertung . . . 70
7.3.1 Start der MD . . . 70
7.3.2 Meßgrößen . . . 71
7.3.3 Phasenraum und Ergodizität . . . 77
7.4 Anwendungen von klassischer Moleküldynamik . . . 79

III Car-Parrinello-Moleküldynamik **80**

8 Klassische Mechanik in Lagrange-Formulierung **81**
8.1 Verallgemeinerte Koordinaten 81
8.2 Das 2. Newtonsche Axiom in verallgemeinerten Koordinaten . . . 81
8.2.1 Die linke Seite 82
8.2.2 Die rechte Seite 82
8.2.3 Lagrange-Gleichungen erster Art 83
8.3 Zweite Form der Lagrange-Gleichungen 84

9 Car-Parrinello-Gleichungen **85**

10 CPMD in der Praxis **87**
10.1 Vergleich mit Born-Oppenheimer-Moleküldynamik 87
10.2 Implementierung und Anwendung 88
10.3 QM-MM 90

Kapitel 1

Einleitung

Seit den grundlegenden Arbeiten von Hohenberg, Kohn und Sham in den Jahren 1964 und 1965 hat sich die Dichtefunktionaltheorie zu einer der wichtigsten quantenmechanischen Methoden entwickelt. Mittlerweile stehen mehrere Programmpakete zur Verfügung, die es in einfacher Weise ermöglichen, Dichtefunktionalrechnungen in standardisierter Form durchzuführen. Das vorliegende Skript soll die theoretischen Grundlagen erklären und anhand der historischen Entwicklung der Theorie auch alternative Wege aufzeigen.

Ein besonders faszinierendes Anwendungsgebiet von Dichtefunktionaltheorie liegt in der Kombination mit Moleküldynamik (MD), was mittlerweile die Simulation chemischer Reaktionen "from first principles" ermöglicht. In Teil II des Skripts werden die Grundlagen klassischer MD erläutert; Teil III behandelt Car-Parrinello-Moleküldynamik, bei der das klassische Potential durch eine Dichtefunktional-Beschreibung der Elektronen ersetzt ist.

Kapitel 2

Die Born-Oppenheimer-Näherung

2.1 Separation von Elektronen und Kernbewegung

2.1.1 Separierbarkeit

Ein molekulares System aus N Elektronen und M Kernen wird durch die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r})$$

beschrieben. Die Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r})$ ist eine Funktion der Elektronenkoordinaten $\mathbf{r}$ und der Kernkoordinaten $\mathbf{R}$. $\mathcal{H}$ ist der Hamilton-Operator, er ist gegeben als

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}_e + \mathcal{T}_k + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{ek} + \mathcal{V}_{kk}$$

mit

$$\mathcal{T}_e = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2}\nabla_i^2 \qquad \text{Kinetische Energie der Elektronen}$$

$$\mathcal{T}_k = -\sum_{I=1}^{M} \frac{1}{2m_I}\nabla_I^2 \qquad \text{Kinetische Energie der Kerne}$$

$$\mathcal{V}_{ee} = \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \qquad \text{Coulomb-Abstoßung der Elektronen untereinander}$$

$$\mathcal{V}_{ek} = -\sum_{i=1}^{N}\sum_{I=1}^{M}\frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \qquad \text{Coulomb-Anziehung von Elektronen und Kernen}$$

$$\mathcal{V}_{kk} = \sum_{J>I}^{M}\frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} = \frac{1}{2}\sum_{I\neq J}^{N}\frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \qquad \text{Coulomb-Abstoßung der Kerne untereinander}$$

Dabei laufen die Indices I, J über die Kerne und i, j über die Elektronen. m_I ist die Masse und Z_I die Ladung des I-ten Kernes. Die Operatoren für die Coulomb-Wechselwirkung $\mathcal{V}_{ee}$ und $\mathcal{V}_{kk}$ lassen sich wahlweise symmetrisch oder unsymmetrisch formulieren, es ist nur zu beachten, daß keine Wechselwirkung doppelt gezählt wird.

Zur Vereinfachung fasst man $\mathcal{T}_e, \mathcal{V}_{ee}, \mathcal{V}_{ek}$ und $\mathcal{V}_{kk}$ zum sogenannten elektronischen Hamilton-Operator zusammen[1]:

$$\mathcal{H}_e = \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{ek} + \mathcal{V}_{kk}$$

Er liefert die Gesamtenergie des Systems für eine feste Kerngeometrie $\mathbf{R}_{fix}$[2]. Die zugehörige Eigenwertgleichung ist die sogenannte elektronische Schrödinger-Gleichung, und ihre Eigenfunktinen Ψ^e bezeichent man als Adiabatische Wellenfunktionen:

$$\mathcal{H}_e\Psi^e(\mathbf{R}_{fix}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{R}_{fix})\Psi^e(\mathbf{R}_{fix}, \mathbf{r})$$

Die Operatoren für die potentielle Energie $\mathcal{V}_{ee}, \mathcal{V}_{ek}, \mathcal{V}_{kk}$ enthalten die reziproken Abstände der Elektronen und der Kerne untereinander sowie die reziproken Elektron-Kern-Abstände. Deshalb wird $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ explizit von diesen Abständen abhängen und nicht separierbar, d.h. nicht als Produkt von Funktionen, die nur von einer einzelnen Elektron- oder Kernposition abhängen, darstellbar sein. Die potentielle Energie eines Teilchens hängt also von der momentanen Position aller übrigen Teilchen ab, man sagt, die Teilchen bewegen sich korreliert.

Versucht man nun, das System mit einer separierbaren Wellenfunktion zu beschreiben, so entspricht das Bild einer unkorrelierten Bewegung der Teilchen. Die potentielle Energie eines Teilchens hängt dann nicht mehr von der genauen Position der übrigen Teilchen ab, sondern nur noch von deren gemittelten Feld. Die dabei verwendeten Gesamtwellenfunktionen sind (ggf. antisymmetrisierte) Produkte von Funktionen derjenigen Koordinaten, die man separieren möchte. Beispiele für soche unkorrelierten Beschreibungen sind:

[1] Häufig definert man den elektronischen Hamilton-Operator ohne die Kern-Kern-Abstoßung, die bei festgehaltenen Kernen lediglich eine additive Konstante ist. Für die folgenden Betrachtungen ist aber die obige Definition zweckmäßiger.

[2] d.h. man wählt $\mathbf{R}_{fix}$ als feste Parameter und konstruiert damit $\mathcal{H}_e$. Die Kernkoordinaten tauchen in der zugehärigen Schrödinger-Gleichung dann nur noch als Konstanten auf.

- die Born-Oppenheimer-Näherung, die im folgenden diskutiert wird: Hier wird eine Separierbarkeit von Elektronen- und Kernbewegung angenommen, d.h. man berechnet die potentialle Energie der Kerne im gemittelten Feld der Elektronen.

$$\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \chi^k(\mathbf{R})\Psi^e(\mathbf{R},\mathbf{r})$$

  Man beachte, daß bei diesem Ansatz die elektronische Wellenfunktion noch parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt[3].

- die Hartree-Fock-Näherung: Hier wird die elektronische Wellenfunktion nach Einelektronenfunktionen separiert, d.h. man berechnet die potentielle Energie eines Elektrons im Feld aller anderen Elektronen (und im Feld der festgehaltenen Kerne)

$$\Psi^{e,HF}(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\left\{\psi_1(\mathbf{R},\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{R},\mathbf{r}_2)...\psi_N(\mathbf{R},\mathbf{r}_N)\right\}$$

Die unkorrelierten Wellenfunktionen sind vollständig und im gleichen Bereich definiert wie die exakten (korrelierten) Wellenfunktionen und können außerdem orthonormiert gewählt werden. Der Satz der unkorrelierten Wellenfunktionen ist also eine orthonormale Basis des Raumes, in dem sich die korrelierten Wellenfunktionen befinden.

Das bedeutet, daß man die korrelierte Wellenfunktion als Linearkombination der unkorrelierten Wellenfunktionen darstellen kann. So lassen sich beispielsweise die Eigenfunktionen der der elektronischen Schrödinger-Gleichung nach Hartree-Fock-artigen Wellenfunktionen[4] entwickeln, das ist die Grundlage der CI- Methoden:

$$\Psi^e(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \sum_i a_i \Psi_i^{e,HF}(\mathbf{R},\mathbf{r})$$

2.1.2 Born-Oppenheimer-Näherung und Potentialflächen

Da die Elektronen deutlich leicher sind als die Kerne, bewegen sie sich auch wesentlich schneller, es gilt:

$$\frac{\omega_e}{\omega_k} = \sqrt{\frac{m_p}{m_e}} \approx 100$$

[3] Der Ansatz $\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \chi^k(\mathbf{R})\Psi^e(\mathbf{r})$ ist ebenfalls möglich, er ist Grundlage der sogenannten Ehrenfest-Moleküldynamik

[4] sogenannte Einzeilkonfigurationswellenfunktionen, also einzelne Slater-Determinanten oder Linearkombinationen aus Slater-Determinanten, die der gleichen Konfiguration angehören

Bei der Born-Oppenheimer-Näherung wird nun angenommen, daß ω_e/ω_k gegen unendlich geht, d.h. egal wie schnell sich die Kerne bewegen, die Elektronen folgen ihnen adiabatisch, also unendlich schnell. Sie befinden sich somit immer in ihrerm für die jeweilige Kernanordnung charakteristischen Gleichgewichtszustand. Diesen Zustand erhält man durch Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung für die jeweilige Kerngeometrie.

Es wurde also eine Separation der elektronischen Bewegung von der Kernbewegung vorgenommen:

$$\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \chi^k(\mathbf{R})\Psi^e(\mathbf{R},\mathbf{r})$$

Die Gesamt-Schrödinger-Gleichung lautet mit dieser separierten Wellenfunktion dann

$$(\mathcal{H}_e + \mathcal{T}_k)\chi^k(\mathbf{R})\Psi^e(\mathbf{R},\mathbf{r}) = E\chi^k(\mathbf{R})\Psi^e(\mathbf{R},\mathbf{r})$$

Durch Multiplikation mit $\Psi^e(\mathbf{R},\mathbf{r})^*$ und Integration über die elektronischen Koordinaten erhält man daraus

$$\left[\mathcal{T}_k + \int \Psi^e(\mathbf{R},\mathbf{r})^*\mathcal{H}_e\Psi^e(\mathbf{R},\mathbf{r})d\mathbf{r}\right]\chi^k(\mathbf{R}) = E\chi^k(\mathbf{R})$$

$$\left[\mathcal{T}_k + E(\mathbf{R})\right]\chi^k(\mathbf{R}) = E\chi^k(\mathbf{R})$$

mit

$$E(\mathbf{R}) = \int \Psi^e(\mathbf{R},\mathbf{r})^*\mathcal{H}_e\Psi^e(\mathbf{R},\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

Noch einmal die Vorgehensweise im Einzelnen:

1. Man löst die elektronische Schrödinger-Gleichung

   $$\mathcal{H}_e\Psi^e(\mathbf{R},\mathbf{r}) = E(\mathbf{R})\Psi^e(\mathbf{R},\mathbf{r})$$

   und berechnet $E(\mathbf{R}_{fix})$ und $\Psi^e(\mathbf{R}_{fix},\mathbf{r})$ für festgehaltene Kernkoordinaten. Führt man diese Berechnung für alle Kernkoordinaten durch, so erhält man $E(\mathbf{R})$ und $\Psi^e(\mathbf{R},\mathbf{r})$ als Funktionen der Kernkoordinaten.

2. $E(\mathbf{R})$ ist nun die potentielle Energie der Kerne in Abhängigkeit von den Kernkoordinaten. Mit $E(\mathbf{R})$ als Potential kann man nun eine Schrödinger-Gleichung für die Kerne schreiben:

   $$\left[\mathcal{T}_k + E(\mathbf{R})\right]\chi^k(\mathbf{R}) = E\chi^k(\mathbf{R})$$

   Den zeitlichen Verlauf der Kernbewegung erhält man dann mit Hilfe der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung.

3. Anstelle von (2) kann man die Kernbewegung meistens in guter Näherung auch klassisch beschreiben. Die zugehörige Bewegungsgleichung lautet:

$$\vec{F} = m\vec{a} = \nabla E(\mathbf{R})$$

$E(\mathbf{R})$ ist eine Funktion, die jeder Kernkonfiguration $\mathbf{R}$ eine Energie zuordnet. Man bezeichnet $E(\mathbf{R})$ auch als Potentialfläche. Lokale Minima von $E(\mathbf{R})$ entsprechen metastabilen Zusänden des Systems. An solchen Punkten sind die erste Ableitung von $E(\mathbf{R})$ nach allen Komponenten von $\mathbf{R}$ null, und die zweiten Ableitung sind alle positiv.

Liegt eine einzelne negative zweite Ableitung vor, so handelt es sich um einen Sattelpunkte bezüglich der jeweiligen Komponente $\mathbf{R}_I$. Interpretiert man $\mathbf{R}_I$ als Reaktionskoordinate, so entspricht der Sattelpunkt einem Übergangszustand.

2.2 Allgemeine Formulierung der Born-Oppenheimer-Näherung

Die ursprüngliche Formulierung der Born-Oppenheimer-Näherung erfolgte mit störungstheoretischen Methoden und ist daher strenggenommen nur in der Nähe der Gleichgewichtsgeometrie gültig. Später wurde deshalb eine allgemeine Herleitung formuliert. Dabei wird zunächst die exakte Schrödinger-Gleichung für die gekoppelte Elektron-Kern-Bewegung aufgestellt. Vernachlässigung bestimmter Terme führt dann auf die Born-Oppenheimer-Näherung.

Das zu lösende Problem ist wiederum die Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r})$$

Die Eigenfunktionen enthalten, wie bereits erläutert, die Elektronen- und Kernkoordinaten in nichtseparierbarer Weise, und sind daher nicht als Produkt von Kern- und elektronischen Wellenfunktionen darstellbar. Da aber die Eigenfunktionen $\{\Psi_i^e(\mathbf{R},\mathbf{r})\}$ der elektronischen Schrödinger-Gleichungen eine Basis des Raumes sind, dem die Eigenfunktionen der Gesamt-Schrödinger-Gleichung angehören, ist eine Darstellung als Linearkombination

$$\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \sum_i \chi_i(\mathbf{R})\Psi_i^e(\mathbf{R},\mathbf{r})$$

möglich. Die Entwicklungskoeffizienten $\{\chi_i(\mathbf{R})\}$ werden dabei im Allgemeinen von $\mathbf{R}$ abhängen. Nun setzt man diese Wellenfunktion in die Schrödinger-Gleichung ein:

$$[\mathcal{H}_e + \mathcal{T}_k]\sum_i \chi_i(\mathbf{R})\Psi_i^e(\mathbf{R},\mathbf{r}) = E\sum_i \chi_i(\mathbf{R})\Psi_i^e(\mathbf{R},\mathbf{r})$$

Dann multipliziert man diese Gleichung mit $\sum_j \Psi_j^e(\mathbf{R},\mathbf{r})^*$ und integriert über die elektronischen Koordinaten $\mathbf{r}$:

$$\sum_i \sum_j \left[H_{ji}\chi_i(\mathbf{R}) + \int \Psi_j^e(\mathbf{R},\mathbf{r})^* \mathcal{T}_k \Psi_i^e(\mathbf{R},\mathbf{r})\chi_i(\mathbf{R}) d\mathbf{r} \right] = E \sum_i \chi_i(\mathbf{R})$$

mit

$$H_{ji} = \int \Psi_j^e(\mathbf{R},\mathbf{r})^* \mathcal{H}_e \Psi_i^e(\mathbf{R},\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Es wurde verwendet, daß die $\{\Psi_i^e(\mathbf{R},\mathbf{r})\}$ für jede Wahl von $\mathbf{R}$ orthonormiert sind.

Da man für die $\{\Psi_i^e(\mathbf{R},\mathbf{r})\}$ die Eigenfunktionen des elektronischen Hamilton-Operators gewählt hat, ist die Matrix $\mathbf{H}$ diagonal, und es gilt $H_{ii} = E_i(\mathbf{R})$, d.h. die Diagonalelemente entsprechen den (adiabatischen) Potentialflächen.

Beim zweite Term ist zu beachten, daß der Operator $\mathcal{T}_k$ sowohl auf $\Psi_i^e(\mathbf{R},\mathbf{r})$ als auch auf $\chi_i(\mathbf{R})$ wirkt. Man muß also die Produkt- und die Kettenregel beachten:

$$\mathcal{T}_k = -\sum_{I=1}^{M} \frac{1}{2m_I} \nabla_I^2 = \sum_{I=1}^{M} \frac{\hat{p}_I \cdot \hat{p}_I}{2m_I}$$

$$\nabla_I^2 \Psi_i^e \chi_i = (\nabla_I^2 \Psi_i^e)\chi_i + 2(\nabla_I \Psi_i^e)(\nabla_I \chi_i) + \Psi_i^e \nabla_I^2 \chi_i$$

$$\begin{aligned} \int \Psi_j^e(\mathbf{R},\mathbf{r})^* \mathcal{T}_k \Psi_i^e(\mathbf{R},\mathbf{r})\chi_i(\mathbf{R}) d\mathbf{r} \;\; = \;\; & -\left[\int \Psi_j^e(\mathbf{R},\mathbf{r})^* \mathcal{T}_k \Psi_i^e(\mathbf{R},\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \chi_i(\mathbf{R}) \\ & -\left[\sum_{I=1}^{M} \frac{1}{2m_I} \int \Psi_j^e(\mathbf{R},\mathbf{r})^* \hat{p}_I \Psi_i^e(\mathbf{R},\mathbf{r}) d\mathbf{r} \cdot \hat{p}_I \right] \chi_i(\mathbf{R}) \\ & -\mathcal{T}_k \chi_i(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

Mit diesem Ergebnis kann man nun den Matrixoperator $\hat{\mathbf{C}}$ definieren als:

$$(\hat{\mathbf{C}})_{ji} = \int \Psi_j^e(\mathbf{R},\mathbf{r})^* \mathcal{T}_k \Psi_i^e(\mathbf{R},\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{I=1}^{M} \frac{1}{2m_I} \left[\int \Psi_j^e(\mathbf{R},\mathbf{r})^* \hat{p}_I \Psi_i^e(\mathbf{R},\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \cdot \hat{p}_I + \mathcal{T}_k$$

Damit erhält man dann:

$$\left[\mathcal{T}_k(\mathbf{R}) + E_i(\mathbf{R}) + \sum_j \hat{C}_{ji}(\mathbf{R}) \right] \chi_i(\mathbf{R}) = E\chi_i(\mathbf{R})$$

Dies ist ein gekoppeltes Gleichungssystem für die Bestimmung der $\{\chi_i(\mathbf{R})\}$. Es kann als Schrödinger-Gleichung für die Kernbewegung interpretiert werden.

Der Hamilton-Operator besteht dann aus dem Operator für die kinetische Energie der Kerne, aus der adiabatischen Potentialfläche $E_i(\mathbf{R})$ als Operator für die potentielle Energie, und aus den Kopplungsoperatoren $\hat{C}_{ji}$.

In Matrixform geschrieben lautet das Gleichungssystem:

$$\left[\mathcal{T}_k + \mathbf{H} + \hat{\mathbf{C}}\right] \boldsymbol{\chi}(\mathbf{R}) = \boldsymbol{\chi}(\mathbf{R})$$

Der Hamilton-Operator dieser Schrödinger-Gleichung enthält also die zwei Matrizen $\mathbf{H}$ und $\hat{\mathbf{C}}$, wobei $\mathbf{H}$ in adiabatischer Basis diagonal ist, $\hat{\mathbf{C}}$ hingegen im allgemeinen nicht.

Bis hierher ist das Bild exakt, und es wurden keine Näherungen gemacht. Die obige Gleichung beschreibt die Kernbewegung allgemein, man bezeichnet das Bild deshalb als nichtadiabatisch, weil nicht vorausgesetzt wird, daß die Elektronen den Kernen unendlich schnell folgen.

Nimmt man nun an, daß der Matrixoperator $\hat{\mathbf{C}}$ diagonal ist, so entspricht das der sogenannten adiabatischen Näherung. Das Gleichungssystem ist dann nicht mehr gekoppelt:

$$\left[\mathcal{T}_k(\mathbf{R}) + E_i(\mathbf{R}) + \hat{C}_{ii}(\mathbf{R})\right] \chi_i(\mathbf{R}) = E\chi_i(\mathbf{R})$$

Zur Born-Oppenheimer-Näherung gelangt man schließlich, wenn man $\hat{\mathbf{C}}$ ganz vernachlässigt. Die Schrödinger-Gleichung für die Kernbewegung lautet dann

$$\left[\mathcal{T}_k(\mathbf{R}) + E_i(\mathbf{R})\right] \chi_i(\mathbf{R}) = E\chi_i(\mathbf{R})$$

und das ist identisch mit den Ergebnissen des vorigen Kapitels.

2.3 Diabatische und adiabatische Potentialflächen

2.3.1 Kreuzung von Potentialflächen

Können sich zwei Potentialflächen von adiabatischen Zuständen gleicher Symetrie schneiden?

Wir untersuchen ein System mit den adiabatischen Zuständen $\{\psi_i(\mathbf{R})\}$, die parametrisch von den Kernkoordinaten abhängen. Dabei betrachten wir die beiden elektronischen Zustände $\psi_1(\mathbf{R})$ und $\psi_2(\mathbf{R})$ und die zugehörigen Potentialflächen $E_1(\mathbf{R})$ und $E_2(\mathbf{R})$. Die Wellenfunktionen können alle reell gewählt werden.

Nun kann man aus ψ_1 und ψ_2 zwei zuenander orthogonale Linearkombinationen $\tilde{\psi}_A$ und $\tilde{\psi}_B$ bilden. Oder andersherum ausgedrückt: Man kann zwei Funktionen, $\tilde{\psi}_A$und $\tilde{\psi}_B$, wählen, die zueinander orthogonal sind und außerdem orthogonal

zu allen Zuständen $\{\psi_i, i = 3, 4, ...\}$ außer ψ_1 und ψ_2. ψ_1 und ψ_2 können dann als Linearkombination von $\tilde{\psi}_A$ und $\tilde{\psi}_B$ dargestellt werden.

Die beiden Potentialflächen $E_1(\mathbf{R})$ und $E_2(\mathbf{R})$ sind dann die Eigenwerte der Matrix[5]

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{AA}(\mathbf{R}) & H_{BA}(\mathbf{R}) \\ H_{AB}(\mathbf{R}) & H_{BB}(\mathbf{R}) \end{pmatrix}$$

und ψ_1 und ψ_2 die Eigenfunktionen. Die Eigenwerte erhält man durch Lösung der Säkulargleichung

$$\det \mathbf{H} = [H_{AA}(\mathbf{R}) - E(\mathbf{R})]\,[H_{BB}(\mathbf{R}) - E(\mathbf{R})] - H_{AB}^2(\mathbf{R}) = 0$$

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= \frac{1}{2}\left[(H_{AA} + H_{BB}) \pm \sqrt[2]{(H_{AA} + H_{BB})^2 - 4H_{AA}H_{BB} + 4H_{AB}^2}\right] \\ &= \frac{1}{2}\left[(H_{AA} + H_{BB}) \pm \sqrt[2]{(H_{AA} - H_{BB})^2 + 4H_{AB}^2}\right] \end{aligned}$$

Der Ausdruck unter der Wurzel ist immer positiv. Die Energiedifferenz zwischen $E_1(\mathbf{R})$ und $E_2(\mathbf{R})$ ist dann

$$\Delta E(\mathbf{R}) = \sqrt[2]{(H_{AA}(\mathbf{R}) - H_{BB}(\mathbf{R}))^2 + 4H_{AB}^2(\mathbf{R})}$$

Damit sich $E_1(\mathbf{R})$ und $E_2(\mathbf{R})$ nun schneiden können, muß es einen Punkt $\mathbf{R}$ geben, an dem ΔE null ist. Weil $(H_{AA}(\mathbf{R}) - H_{BB}(\mathbf{R}))^2$ und $4H_{AB}^2(\mathbf{R})$ immer positiv sind, bedeutet das, daß beide Summanden simultan null sein müssen:

$$\begin{aligned} H_{AA}(\mathbf{R}) - H_{BB}(\mathbf{R}) &= 0 \\ \text{und } H_{AB}(\mathbf{R}) &= 0 \end{aligned}$$

Im Falle eines zweiatomigen Moleküles hat $\mathbf{R}$ nur eine einzige Komponente, nämlich den Kern-Kern-Abstand. Da es extrem unwahrscheinlich ist, daß es einen Wert für $\mathbf{R}$ gibt, für den sowohl $H_{AA}(\mathbf{R}) - H_{BB}(\mathbf{R})$ als auch $H_{AB}(\mathbf{R})$ null sind, wird $\Delta E(\mathbf{R})$ in diesem Fall immer positiv sein, und die Potentialflächen schneiden sich nicht.

Eine andere Situation liegt hingegen vor, wenn $\mathbf{R}$ mehrere Komponenten besitzt, die unabhängig variiert werden können. In solchen Fällen ist es möglich, daß es Punkte gibt, für die $\Delta E(\mathbf{R})$ null ist, und die Potentialflächen können sich schneiden.

[5] Wir gehen sozusagen vom gelösten Eigenwertproblem aus wieder "rückwärts".

2.3.2 Diabatische Darstellung

Nichtadiabatische Prozesse treten oft dann auf, wenn die Kerne schnell ihre kinetische Energie ändern, beispielsweise bei Stoßexperimenten. In der Nähe von vermiedenen Kreuzungen wird dann der Beitrag des bisher vernachlässigten Kopplungsoperators $\hat{\mathbf{C}}$ groß, und das System kann die Potentialfläche wechseln.

Hier ist eine alternative Darstellung der Schrödinger-Gleichung sinnvoll, bei der der Kopplungsoperator $\hat{\mathbf{C}}$ diagonal ist. Im Prinzip läuft es darauf hinaus, daß man die adiabatische Basis einer unitären Transformation

$$\Psi_i^{dia}(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \sum_j U_{ji}\Psi_j^{ad}(\mathbf{R},\mathbf{r})$$

unterzieht, die $\hat{\mathbf{C}}$ diagonalisiert. Eine solche Basis $\left\{\Psi_i^{dia}(\mathbf{R},\mathbf{r})\right\}$ bezeichnet man als diabatisch.

Leider kann $\hat{\mathbf{C}}$ nicht direkt durch unitäre Transformation diagonalisiert werden, weil $\hat{\mathbf{C}}$ keine hermitesche Matrix ist. Man kann $\hat{\mathbf{C}}$ allerdings komplett durch die Matrixelemente des Impulsoperators für die Kerne darstellen, wenn man die Vollständigkeit der Basis ausnutzt[6]. Man erhält:

$$\begin{aligned}(\hat{\mathbf{C}})_{ji} &= \sum_I \frac{1}{2m_I}\left[\sum_l \left(\int \Psi_j^e(\mathbf{R},\mathbf{r})\hat{p}_I^*\Psi_l^e(\mathbf{R},\mathbf{r})d\mathbf{r}\right)\left(\int \Psi_l^e(\mathbf{R},\mathbf{r})\hat{p}_I^*\Psi_i^e(\mathbf{R},\mathbf{r})d\mathbf{r}\right)\right. \\ &\qquad \left. + \int \Psi_j^e(\mathbf{R},\mathbf{r})^*\hat{p}_I\Psi_i^e(\mathbf{R},\mathbf{r})d\mathbf{r}\cdot\hat{p}_I\right] \\ &= \sum_I \frac{1}{2m_I}\left[\sum_l P_{jl}P_{li} + P_{ji}\hat{p}_I\right]\end{aligned}$$

oder in Matrix-Schreibweise

$$\hat{\mathbf{C}} = \sum \frac{1}{2m_I}\left[\mathbf{P}\cdot\mathbf{P} + \mathbf{P}\hat{p}_I\right]$$

Die Matrix $\mathbf{P}$ ist hermitesch und kann durch unitäre Transformation diagonalisiert werden. Weil die Wellenfunktionen alle reell gewählt werden können und der Operator $\sum \hat{p}_I$ rein imaginär ist, sind in einem solchen Fall alle Diagonalelemente von $\mathbf{P}$ gleich null. Eine Diagonalisierung von $\mathbf{P}$ bedeutet also, daß $\mathbf{P}$ und damit auch $\hat{\mathbf{C}}$ verschwindet.

Die Matrix des elektronischen Hamilton-Operators wird in einer Basis, die $\mathbf{P}$ diagonalisiert, im Allgemeinen natürlich nicht mehr diagonal sein. Die Schrödinger-Gleichung für die Kernbewegung lautet dann:

$$\left[\mathcal{T}_k + \sum_j H_{ji}^{dia}(\mathbf{R})\right]\chi_i(\mathbf{R}) = E\chi_i(\mathbf{R})$$

[6] d.h. man schreibt $\mathcal{T} = \frac{1}{2m}\hat{p}\cdot\hat{p}$ und "schiebt" die Auflösung der Identität $1 = \sum |i\rangle\langle i|$ ein.

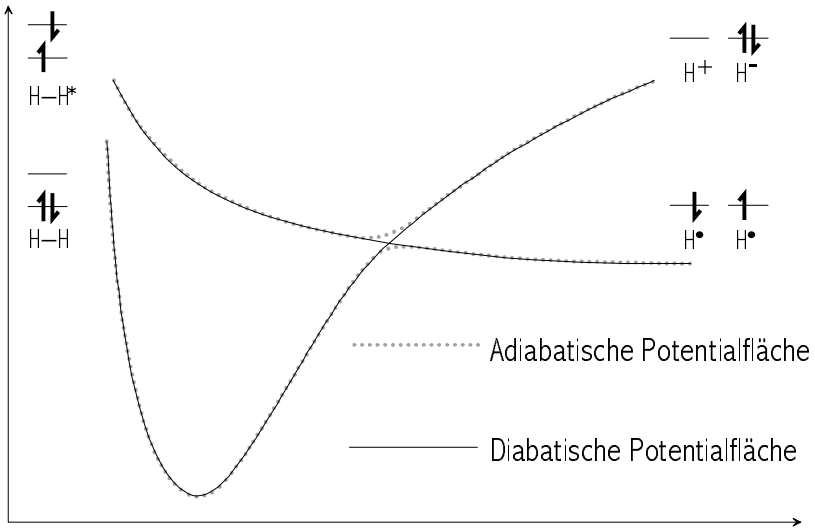


Abbildung 2.1: *Adiabatisches und diabatisches Bild am Beispiel von H_2. CI oder UHF- Wellenfunktionen liefern (genäherte) adiabatische Potentialflächen. Restricted Konfigurationen liefern diabatische Potentialflächen, bei denen die vermiedene Kreuzung durch eine tatsächliche Kreuzung ersetzt ist. Außerhalb des Kreuzungsbereichs ist der Kopplungsoperator $\hat{\mathbf{C}}$ klein beziehungsweise $\mathbf{H}^{dia}$ fast diagonal, und die Potentialflächen sind in beiden bildern identisch.*

Die Diagonalelemente der Matrix des elektronischen Hamilton-Operators interpretiert man nun als diabatische Potentialflächen.

Ursprünglich wurde das diabatische Bild zur Beschreibung von Stoßexperimenten an zweiatomigen Molekülen entworfen und anhand von MO-Schemata entwickelt (siehe 2.1).

2.3.3 Zusammenfassung

- Die nichtadiabatischen Sichtweise geht von der Schrödinger-Gleichung für die gekoppelte Elektronen- und Kernbewegung aus. Entwickelt man die Wellenfunktion nach einem beliebigen vollständigen und orthonormalen Satz von Funktionen $\{\Psi_i(\mathbf{R},\mathbf{r})\}$, so erhält man für die Kernbewegung ein Gleichungssystem

$$\left[\mathcal{T}_k + \sum_j H_{ji}(\mathbf{R}) + \sum_j \hat{C}_{ji}(\mathbf{R})\right] \chi_i(\mathbf{R}) = E\chi_i(\mathbf{R})$$

  Man beachte, daß die Bezeichnung "diabatisch" meistens für eine Basis $\{\Psi_i(\mathbf{R},\mathbf{r})\}$, die $\{\hat{C}_{ji}\}$ diagonalisiert, verwendet wird und nicht als Synonym für "nichtadiabatisch".

- Stellt man die Matritzen $\mathbf{H}$ und $\hat{\mathbf{C}}$ in adiabatischer Basis dar, so vereinfacht sich das Gleichungssystem zu

$$\left[\mathcal{T}_k(\mathbf{R}) + E_i(\mathbf{R}) + \sum_j \hat{C}^{ad}_{ji}(\mathbf{R})\right] \chi_i(\mathbf{R}) = E\chi_i(\mathbf{R})$$

  $E_i(\mathbf{R})$ sind die adiabatischen Potentialflächen, also die Eigenwerte der elektronischen Schrödinger-Gleichung. Aus dieser Darstellung ergeben sich

  - durch Vernachlässigung der Außerdiagonalelemente von $\hat{\mathbf{C}}$ die Adiabatische Näherung
  - und durch generelle Vernachlässigung von $\hat{\mathbf{C}}$ die Born-Oppenheimer-Näherung.

    Für beide Näherungen ist aber wichtig, die Basis adiabatisch ist, d.h. in beiden Näherungen werden die Eigenfunktionen des elektronischen Hamilton-Operators berechnet.

- Eine alternative Darstellung ist in diabatischer Basis möglich; diese kann aus der adiabatischen Basis durch unitäre Transformation erhalten werden. In dieser Basis verschwindet der Kopplungsoperator $\hat{\mathbf{C}}$, und $\mathbf{H}$ ist nicht mehr diagonal. Die Diagonalelemente von $\mathbf{H}$ sind die diabatischen Potentialflächen.

  - Anstelle von vermiedenen Kreuzungen adiabatischer Potentialflächen treten im Diabatischen Bild tatsächliche Kreuzungen.
  - Ist für eine Wahl von $\mathbf{R}$ im adiabatischen Bild $\hat{\mathbf{C}}$ vernachlässigbar klein, so ist im diabatischen Bild $\mathbf{H}$ näherungsweise diagonal; Diabatische und adiabatische Potentialflächen fallen dann zusammen.

Teil I

Dichtefunktionaltheorie

Kapitel 3

Mathematische Grundlagen

Im Zentrum quantenmechanischer Vielteilchentheorien, und insbesondere der Dichtefunktionaltheorie, steht die Suche nach derjenigen Wellenfunktion, die die Energie des elektroneischen Grundzustands minimiert. Mathematisch bedeutet das die Variation eines Funktionals.

3.1 Funktionale

3.1.1 Dirac-Notation

Es wird im Folgenden häufig der Dirac-Formalismus verwendet. Dabei wird mit zwei Sätzen verallgemeinerter Vektoren gearbeitet, den sogenannten Bra-Vektoren $\{|a\rangle\}$ und den Ket-Vektoren $\{\langle a|\}$. Multiplikation von Bra-Vektor $|a\rangle$ mit Ket-Vektor $\langle b|$ von links bedeutet die Bildung des Skalarprodukts. Im Falle eines gewöhnlichen Vektors mit abzählbaren Komponenten ist das eine Summe über alle Komponenten:

$$\langle a|b\rangle = \sum_{i=1}^{N} a_i^* b_i \tag{3.1}$$

Funktionen $f(x)$ wie zum Beispiel quantenmechanische Wellenfunktionen können nun als verallgemeinerte Vektoren mit nicht mehr abzählbaren Komponenten interpretiert werden. Dabei wird die Variable x als eine Art kontinuierlicher Index aufgefasst, und die Funktion ist nun eine Rechenvorschrift, die jedem Wert des Index x den Wert der jeweiligen Vektorkomponente $f(x)$ zuordnet. Da aber x kontinuierlich ist, sind die Komponenten nicht mehr abzählbar. Bildung des Skalarprodukts bedeutet dann in diesem Fall nicht mehr Summation aller Komponenten sondern einen Integration:

$$\langle a|b\rangle = \int_{i_1}^{i_N} a^*(i)b(i)di \tag{3.2}$$

3.1.2 Definition

Ein Funktional $F[f]$ ist eine Rechenvorschrift, die einer Funktion eine Zahl zuordnet[1]. Der Wert des Funktionals hängt somit von den Werten der Funktion an allen Punkten ab. Die im obigen Absatz eingeführten Skalarproukte sind Beispiele für Funktionale. Ein quantenmechanisch wichtiges Beispiel ist der Energieerwartungswert:

$$\langle\psi|\,\hat{H}\,|\psi\rangle = \int \psi^*\hat{H}\psi d\tau \tag{3.3}$$

$$\langle\psi|\psi\rangle = \int \psi^*\psi d\tau \tag{3.4}$$

$$\begin{aligned} &\hat{H}\,|\psi\rangle = E\,|\psi\rangle \quad \text{multipliziere } \langle\psi| \\ \rightarrow \quad &\langle\psi|\,\hat{H}\,|\psi\rangle = E\,\langle\psi|\psi\rangle \end{aligned} \tag{3.5}$$

$$E[\psi] = \frac{\langle\psi|\,\hat{H}\,|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \tag{3.6}$$

3.1.3 Differential eines Funktionals:

Das Differential eines Funktionals ist derjenige Teil der Differenz $F[f+\delta f]-F[f]$, der von δf linear abhängt.

- Im Falle eines Vektors $F(f_1, f_2, ...)$ mit abzählbaren Komponenten gilt

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial f_1}\right) df_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial f_2}\right) df_2 + ... = \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial f_i}\right) df_i \tag{3.7}$$

  dies ist das Differential einer Funktion mit den Vektorkomponenten als Variablen

- Eine Funktion kann als verallgemeinerter Vektor mit nicht abzählbaren Komponenten aufgefasst werden. In diesem Fall wird die Summation zur Integration:

$$\delta F = \int \left(\frac{\delta F}{\delta f(x)}\right) \delta f(x) dx \tag{3.8}$$

[1] Zum Vergleich: Eine Funktion ordnet einer Zahl eine Zahl zu

Der Ausdruck $\frac{\delta F}{\delta f(x)}$ wird als Funktionalableitung bezeichnet.

Bei der Auswertung von Funktionalableitungen ist folgende Rechenregel hilfreich: Falls $F[f(x)]$ geschrieben werden kann als

$$F[f(x)] = \int g(x, f, f^{(1)}, f^{(2)}, ..., f^{(n)})dx \tag{3.9}$$

wobei

$$f^{(n)} = \frac{d^n f(x)}{dx^n} \tag{3.10}$$

die n-te Ableitung von $f(x)$ ist, und $f(x)$ an den Grenzen des Definitionsbereichs verschwindet, so gilt für die Funktionalableitung:

$$\frac{\delta F}{\delta f} = \left(\frac{\delta g}{\delta f}\right) - \frac{d}{dx}\left(\frac{\delta g}{\delta f^{(1)}}\right) + \frac{d^2}{dx^2}\left(\frac{\delta g}{\delta f^{(2)}}\right) - ... + (-1)^n \frac{d^n}{dx^n}\left(\frac{\delta g}{\delta f^{(n)}}\right) \tag{3.11}$$

3.1.4 Beispiele:

Die Beispiele entstammen der Dichtefunktionaltheorie. Dabei werden die quantenmechanischen Observablen als Funktionale der Dichte ρ formuliert.

- Kinetische Energie im Thomas-Fermi-Modell:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \cdot \underbrace{\int \rho^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r}}_{\rho^{5/3}\hat{=}g,\ \ \rho\hat{=}f} \tag{3.12}$$

  die Ableitungen von $\rho\hat{=}f$ sind konstant bzw. verschwinden, so daß bei Anwendung von Formel 3.11 übrig bleibt:

$$\frac{\delta g}{\delta f} = \frac{\delta \rho^{5/3}}{\delta \rho} = \frac{5}{3}\rho^{2/3} \tag{3.13}$$

$$\frac{\delta T_{TF}[\rho]}{\delta \rho} = C_F \cdot \frac{5}{3}\rho^{2/3}(\mathbf{r}) \tag{3.14}$$

- Austauschterm bei Thomas-Fermi-Dirac: völlig analog

$$K_D[\rho] = C_X \cdot \int \rho^{4/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{3.15}$$

$$\frac{\delta K_D[\rho]}{\delta \rho} = C_X \cdot \frac{4}{3}\rho^{1/3}(\mathbf{r}) \tag{3.16}$$

- Coulomb-Term in Abhängigkeit von ρ:

$$J[\rho] = \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{3.17}$$

$$\frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} = \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{r}_2 \cdot \underbrace{\frac{\delta\rho(\mathbf{r}_1)}{\delta\rho(\mathbf{r}_1)}}_{=1} + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{r}_1 \cdot \underbrace{\frac{\delta\rho(\mathbf{r}_2)}{\delta\rho(\mathbf{r}_2)}}_{=1} \tag{3.18}$$

  Man beachte, daß die Integrationsvariablen Dummy-Variablen sind, die umbenannt werden können, solange die Integration jeweils über den gleichen Bereich geht. Außerdem ist $|r_{12}| = |r_{21}|$, also erhält man:

$$\frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\mathbf{r}_2 \tag{3.19}$$

3.1.5 Rechenregeln für Funktionalableitungen:

1. Summenregel (Linearität), C ist ein Skalar:

$$\frac{\delta}{\delta f}(C_1 F_1 + C_2 F_2) = C_1 \frac{\delta F_1}{\delta f} + C_2 \frac{\delta F_2}{\delta f} \tag{3.20}$$

2. Produktregel

$$\frac{\delta}{\delta f}(F_1 \cdot F_2) = F_2 \frac{\delta F_1}{\delta f} + F_1 \frac{\delta F_2}{\delta f} \tag{3.21}$$

3. Kettenregel

$$\frac{\delta F}{\delta f(g)} = \int \frac{\delta F}{\delta g(x')} \frac{\delta g(x')}{\delta f(x)} dx' \tag{3.22}$$

3.1.6 Extremwerte unter Nebenbedingungen

Um Extremwerte von Funktionen oder Funktionalen zu bestimmen, bei denen dei Variablen gewissen Nebenbedingungen unterliegen, verwendet man die Lagrange-Methode der unbestimmten Multiplikatoren. Beispiel:

$$\begin{aligned} &f(x,y,z) = 3x + 4y^2 + 5(z-2)^2 \\ &\text{Nebenbedingung:} \quad g(x,y) = x - y + 1 = 0 \\ &\text{Gesucht: Extremwerte von } f(x,y,z) \end{aligned} \tag{3.23}$$

In diesem einfachen Beispiel könnte man die Extremwerte auch durch Elimination von z.B. x erhalten:

- g nach x aufgelöst: $x = y - 1$, einsetzen: $f = 3(y-1) + 4y^2 + 5(z-2)^2$

- Die Extrema erhält man dann durch Ableiten:

$$\frac{\partial f}{\partial y} = 3 + 8y \stackrel{!}{=} 0 \text{ und folglich: } y = -\frac{3}{8} \tag{3.24}$$

$$\frac{\partial f}{\partial z} = 10z - 20 \stackrel{!}{=} 0 \text{ und folglich: } z = 2 \tag{3.25}$$

- Wert von y in g eingesetzt: $x = -\frac{7}{8}$

Falls nun eine Eliminierung zu aufwendig ist, beispielsweise weil viele Variablen und viele gekoppelte Nebenbedingungen vorliegen, so muß man die Methode der Lagrange-Multiplikatoren anwenden. Dazu bildet man das Differential von f, und am Extremwert gilt dann, daß

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right) dz = 0 \tag{3.26}$$

Da das für beliebige dx, dy und dz gelten muß, ist df genau dann null, wenn die partiellen Ableitungen null sind, d.h.:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) = \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right) = 0 \tag{3.27}$$

Im allgemeinen sind diese Terme aber wiederum Funktionen von x, y und z. Man muß also aus all den möglichen (xyz)-Kombinationen diejenigen auswählen, die gleichzeitig die Nebenbedingung erfüllen.

Wenn man die Nebenbedingung in der Form $g = 0$ formuliert, so gilt weiterhin:

$$d(f + \lambda g) = d(f + 0) = df = 0 \tag{3.28}$$

Dabei ist λ ein unbestimmter Multiplikator. Obiges Differential lautet ausgeschrieben:

$$\begin{aligned} d(f + \lambda g) &= \left[\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x}\right] dx + \left[\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial g}{\partial y}\right] dy + \left[\frac{\partial f}{\partial z} + \lambda \frac{\partial g}{\partial z}\right] dz \\ &= 0 \end{aligned} \tag{3.29}$$

Dieser Ausdruck ist wiederum null, wenn die Terme in den eckigen Klammern null sind, es muß also gelten:

$$\left[\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x}\right] = 0 \tag{3.30}$$

$$\left[\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial g}{\partial y}\right] = 0 \tag{3.31}$$

$$\left[\frac{\partial f}{\partial z} + \lambda \frac{\partial g}{\partial z}\right] = 0 \tag{3.32}$$

Nun bestimmt man λ und setzt es in die Gleichungen ein. In unserem Beispiel berechnet man also

$$\left[\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x}\right] = 3 - \lambda \cdot 1 = 0 \quad \rightarrow \lambda = 3$$

eingesetzt:

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial g}{\partial y}\right] &= 8y - 3 \cdot 1 \quad \rightarrow y = -\frac{8}{3} \\ \left[\frac{\partial f}{\partial z} + \lambda \frac{\partial g}{\partial z}\right] &= 10z - 20 + 3 \cdot 0 \quad \rightarrow z = 2\end{aligned}$$

Dieses Verfahren läßt sich auch bei Funktionen mit n Gleichungen und n Nebenbedingungen $g_1, g_2, ..., g_n = 0$ anwenden, das zu untersuchende Differential ist dann

$$d\left[f + \lambda_1 g_1 + \lambda_2 g_2 + ... + \lambda_n g_n\right] = 0$$

3.2 Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen

Im Folgenden werden (Hartree-) atomare Einheiten verwendet, dabei werden $\hbar$, die Elektronenmasse, die Elementarladung und der Bohrsche Radius gleich eins gesetzt. Für die Energieeinheit gilt dann:

$$1\ Hartree\ = 27,211eV$$

Die Hartree-Fock-Gleichungensind den Kohn-Sham-Gleichungen der Dichtefunktionaltheorie formal sehr ähnlich. Um die Struktur der Kohn-Sham-Gleichungen verständlich zu machen, werden im ersten Schritt zunächst die Hartree-Fock-Gleichungen hergeleitet.

3.2.1 Energieerwartungswert bei Hartree-Fock

Ansatz beim Hartree-Fock-Verfahren: Man verwendet den exakten elektronischen Hamilton-Operator:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_i \mathcal{V}(r_i) - \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \\ \mathcal{H} &= -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_i \mathcal{V}(r_i) - \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} \frac{1}{r_{ij}} \qquad (3.33)\end{aligned}$$

Da $r_{ij} = r_{ji}$ ist, kann der Zweielektronenteil auch symmetrisch formuliert werden. Als Wellenfunktion wird eine einzelne Slaterdeterminante

$$\Psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt[2]{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & ... & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & ... & \psi_2(N) \\ ... & ... & ... & ... \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & ... & \psi_N(N) \end{vmatrix} \tag{3.34}$$

angesetzt. Eine Slaterdeterminante ist das antisymmetrisierte Produkt von Einelektronenfunktionen, die in diesem Fall orthonormiert gewählt werden.

Sie ist die exakte Eigenfunktion für ein System von nicht wechselwirkenden Fermionen, d.h. sie berücksichtigt das Pauli-Prinzip, aber die Teilchen werden als voneinander unabhängig betrachtet. Der Fehler, der auftritt, wenn wie bei Hartree-Fock-Verfahren ein System aus wechselwirkenden Fermionen mit einer solchen Funktion beschrieben wird, schlägt sich im Fehlen der sogenannten Korrelationsenergie nieder.

Der Energieerwartungswert in Hartree-Fock-Theorie ist gegeben als:

$$E^{HF} = \left\langle \Psi^{HF} \right| \mathcal{H} \left| \Psi^{HF} \right\rangle \tag{3.35}$$

3.2.2 Exkurs: Näheres zu Slaterdeterminanten

Es soll nun dieser Energieerwartungswert als Funktional der Spinorbitale angegeben werden. Weil $\mathcal{H}$ aus Termen besteht, die auf ein und auf zwei Elektronen wirken, genügt es, die Matrixelemente $\langle \det(\psi)| \mathcal{O} |\det(\psi)\rangle$ mit $\mathcal{O}$: Ein- oder Zweielektronenoperator näher zu betracheten.

Eine Determinante

$$|\psi_1(1), \psi_2(2), ..., \psi_N(N)|$$

ist eine Summe von Produkten des Typs

$$\psi_1(1) \cdot \psi_2(2) \cdot ... \cdot \psi_N(N)$$

Bei jedem Summanden läßt man die Reichenfolge der ψ_i gleich, und die Elektronen (j) werden permutiert (vertauscht). Ist die Anzahl an Vertauschungen verglichen mit der obigen Ausgangssituation[2] gerade, erhält der Summand ein positives Vorzeichen; ist sie ungerade, so erhält der Summand ein negatives. Insgesamt gibt es $N!$ Permutationen, also auch $N!$ Summanden. Einfachstes Beispiel: Determinante einer 2×2-Matrix. Es gibt genau zwei Permutationen, nämlich eine mit null und eine mit einer Vertauschung:

$$\begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} = \underbrace{\psi_1(1)\psi_2(2)}_{\text{Identität} \rightarrow +} - \underbrace{\psi_1(2)\psi_2(1)}_{\text{einzelne Vertauschung} \rightarrow -} \tag{3.36}$$

[2] Manchmal auch als "kanonische Reihenfolge" bezeichnet.

Man erkennt, auf welche Weise das Pauli-Antisymmetrieprinzip gewährleistet wird: Formuliert man eine Slaterdeterminante mit einem vertauschten Paar Elektronen, so unterscheidet sie sich durch das Vorzeichen.

Eine Slaterdeterminante mit zwei oder mehr gleichen Orbitalen, also gleichen Zeilen ist null. Denn einerseits muß sich bei Vertauschung der betreffenden Zeilen das Vorzeichen ändern, andererseits ist das aber das Resultat mit der Ausgangssituation identisch, da ja die Zeilen gleich sind. Dies ist nur möglich, wenn die Determinante null ist.

Normierung der Slaterdeterminante

Zu untersuchen ist das Integral $\left\langle \Psi^{HF} | \Psi^{HF} \right\rangle = 1/N! \cdot \langle \det(\psi) | \det(\psi) \rangle$. Dabei handelt es letztendlich um eine Summe von Produkten von Überlappmatrixelementen, mit insgesamt $N! \cdot N!$ Summanden:

$$\begin{aligned} \langle \det(\psi) | \det(\psi) \rangle &= \sum \langle \psi_1(i) | \langle \psi_2(j) | ... \langle \psi_N(k) | \cdot | \psi_1(l) \rangle | \psi_2(m) \rangle ... | \psi_N(n) \rangle \\ &= \sum \left\langle \psi_p(1) | \psi_q(1) \right\rangle \cdot \langle \psi_r(2) | \psi_s(2) \rangle \cdot ... \cdot \langle \psi_t(n) | \psi_u(n) \rangle \\ &= \sum S_{pq} \cdot S_{rs} \cdot ... \cdot S_{tu} \end{aligned} \tag{3.37}$$

Da aber die Orbitale[3] orthonormal gewäht wurden, verschwinden alle Summanden, die Außerdiagonalelemente enthalten, und übrig bleiben nur solche der Art

$$\prod_{i=1}^{N} \langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1$$

Diese Summanden unterscheiden sich lediglich in der Benennung ihrer Integrationsvariablen. Es existieren insgesamt $N!$ solche Summanden, entsprechend den $N!$ möglichen Permutationen der Variablen, und alle haben den Betrag 1. Insgesamt hat dann $\langle \det(\psi) | \det(\psi) \rangle$ den Betrag $N!$ und

$$\left\langle \Psi^{HF} | \Psi^{HF} \right\rangle = 1/N! \cdot N! = 1$$

Einelektronenintegrale

Als nächstes soll

$$\left\langle \Psi^{HF} \right| \sum_i \hat{h}_i \left| \Psi^{HF} \right\rangle = \frac{1}{N!} \sum_i \langle \det(\psi) | \hat{h}_i | \det(\psi) \rangle$$

betrachtet werden. Dabei ist $\hat{h}_i$ ein Operator, der nur auf die Koordinaten des i-ten Elektrons wirkt. In unserem Beispiel ist es der Operator für die kinetische

[3] aus genau diesem Grund...

Energie des Elektrone und die potentielle Energie im Feld der Kerne:

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \mathcal{V}(r_i)$$

Für die Integrale $\langle \det(\psi)| \hat{h}_i |\det(\psi)\rangle$ erhält man eine Summe von Produkten aus Überlapp-Matrixelementen und jeweils einem Matrixelement von $\hat{h}_i$:

$$\langle \det(\psi)| \hat{h}_i |\det(\psi)\rangle = \sum \langle \psi'|\psi\rangle \cdot \langle \psi'|\psi\rangle \cdot ... \cdot \langle \psi'(i)| \hat{h}_i |\psi(i)\rangle \cdot ... \cdot \langle \psi'|\psi\rangle$$

Und wieder sind alle Summanden, die Außerdiagonalelemente der Überlapp-Matrix enthalten, null, d.h. in allen Faktoren $\langle \psi'|\psi\rangle$ eines Summanden muß für die Paare ψ', ψ gelten, daß $\psi' = \psi$. Da dann für das Matrixelement von $\hat{h}_i$ noch genau ein Paar $\psi'(i)$, $\psi(i)$ übrig bleibt, ist hier ebenfalls $\psi' = \psi$.

Es existieren insgesamt $(N-1)!$ Summanden, die sich in der Benennung der Integrationsvariablen der $(N-1)$ Matrixelemente $\langle \psi|\psi\rangle$ unterscheiden, und man erhält:

$$\begin{aligned}
\langle \det(\psi)| \hat{h}_i |\det(\psi)\rangle &= (N-1)! \sum_k \langle \psi_k(i)| \hat{h}_i |\psi_k(i)\rangle \\
\sum_i \langle \det(\psi)| \hat{h}_i |\det(\psi)\rangle &= N \cdot (N-1)! \sum_k \langle \psi_k(1)| \hat{h}_1 |\psi_k(1)\rangle \\
&= N! \sum_k \langle \psi_k(1)| \hat{h}_1 |\psi_k(1)\rangle \\
\langle \Psi^{HF}| \sum_i \hat{h}_i |\Psi^{HF}\rangle &= \sum_k \langle \psi_k(1)| \hat{h}_1 |\psi_k(1)\rangle
\end{aligned}$$

Zweielektronenintegrale

Bei den Integralen $\langle \det(\psi)| \frac{1}{r_{ij}} |\det(\psi)\rangle$ gilt dieselbe Argumentation. Allerdings enthalten hier die Produkte nur $(N-2)$ Faktoren $\langle \psi|\psi\rangle$ und es bleiben insgesamt zwei Paare von Funktionen übrig, die im Folgenden $\psi'(i)$, $\psi(i)$, $\psi'(j)$ und $\psi(j)$ bezeichnet werden. Es gibt dabei nun folgende Kombinationen:

1. $\psi'(i) = \psi(i) \equiv \psi_k$ und $\psi'(j) = \psi(j) \equiv \psi_l$, "Coulomb-Integral"

$$\langle \psi_k(i)\psi_l(j)| \frac{1}{r_{ij}} |\psi_k(i)\psi_l(j)\rangle$$

2. $\psi'(i) = \psi(j) \equiv \psi_k$ und $\psi'(j) = \psi(i) \equiv \psi_l$, "Austausch-Integral"

$$\langle \psi_k(i)\psi_l(j)| \frac{1}{r_{ij}} |\psi_l(i)\psi_k(j)\rangle$$

Bei der ersten Paarung liegen im Bra und im Ket-Vektor jeweils gleiche Permutationen vor (d.h. beide Male gerade oder ungerade), solche Summanden erhalten daher ein positives Vorzeichen. Die zweite Paarung unterscheidet sich von der ersten um eine einzige Permutation im Ket-Vektor (d.h. gerade, ungerade oder ungerade, gerade). Deshalb haben solche Summanden ein negatives Vorzeichen. Insgesamt erhält man dann:

$$\begin{aligned}
\langle \det(\psi)| \frac{1}{r_{ij}} |\det(\psi)\rangle &= (N-2)! \sum_{k,l>k} \Big\{ \langle \psi_k(i)\psi_l(j)| \frac{1}{r_{ij}} |\psi_k(i)\psi_l(j)\rangle \\
&\quad - \langle \psi_k(i)\psi_l(j)| \frac{1}{r_{ij}} |\psi_l(i)\psi_k(j)\rangle \Big\} \\
\big\langle \Psi^{HF} \big| \sum_{i,j>i} \frac{1}{r_{ij}} \big| \Psi^{HF} \big\rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{i,j>i} \langle \det(\psi)| \frac{1}{r_{ij}} |\det(\psi)\rangle \\
&= \frac{1}{N!} \cdot N(N-1) \cdot \langle \det(\psi)| \frac{1}{r_{ij}} |\det(\psi)\rangle \\
&= \sum_{k,l>k} \Big\{ \langle \psi_k(1)\psi_l(2)| \frac{1}{r_{12}} |\psi_k(1)\psi_l(2)\rangle \\
&\quad - \langle \psi_k(1)\psi_l(2)| \frac{1}{r_{12}} |\psi_l(1)\psi_k(2)\rangle \Big\}
\end{aligned}$$

Dieser Ausdruck läßt sich in eine einfacher zu handhabende Form bringen, indem man die Summationseinschränkungen beseitigt:

- Man formuliert die Doppelsumme symmetrisch, das ist möglich, weil der Operator symmetrisch bezüglich der Elektronenkoordinaten ist ($r_{12} = r_{21}$)
- Man addiert noch die sogenannte "Selbstwechselwirkung", die trivialerweis null ist

$$\frac{1}{2} \langle \psi_k(1)\psi_k(2)| \frac{1}{r_{12}} |\psi_k(1)\psi_k(2)\rangle - \frac{1}{2} \langle \psi_k(1)\psi_k(2)| \frac{1}{r_{12}} |\psi_k(1)\psi_k(2)\rangle = 0$$

- Insgesamt ergibt sich dann

$$\begin{aligned}
\big\langle \Psi^{HF} \big| \sum_{i,j>i} \frac{1}{r_{ij}} \big| \Psi^{HF} \big\rangle &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N} \sum_{l=1}^{N} \Big\{ \langle \psi_k(1)\psi_l(2)| \frac{1}{r_{12}} |\psi_k(1)\psi_l(2)\rangle \\
&\quad - \langle \psi_k(1)\psi_l(2)| \frac{1}{r_{12}} |\psi_l(1)\psi_k(2)\rangle \Big\}
\end{aligned}$$

Energieausdruck

Also erhält man für den Energieerwartungswert:

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \left\langle \Psi^{HF} \right| \hat{H} \left| \Psi^{HF} \right\rangle \\ &= \sum_i \left\langle \psi_i(1) \right| \hat{h} \left| \psi_i(1) \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left\{ \left\langle \psi_i(1)\psi_j(2) \right| \frac{1}{r_{12}} \left| \psi_i(1)\psi_j(2) \right\rangle \right. \\ &\qquad \left. - \left\langle \psi_i(1)\psi_j(2) \right| \frac{1}{r_{12}} \left| \psi_j(1)\psi_i(2) \right\rangle \right\} \\ &= \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} (J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned}$$

mit:

$h_i = \left\langle \psi_i(1) \right\| \hat{h} \left\| \psi_i(1) \right\rangle$	core-Integral
$J_{ij} = \left\langle \psi_i(1)\psi_j(2) \right\| \frac{1}{r_{12}} \left\| \psi_i(1)\psi_j(2) \right\rangle$	Coulomb-Integral
$K_{ij} = \left\langle \psi_i(1)\psi_j(2) \right\| \frac{1}{r_{12}} \left\| \psi_j(1)\psi_i(2) \right\rangle$	Austausch-Integral

3.2.3 Funktionalvariation

Gesucht ist nun das Minimum des oben angegebenen Energieausdrucks. Nebenbedingung ist die Orthonormierung der Orbitale, d.h. $\sum_{ij} \left(\left\langle \psi_i | \psi_j \right\rangle - \delta_{ij} \right) = 0$. Man wendet nun das Verfahren der unbestimmten Multiplikatoren an:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= E_{HF}[\psi] - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left(\left\langle \psi_i | \psi_j \right\rangle - \delta_{ij} \right) \\ \delta\mathcal{L} &= \delta \left[E_{HF}[\psi] - \sum_{i,j} \left(\left\langle \psi_i | \psi_j \right\rangle - \delta_{ij} \right) \theta_{ji} \right] \\ &= \sum_i \int \frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\psi_i^*} \delta\psi_i^* d\mathbf{x} + \sum_i \int \frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\psi_i} \delta\psi_i d\mathbf{x} = 0 \end{aligned}$$

$\delta\mathcal{L} = 0$ muß für beliebige Variationen $\delta\psi_i^*$ und $\delta\psi_i$ gelten, was genau dann der Fall ist, wenn alle Funktionalableitungen $\frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\psi_i^*}$ und $\frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\psi_i} = 0$ sind[4]. Das sin die sogenannten Euler-Lagrange-Gleichungen. Bei Berechnung der Ableitungen müssen gegebenenfalls die Summationsindices und Integrationsvariablen umbenannt wer-

[4] Genaugenommen ist das nur Voraussetzung für einen stationären Punkt, also Minimum, Sattelpunkt oder Maximum.

den, also

$$
\begin{aligned}
&\frac{\delta}{\delta\psi_i^*}\left[\frac{1}{2}\sum_{k,l}\int \psi_k(\mathbf{x}_1)\psi_l^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_k(\mathbf{x}_1)\psi_l(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2\right]\\
= &\frac{\delta}{\delta\psi_i^*(\mathbf{x}_1)}\left[\frac{1}{2}\sum_{k,l}\int \psi_k(\mathbf{x}_1)\psi_l^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_k(\mathbf{x}_1)\psi_l(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2\right]\\
&+\frac{\delta}{\delta\psi_i^*(\mathbf{x}_2)}\left[\frac{1}{2}\sum_{k,l}\int \psi_k(\mathbf{x}_1)\psi_l^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_k(\mathbf{x}_1)\psi_l(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2\right]\\
= &\frac{1}{2}\sum_{l}\int \psi_l^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_l(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_2\cdot\psi_i(\mathbf{x}_1)+\frac{1}{2}\sum_{k}\int \psi_k^*(\mathbf{x}_1)\frac{1}{r_{12}}\psi_k(\mathbf{x}_1)d\mathbf{x}_1\cdot\psi_i(\mathbf{x}_2)\\
= &2\cdot\frac{1}{2}\sum_{j}\int \psi_j^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_j(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_2\cdot\psi_i(\mathbf{x}_1)
\end{aligned}
$$

für den Coulomb-Term und ebenso auch für den Austausch-Term, wodurch sich ein Vorfaktor von $2\cdot\frac{1}{2}=1$ ergibt.[5]. Die Funktionalableitung $\frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\psi_i^*}$ lautet dann also:

$$
\begin{aligned}
\frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\psi_i^*(\mathbf{x}_1)} &= \hat{h}\psi_i(\mathbf{x}_1)+\left(\sum_j\int\psi_j^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_j(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_2\right)\psi_i(\mathbf{x}_1)\\
&\quad+\left(\sum_j\int\psi_j^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_i(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_2\right)\psi_j(\mathbf{x}_1)-\sum_j\theta_{ji}\psi_j(\mathbf{x}_1)\\
&= 0
\end{aligned}
$$

oder

$$
\begin{aligned}
&\hat{h}\psi_i(\mathbf{x}_1)+\left(\sum_j\int\psi_j^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_j(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_2\right)\psi_i(\mathbf{x}_1)+\left(\sum_j\int\psi_j^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_i(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_2\right)\psi_j(\mathbf{x}_1)\\
= &\sum_j\theta_{ji}\psi_j(\mathbf{x}_1)
\end{aligned}
$$

Man erhält einen Satz von Gleichungen, die Hartree-Fock-Gleichungen. Nun definiert man noch die Operatoren

$$
\begin{aligned}
\mathcal{J}_j\psi_i(\mathbf{x}_1) &= \int\psi_j^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_j(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_2\cdot\psi_i(\mathbf{x}_1)\\
\mathcal{K}_j\psi_i(\mathbf{x}_1) &= \int\psi_j^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_i(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_2\cdot\psi_j(\mathbf{x}_1)\\
\hat{f} &= -\frac{1}{2}\nabla^2+V(r)+\sum_j\mathcal{J}_j+\sum_j\mathcal{K}_j
\end{aligned}
$$

[5] Hätte man die die Doppelsumme im Energieerwartungswert unsymmetrisch und ohne Selbstwechselwirkung formuliert, so ließe sich das Problem nich in diese enfache Form fassen.

$\mathcal{J}_j$ bezeichnet man dabei als Coulomb-Operator, $\mathcal{K}_j$ als Austausch-Operator und $\hat{f}$ als Fock-Operator. Damit lassen sich die Hartree-Fock-Gleichungen schreiben als

$$\hat{f}\psi_i(\mathbf{x}_1) = \sum_j \theta_{ji}\psi_j(\mathbf{x}_1)$$

3.2.4 Kanonische Hartree-Fock-Gleichungen

Hermitizität der Lagrange-Multiplikatoren

Die Matrix $\boldsymbol{\theta}$ der Lagrange-Multiplikatoren ist hermitesch, was sich folgendermaßen zeigen läßt: Als Ergebnis der Ableitung nach ψ_i^* hat man das Gleichungssystem

$$\hat{f}\,|\psi_i\rangle = \sum_j \theta_{ji}\,|\psi_j\rangle \tag{3.38}$$

erhalten, und als Ergebnis der Ableitung nach ψ_i entsprechend das Gleichungssystem

$$\langle\psi_i|\,\hat{f} = \sum_j \theta_{ij}\,\langle\psi_j| \tag{3.39}$$

Man beachte, daß die Variationen $\delta\psi_i^*$ und $\delta\psi_i$ linear unabhängig sind, und deshalb die beiden Gleichungssysteme unabhängig gelten müssen. Weiterhin fällt auf, daß im zweiten Gleichungssystem (3.39) bei θ_{ij} die Indices vertauscht sind. Das rührt daher, weil bei der Nebenbedingung die Summationsindices umbenannt werden mußten, um nach ψ_i ableiten zu können:

$$\sum_{i,j}\left(\langle\psi_i|\psi_j\rangle - \delta_{ij}\right)\theta_{ji} = \sum_{j,i}\left(\langle\psi_j|\psi_i\rangle - \delta_{ji}\right)\theta_{ij} \tag{3.40}$$

$$\frac{\delta}{\delta\psi_i}\left[\sum_{j,i}\left(\langle\psi_j|\psi_i\rangle - \delta_{ji}\right)\theta_{ij}\right] = \sum_j \theta_{ij}\,\langle\psi_j| \tag{3.41}$$

Subtrahiert man nun das komplex konjugierte Gleichungssystem (3.39) von (3.38), so erhält man

$$\begin{aligned}\sum_j \theta_{ji}\,|\psi_j\rangle &= \sum_j \theta_{ij}^*\,|\psi_j\rangle \\ \theta_{ji} &= \theta_{ij}^*\end{aligned}$$

Dies bedeutet, daß die Matrix der Lagrange-Multiplikatoren hermitesch ist. Wegen

$$\theta_{ji} = \langle\psi_j|\,\hat{f}\,|\psi_i\rangle \tag{3.42}$$

$$\theta_{ji} - \theta_{ij}^* = \langle\psi_j|\,\underbrace{\hat{f} - \hat{f}}_{\mathbf{0}}\,|\psi_i\rangle = 0 \tag{3.43}$$

ist das auch automatisch der Fall, aus diesem Grund genügt es auch, bei der Minimierung nur die Ableitung nach ψ_i^* bei zu berücksichtigen.

Diagonalisierung

Für jede hermitesche Matrix gibt es nun eine unitäre Transformation, die diese Matrix diagonalisiert[6]. Um das zu zeigen, betrachtet man das Eigenwertproblem

$$\mathbf{A}\mathbf{u}_i = \lambda_i \mathbf{u}_i \tag{3.44}$$

Dabei ist $\mathbf{A}$ eine $n \times n$-Matrix, λ_i sind die Eigenwerte und $\mathbf{u}_i$ die Eigenvektoren. Es gibt insgesamt n Eigenwerte und n linear unabhängige Eigenvektoren, weshalb man das Eigenwertproblem auch formulieren kann als

$$\mathbf{A}\mathbf{U} = \mathbf{U}\Lambda \tag{3.45}$$

$\mathbf{U}$ ist die Matrix der Eigenvektoren

$$\mathbf{U} = (\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, ..., \mathbf{u}_n) = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & \dots & u_{1n} \\ u_{21} & u_{22} & \dots & u_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_{n1} & u_{n2} & \dots & u_{nn} \end{pmatrix} \tag{3.46}$$

und Λ die diagonale Matrix der Eigenwerte

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \lambda_n \end{pmatrix} \tag{3.47}$$

Da die Eigenvektoren linear unabhängig sind, ist die Matrix $\mathbf{U}$ regulär und besitzt eine Inverse $\mathbf{U}^{-1}$. Multipliziert man das Eigenwertproblem mit dieser Matrix, so erhält man

$$\mathbf{U}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{U} = \underbrace{\mathbf{U}^{-1}\mathbf{U}}_{1}\Lambda = \Lambda \tag{3.48}$$

Das entspricht einer Ähnlichkeitstransformation, die die Matrix $\mathbf{A}$ diagonalisiert.

Falls nun die Matrix $\mathbf{A}$ hermitesch ist, dann sind die Eigenvektoren $\mathbf{u}_i$ orthogonal oder können zumindest orthogonal gewählt werden, und die von ihnen gebildete Matrix ist somit unitär. Die Inverse einer unitären Matrix ist deren

[6] Siehe z.B. auch Zachmann, Mathematik für Chemiker, VCH

komplex Transponierte[7]

$$\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^{\dagger} = \begin{pmatrix} \mathbf{u}_1^* \\ \mathbf{u}_2^* \\ \vdots \\ \mathbf{u}_n^* \end{pmatrix} \tag{3.49}$$

$$\mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{U} = \mathbf{U}\mathbf{U}^{\dagger} = \mathbf{1} \tag{3.50}$$

Die Hermitesche Matrix wird dann durch die unitäre Ähnlichkeitstransformation

$$\mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{A}\mathbf{U} = \mathbf{U}\mathbf{A}\mathbf{U}^{\dagger} = \Lambda$$

diagonalisiert, wobei die unitäre Transformationsmatrix aus den Eigenvektoren von $\mathbf{A}$ besteht.

Anwendung auf die Hartree-Fock-Gleichungen

Die von den Lagrange-Multiplikatoren gebildete Matrix $\boldsymbol{\theta}$ soll durch eine unitäre Transformation diagonalisiert werden:

$$\mathbf{U}\boldsymbol{\theta}\mathbf{U}^{\dagger} = \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \epsilon_n \end{pmatrix}$$

Dazu schreibt man die Hartree-Fock-Gleichungen in Matrix-Form als

$$\hat{f}\boldsymbol{\psi} = \boldsymbol{\theta}\boldsymbol{\psi}$$

mit

$$\boldsymbol{\psi} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{pmatrix}$$

Multipliziert man von links mit $\mathbf{U}$ und schiebt zweimal $\mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{U} = \mathbf{1}$ ein, dann erhält man

$$\begin{aligned} \mathbf{U}\hat{f}\boldsymbol{\psi} &= \mathbf{U}\boldsymbol{\theta}\boldsymbol{\psi} \\ \underbrace{\mathbf{U}\hat{f}\mathbf{U}^{\dagger}}_{\hat{f}'}\underbrace{\mathbf{U}\boldsymbol{\psi}}_{\boldsymbol{\psi}'} &= \underbrace{\mathbf{U}\boldsymbol{\theta}\mathbf{U}^{\dagger}}_{\boldsymbol{\varepsilon}}\underbrace{\mathbf{U}\boldsymbol{\psi}}_{\boldsymbol{\psi}'} \\ \hat{f}'\boldsymbol{\psi}' &= \boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\psi}' \end{aligned}$$

[7] man sagt auch adjungierte Matrix; Symbolisch durch einen hochgestellten "Dolch" † gekennzeichnet.

Das ist eine neues Gleichungssystem mit transformierten Orbitalen

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\psi}' &= \mathbf{U}\boldsymbol{\psi} \\ \psi'_i &= \sum_j \psi_j U_{ji} \end{aligned}$$

und transformiertem Fock-Operator

$$\hat{f}' = \mathbf{U}\hat{f}\mathbf{U}^\dagger$$

Der Fock-Operator ist jedoch invariant bezüglich der unitären Transformation. Um das zu zeigen setzt man die transformierten Orbitale $\psi'_j = \sum_k \psi_k U_{kj}$ und $\psi'^*_j = \sum_l (\mathbf{U})^\dagger_{jl}\psi^*_l$ ein und verwendet, daß $\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{1}$ ist, man erhält dann

$$\hat{f}' = \hat{f}$$

Es ist also möglich, die Matrix der Lagrange-Multiplikatoren zu diagonalisieren, und man erhält ein neues Gleichungssystem mit transformierten Orbitalen ψ'_i, aber gleichem Fock-Operator. Das sind die kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\hat{f}\psi'_i = \epsilon_i \psi'_i$$

Die kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen haben die Form eines (Pseudo-)Eigenwertproblems, und die Eigenwerte ϵ_i können als Orbitalenergien interpretiert werden. Es handelt es sich allerdings nicht um ein gewöhnliches Eigenwertproblem, da der Fock-Operator selbst wieder von den Eigenfunktionen abhängt. Derartige Probleme löst man in der Praxis iterativ, d.h. man konstruiert zunächst einen Fock-Operator aus genäherten Eigenfunktionen und löst dessen Eigenwertproblem. Mit den dadurch erhaltenen Eigenfunktionen konstruiert man dann wieder einen neuen Fock-Operator, usw. Das wiederholt man bis zur Selbstkonsistenz[8].

3.3 Herleitung der Kohn–Sham-Gleichungen

Die Herleitung der Kohn–Sham-Gleichungen verläuft wie im Hartree-Fock-Fall duch Funktionalvariation, allerdings lautet der Energieausdruck anders:

$$\begin{aligned} E_{KS} &= \sum_i \int \psi_i^*(x)\left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right)\psi_i(x)dx + \sum_i \int \psi_i^*(x)V(r)\psi_i(x)dx \\ &\quad + \sum_i \sum_j \int\int \psi_i^*(x)\psi_j^*(x')\frac{1}{|r-r'|}\psi_i(x)\psi_j(x')dxdx' \\ &\quad + E_{XC} \end{aligned}$$

[8] ..die aber im allgemeinen nicht garantiert werden kann.

Außerdem formuliert man den Energieausdruck soweit möglich als Funktional der Dichte

$$\begin{aligned} E_{KS}[\rho] &= \sum_i \int \psi_i^*(x) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \psi_i(x) dx + \int \rho(r) V(r) dr \\ &\quad + \int\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}[\rho] \end{aligned}$$

Die Dichte ρ ist dabei definiert als

$$\rho(r) = \sum_i \int \psi_i^*(r,\omega)\psi_i(r,\omega) d\omega$$

wobei r die Orts- und ω die Spinkoordinaten sind. Der Energieausdruck enthält die kinetische und potentielle Energie von N nicht wechselwirkenden Elektronen, beschrieben durch die ersten beiden Terme. Die nächsten beiden Terme beschreiben nun die Wechselwirkung: der dritte Term gibt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen an, und der letzte Term[9] enthält per Definition alle Effekte, die durch die bisherigen Terme nicht abgedeckt sind. Speziell sind das der Austausch, die Elektronenkorrelation sowie einen Korrekturterm zur Kinetischen Energie[10].

Dieser Energieausdruck soll nun ebenfalls minimiert werden, Nebenbedingung ist wiederum die Orthonormierung der Orbitale. Das zu minimierende Funktional lautet dann

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= E_{KS}[\rho,\psi] - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left(\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij} \right) \\ \delta\mathcal{L} &= \delta \left[E_{KS}[\rho,\psi] - \sum_{i,j} \left(\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij} \right) \epsilon_{ji} \right] \\ &= \sum_i \int \frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\psi_i^*} \delta\psi_i^* d\mathbf{x} + \sum_i \int \frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\psi_i} \delta\psi_i d\mathbf{x} = 0 \end{aligned}$$

Es müssen nun wieder die Funktionalableitungen $\frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\psi_i^*}$ und $\frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\psi_i} = 0$ sein. Hier ist allerdings für die Terme, die als Funktion der Dichte formuliert sind, die Kettenregel anzuweden:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[\rho]}{\delta\psi_i^*(\mathbf{r})} &= \int \frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}')} \frac{\delta\rho(\mathbf{r}')}{\delta\psi_i^*(\mathbf{r})} d\mathbf{r}' \\ \frac{\delta\rho(\mathbf{r}')}{\delta\psi_i^*(\mathbf{r})} &= \psi_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \end{aligned}$$

[9] $E_{XC}[\rho]$ ist das Austausch-Korrelations-Funktional

[10] d.h. den Unterschied zwischen der im ersten Term angegebenen kinetischen Energie der nicht wechselwirkenden Elektronen und der echten kinetischen Energie. Näheres in folgendem Kapitel

wobei mit $\int f(x')\delta(x-x')dx' = f(x)$ folgt:

$$\begin{aligned}\frac{\delta E[\rho]}{\delta\psi_i^*(\mathbf{r})} &= \int \frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}')}\psi_i(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \\ &= \frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}\cdot\psi_i(\mathbf{r})\end{aligned}$$

Damit ergibt sich aus der Funktionalvariation

$$\begin{aligned}\frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\psi_i^*} &= -\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i(\mathbf{x}) + \mathcal{V}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{x}) + \int\frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}'\psi_i(\mathbf{x}) + \frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho}\psi_i(\mathbf{x}) \\ &\quad -\sum_j \epsilon_{ji}\psi_j(\mathbf{x}) \\ &= 0\end{aligned}$$

Die Matrix der ϵ_{ji} ist wieder hermitesch und kann durch eine unitäre Transformation diagonalisiert werden. Weiterhin führt man noch folgende Abkürzungen ein:

$$\begin{aligned}\frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho} &\equiv \mathcal{V}_{XC}(\mathbf{r}) \quad \text{Austausch-Korrelations-Potential} \\ \mathcal{V}_{eff} &\equiv \mathcal{V}(r) + \int\frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + \mathcal{V}_{XC}(\mathbf{r}) \quad \text{effektives Potential}\end{aligned}$$

Auf diese Weise erhält man dann die Kohn-Sham-Gleichungen:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \mathcal{V}_{eff}\right]\psi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{x})$$

Kapitel 4

Physikalischer Hintergrund

4.1 Frühe Ansätze

4.1.1 Thomas-Fermi-Theorie

Ansatz (Thomas, Fermi, 1927):

Das elektronische Vielteilchenproblem soll durch die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$, die nur von $\mathbf{r} = (x, y, z)$ abhängt, beschrieben werden und nicht durch die komplexere Wellenfunktion $\psi(x_1, x_2, ..., x_n)$.

Betrachtet wird zunächst den Fall des homogenen Elektronengases. Die Elektronen seien gleichmäßig im Raum verteilt, Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird zunächst ignoriert.

Der Raum wird nun unterteilt in würfelfürmige Zellen, die mit Hilfe eines "Teilchen-im-Kasten"-Modells beschrieben werden können. Die Zellen haben folgende Eigenschaften:

Kantenlänge:	l
Volumen:	$\Delta V = l^3$
Elektronen pro Zelle:	ΔN
Elektronendichte:	$\rho = \Delta N / \Delta V$

Für die erlaubten Energieniveaus gilt (Teilchen im Kasten):

$$\epsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Oder:

$$\begin{aligned} \epsilon(R) &= \frac{h^2}{8ml^2}R^2 \\ \text{mit } R &= \sqrt[2]{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \end{aligned}$$

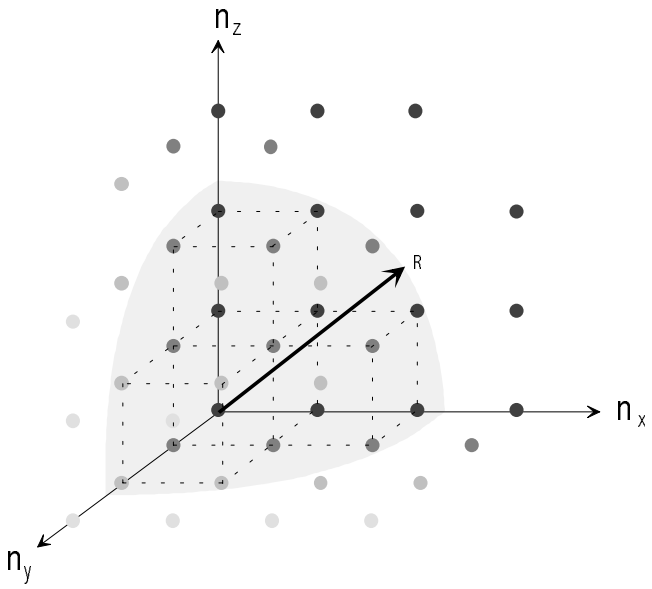


Abbildung 4.1: *Auftragung von (n_x, n_y, n_z) in einem kartesischen Koordinatensystem. Jeder Punkt mit Ortsvektor $\vec{R} = (n_x, n_y, n_z)$ entspricht einem Zustand. Zustände gleicher Energie liegen auf einer (Achtel-) Kugelschale.*

Wenn man n_x ,n_y und n_z an den Achsen eines kartesischen Koordinatensystems aufträgt, so gibt R den Abstand einer bestimmten Kombination (n_x, n_y, n_z) vom Ursprung an. Punkte mit gleichem Wert für R entsprechen (n_x, n_y, n_z)-Kombinationen mit gleicher Energie. Strenggenommen muß R^2 ganzzahlig sein, für große Quantenzahlen kann man jedoch R^2 als kontinuierlich betrachten.

Die Anzahl der Energieniveaus bis zu einer bestimmten Energie $\phi(\epsilon)$ entspricht dann dem Volumen einer Achtelkugel mit Radius R:

$$\phi(\epsilon) \approx \frac{1}{8}\frac{4}{3}\pi R^3$$

Mit Hilfe des Energieausdrucks läßt sich

$$R = \left(\frac{8ml^2}{h^2}\epsilon\right)^{1/2}$$

eliminieren, und man erhält:

$$\phi(\epsilon) = \frac{\pi}{6}\left(\frac{8ml^2}{h^2}\epsilon\right)^{3/2}$$

Die Zustandsdichte ist die Anzahl der Niveaus mit einer gegebenen Energie ϵ. Nimmt man die beteiligten Größen wieder als kontinuierlich an, so ist sie gegeben

als

$$g(\epsilon) = \frac{d\phi(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{d}{d\epsilon}\frac{\pi}{4}\left(\frac{8ml^2}{h^2}\right)^{3/2}\epsilon^{1/2}$$

Die Anzahl der Niveaus, die zwischen den Energien ϵ und $\epsilon + d\epsilon$ liegen, ist dann $g(\epsilon)d\epsilon$.

Energie pro Kasten als Funktion von $g(\epsilon)$

Mit der Zustandsdichte kann man jetzt die Anzahl der Elektronen in einem Kasten, sowie deren Gesamtenergie für den Grundzustand berechnen. Bei $T = 0K$ sind alle Niveaus bis zu einem bestimmten Niveau ϵ_F, der sogenannten Fermi-Energie, mit jeweils zwei Elektronen besetzt. Folglich ist die Anzahl der Elektronen einfach die zweimal Summe über alle besetzten Zustände. Oder, falls die Anzahl der besetzten Zustände sehr groß ist und als kontinuierlich betrachtet werden kann:

$$\Delta N = \underbrace{2}_{\text{für } \alpha,\beta} \cdot \underbrace{\int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon)d\epsilon}_{\text{Niveaus mit } \epsilon<\epsilon_F}$$

$$\begin{aligned}
\Delta N &= 2\int_0^{\epsilon_F} \frac{\pi}{4}\left(\frac{8ml^2}{h^2}\right)^{3/2}\epsilon^{1/2}d\epsilon \\
&= \frac{\pi}{4}\left(\frac{8ml^2}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{2}{3}\epsilon^{3/2}\Big|_0^{\epsilon_F} \\
&= \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} l^3\epsilon_F^{3/2}
\end{aligned}$$

Die Gesamtenergie dieser Elektronen erhält man als zweimal die Summe über alle besetzten Zustände multipliziert mit der jeweiligen Zustandsenergie, beziehungsweise als

$$\begin{aligned}
\Delta E &= 2\int_0^{\epsilon_F} \epsilon \cdot g(\epsilon)d\epsilon \\
&= 2\int_0^{\epsilon_F} \frac{\pi}{4}\left(\frac{8ml^2}{h^2}\right)^{3/2}\epsilon^{3/2}d\epsilon \\
&= \frac{\pi}{4}\left(\frac{8ml^2}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{2}{5}\epsilon^{5/2}\Big|_0^{\epsilon_F} \\
&= \frac{8\pi}{5}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} l^3\epsilon_F^{5/2}
\end{aligned}$$

Die mittlere Energie pro Elektron ist dann

$$\frac{\Delta E}{\Delta N} = \frac{3}{5}\epsilon_F$$

Als nächstes kann man nun ϵ_F eliminieren, indem man den Ausdruck für ΔN nach ϵ_F auflöst und in den Energieausdruck einsetzt:

$$\begin{aligned}
\epsilon_F^{3/2} &= \frac{3}{8\pi}\left(\frac{h^2}{2m}\right)^{3/2}\frac{1}{l^3}\Delta N \\
\epsilon_F^{5/2} &= \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{5/3}\left(\frac{h^2}{2m}\right)^{5/2}\frac{1}{l^5}\Delta N^{5/3} \\
&\quad \text{und eingesetzt} \\
\Delta E &= \frac{3}{5}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{3/2}\cdot\frac{h^2}{2m}\cdot\frac{1}{l^2}\cdot\Delta N^{5/3}
\end{aligned}$$

Diese Energie soll nun als Funktion der Elektronendichte $\rho = \Delta N/\Delta V$ angegeben werden. Dazu erweitert man mit $l^{\frac{15}{3}}/l^{\frac{15}{3}}$ und erhält

$$\begin{aligned}
\Delta E &= \frac{3}{10}\frac{h^2}{m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{3/2}\cdot\underbrace{\frac{l^{\frac{15}{3}}}{l^2}}_{\Delta V}\cdot\underbrace{\left(\frac{\Delta N}{l^3}\right)^{5/3}}_{\rho} \\
&= \frac{3}{10}\frac{h^2}{m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{3/2}\Delta V\rho^{5/3}
\end{aligned}$$

Dividiert man durch ΔV, so erhält man einen Ausdruck für die Energie pro Kastenvonumen:

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta E}{\Delta V} &= \frac{3}{10}\frac{h^2}{m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{3/2}\rho^{5/3} \\
&= C_F\cdot\rho^{5/3} \\
\text{mit } C_F &= \frac{3}{10}\frac{h^2}{m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{3/2} \\
&= 2,871 \text{ in atomaren Einheiten}
\end{aligned}$$

Das ist eine Energiedichte in Abhängigkeit von der Elektronendichte. Für den Grenzfall, daß ΔV gegen null geht, sind die Dichten gegeben als

$$\begin{array}{ll}
\text{Elektronendichte} & \frac{dN}{dV} = \rho \\
\text{Energiedichte} & \frac{dE}{dV}
\end{array}$$

und man erhält

$$\frac{dE}{dV} = C_F\cdot\rho^{5/3}$$

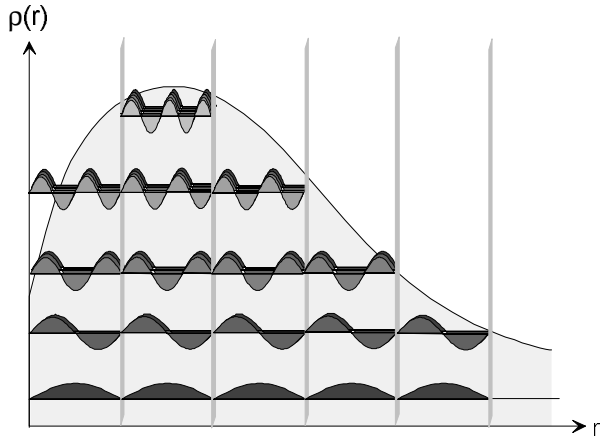


Abbildung 4.2: *Lokale-Dichte-Näherung: Man unterteilt das System in viele Kästen, die mit unterschiedlichen Mengen von homogenem Elektronengas "gefüllt" sind, und läßt die Ausdehnung der Kästen gegen null gehen. Niveauabfolge und Entartungsgrad nur angedeutet.*

Energie im Gesamtsystem

Fa für das homogene Elektronengas kein äußeres Potential und auch keine Elektron-Elektron-Wechselwirkung angesetzt wurde ($V = 0$), ist die Gesamtenergie des Systems gleich der kinetischen Energie. Man erhält sie formal durch Summation der Energiebeiträge aller Kästen. Im Grenzfall, daß ΔV gegen null geht, bedeutet das:

$$E = \int \frac{dE}{dV} dV = C_F \int \rho^{5/3} dV = T_{TF}$$

Lokale-Dichte-Näherung

Das homogene Elektronengas läßt sich exakt beschreiben. Von größerem Interese ist aber das inhomogene Elektronengas, wie es in molekularen Systemen vorliegt. Der Übergang zum Inhomogenen Elektronengas geschieht mit Hilfe der Lokalen-Dichte-Näherung (local density approximation, LDA)

Beim homogenen Elektronengas ist die Dichte konstant, d.h. die einzelnen Kästen im Thomas-Fermi-Modell enthalten alle gleich viele Elektronen. Zur Beschreibung des inhomogenen Elektronengases erlaubt man den Kästen, verschieden viele Elektronen zu enthalten; in jedem einzelnen Kasten ist ist jedoch das Elektronengas homogen. Für den Fall des Grenzübergangs ΔV gegen null bedeutet das, daß ρ jetzt eine Funktion des Ortes ist und keine Konstante mehr.

Atome in Thomas-Fermi-Theorie

Die Gesamtenergie eines Atomes ist gegeben als Summe der kinetischen Energie und der potentiellen Energie der Elektron-Kern-Anziehung und der Elektron-Elektron-Abstoßung. In Thomas-Fermi-Theorie bedeutet das

$$\begin{aligned} E_{TF}[\rho] &= T_{TF}[\rho] + V_{eK}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned}$$

Gesucht ist nun diejenige Dichte $\rho(\mathbf{r})$, für die die Energie minimal wird. Gleichzeitig muß $\rho(\mathbf{r})$ integriert über das Volumen die Anzahl der Elektronen ergeben[1]. Man sucht also das Minimum von $E_{TF}[\rho]$ unter der Nebenbedingung daß

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

Also:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= E_{TF}[\rho] - \mu_{TF} \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \\ \delta\mathcal{L} &= \int \frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\rho} \delta\rho d\mathbf{r} \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

Euler-Lagrange-Gleichung:

$$\begin{aligned} \frac{\delta\mathcal{L}}{\delta\rho} &= C_F \cdot \frac{5}{3} \rho(\mathbf{r})^{2/3} + v(\mathbf{r}) + 2 \cdot \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \mu_{TF} \\ &= 0 \\ \mu_{TF} &= \frac{5}{3} C_F \rho(\mathbf{r})^{2/3} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \end{aligned}$$

Der Lagrange-Multiplikator μ_{TF} wird als chemisches Potential bezeichnet. Er kann interpretiert werden als Negatives der Elektronegativität des betrachteten Atoms (nach Pauling oder Mullikan).

Eigenschaften der Lösungen

- $\rho(\mathbf{r})$ divergiert am Kern ($\rho \to \infty$ für $\mathbf{r} \to 0$)
- Keine Schalenstruktur der Dichte
- Negative Ionen sind nicht stabil
- Non-Binding-Theorem (Teller, 1962): Alle molekularen Systeme sind nach Thomas-Fermi-Theorie instabil gegenüber dem Zerfall in Atome. Damit ist das Thomas-Fermi-Modell zur Beschreibung von Molekülen ungeeignet.

[1] In der Sprache des TF-Modells: die Summe der Elektronen in allen Kästen muß die Anzahl der Elektronen im Gesamtsystem sein.

4.1.2 Thomas-Fermi-Dirac-Theorie

Ansatz (Dirac, 1930)

Bessere Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch Hinzufügen eines Austausch-Terms. Der Beitrag der Austauschenergie des homogenen Elektronengases in Abhängigkeit von der Dichte beträgt gemäß einer ähnlichen Herleitung wie für den Anteil der kinetischen Energie

$$\begin{aligned} K_D[\rho] &= C_X \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\text{mit} \quad C_X = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} = 0,7386 \quad \text{in } a.u. \end{aligned}$$

Der Energieausdruck für atomare Systeme ist dann

$$\begin{aligned} E_{TFD}[\rho] &= E_{TF}[\rho] - K_D[\rho] \\ &= C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int\int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - C_X \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

und man erhält für das chemische Potential nach Thomas-Fermi-Dirac-Theorie dementsprechend

$$\begin{aligned} \mu_{TFD} &= \frac{5}{3} C_F \rho(\mathbf{r})^{2/3} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \frac{4}{3} C_X \rho^{\frac{1}{3}}(\mathbf{r}) \\ &= \mu_{TF} - \frac{4}{3} C_X \rho^{\frac{1}{3}}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Eigenschaften der Lösungen

Qualitativ ähnlich zu Thomas-Fermi:

- $\rho(\mathbf{r})$ divergiert am Kernort
- Ebenfalls keine Schalenstruktur der Dichte
- Negative Ionen sind ebenfalls nicht stabil
- Non-Binding-Theorem gültig

4.1.3 Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker-Theorie

Verbesserung durch Einführung einer Gradientenkorrektur T_W für die kinetische Energie, die mit einem Parameter λ gewichtet ist:

$$\begin{aligned} T_W[\rho] &= \frac{1}{8}\int \frac{\nabla\rho\cdot\nabla\rho}{\rho}d\mathbf{r} = \frac{1}{8}\int \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})}d\mathbf{r} \\ E_{TFD-\lambda W} &= E_{TFT} - \lambda T_W \end{aligned}$$

$\nabla\rho$ ist der Gradient der Dichte. Ableitung von $T_W[\rho]$:

$$\begin{aligned} \frac{\delta T_W}{\delta\rho} &= \frac{1}{8}\left[|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2\frac{\delta}{\delta\rho}\left(\frac{1}{\rho}\right) + \frac{1}{\rho}\frac{\delta}{\delta\rho}\left(\nabla\rho\cdot\nabla\rho\right)\right] \\ &= \frac{1}{8}\left[-\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho^2} + 2\frac{|\nabla^2\rho(\mathbf{r})|}{\rho}\right] \end{aligned}$$

Also folgt für das chemische Potential dementsprechend

$$\begin{aligned} \mu_{TFD-\lambda W} &= \frac{5}{3}C_F\rho(\mathbf{r})^{2/3} - \frac{\lambda}{8}\left[-\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho^2} + 2\frac{|\nabla^2\rho(\mathbf{r})|}{\rho}\right] \\ &\quad + v(\mathbf{r}) + \int\frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' - \frac{4}{3}C_X\rho^{\frac{1}{3}}(\mathbf{r}) \\ &= \mu_{TFD} - \frac{\lambda}{8}\left[-\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho^2} + 2\frac{|\nabla^2\rho(\mathbf{r})|}{\rho}\right] \end{aligned}$$

Eigenschaften der Lösungen

- $\rho(\mathbf{r})$ bleibt am Kernort endlich
- Nach wie vor keine Schalenstruktur der Dichte
- Keine negativen Ionen
- Non-Binding-Theorem gilt nicht mehr
- Bei geeigneter Wahl von λ quantitativ bessere Ergebnisse

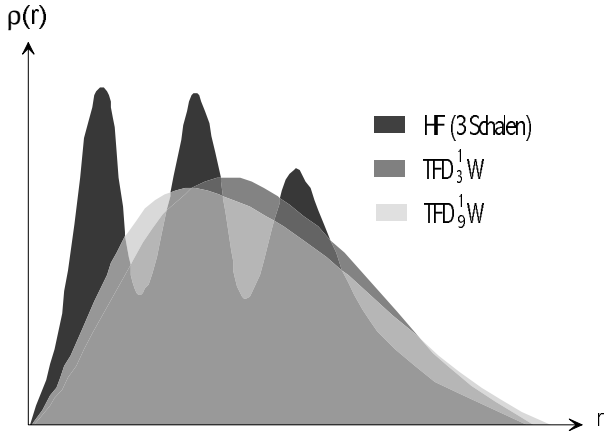


Abbildung 4.3: *Auftragung von $\rho(r)$ gegen r für Argon (nach Parr, Yang)*

Vergleich von TF, TFD und TFDW

Gesamtenergien für Atome in Hartree-Atomaren Einheiten ($1Hartree = 27.211eV = 627kcal/mol$)[2]

	TF	TFD	TFD(1/5)W	TFDW	HF	experimentell
Ne	-163,61	-176,30	-128,83	-86,43	-128,55	-128,98
Ar	-657,72	-680,70	-524,01	-378,51	-526,82	-527,60

Höhere Gradientenkorrekturen sowie Korrekturen zum Austauschterm bringen keine wesentlichen Verbesserungen.

4.1.4 Hartree-Fock-Slater-Verfahren (X_α-Methode)

Ansatz (Slater, 1951)

- Bei Hartree-Fock: Gute Beschreibung der kinetischen Energie der Elektronen ($\sum_i \langle\psi_i| - \frac{1}{2}\nabla^2 |\psi_i\rangle$), aber aufwendig zu berechender nichtlokaler Austausch
- Bei TFD: Schlechte Beschreibung der kinetischen Energie ($C_F \int \rho^{5/3} dV$), aber einfach zu berechnender lokaler Austausch
- Idee: verwende Kinetische Energie von Hartree-Fock und den Austauschterm des homogenen Elektronengases.

[2] nach Parr, Yang

Insgesamt erhält man eine modifizierte Variante des Hartree-Fock-Verfahrens, bei der der Austausch in Lokaler-Dichte-Näherung behandelt wird. Als Wellenfunktion wird eine Slater-Determinante angesetzt. Der modifizierte Austausch-Operator lautet

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{X\alpha} &= -\frac{3\alpha}{2}\frac{\delta K_D[\rho]}{\delta\rho} = -\frac{3}{2}\alpha\left(\frac{3}{\pi}\rho(\mathbf{r})\right)^{\frac{1}{3}} \\ \text{mit} \quad K_D[\rho] &= C_X\int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad \text{Dirac-Austausch} \end{aligned}$$

und die resultiernden Einelektronengleichungen sind dementsprechend

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \mathcal{V}(\mathbf{r}) + \int\frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + \mathcal{V}_{X\alpha}(\mathbf{r})\right]\psi_i = \epsilon_i\psi_i$$

Sie entsprechen bis auf den vereinfachten Austauschoperator den Hartree-Fock-Gleichungen beziehungsweise den Kohn-Sham-Gleichungen (nur ohne Korrelation). α ist dabei ein Fitparameter, für den Werte zwischen $2/3$ und 1 gewählt werden können (typischerweise $\sim 0,75$)

Eigenschaften der Lösungen

- Einfacher zu lösen als Hartree-Fock, da anstelle des nichtlokalen Austauschoperators $\mathcal{K}$ ein genäherter lokaler (multiplikativer) Operator $\mathcal{V}_{X\alpha}$ steht
- Verlust an Genauigkeit gegenüber Hartree-Fock-Verfahren

Gesamtenergien für Atome:

	$X_\alpha,\ \alpha = 2/3$	$X_\alpha,\ \alpha = 2/3$	KS-LDA	HF	experimentell
Ne	-127,49	-127,38	-128,12	-128,55	-128,98
Ar	-524,51	-524,35	-525,85	-526,82	-527,60

4.2 Dichtefunktionaltheorie

4.2.1 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme

Satz 1: 1 zu 1-Entsprechung von Dichte und äußerem Potential

Das äußere Potential $\mathcal{V}(r)$ ist bis auf eine additive Konstante eindeutig durch die Elektronendichte $\rho(r)$ bestimmt.

Beweis: Angenommen es gibt für die gleiche Dichte $\rho(r)$ zwei Potentiale $\mathcal{V}(r)$ und $\mathcal{V}'(r)$ die sich um mehr als eine additive Konstante unterscheiden. Dann gilt

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle\Psi|\,\mathcal{H}\,|\Psi\rangle \quad \text{mit} \quad \mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V} \\ \text{und} \quad E_0' &= \langle\Psi'|\,\mathcal{H}'\,|\Psi'\rangle \quad \text{mit} \quad \mathcal{H}' = \mathcal{T} + \mathcal{V}' \end{aligned}$$

Gemäß dem Variationstheorem gilt nun

$$E_0 < \langle \Psi' | \, \mathcal{H} \, | \Psi' \rangle$$

wobei Ψ' als Testfunktion für den Erwartungswert von $\mathcal{H}$ eingesetzt wurde. $\mathcal{H}$ läßt sich dabei schreiben als

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H} + \mathcal{H}' - \mathcal{H}' \\ &= \underbrace{\mathcal{T} + \mathcal{V}'}_{\mathcal{H}'} + \underbrace{\mathcal{V} - \mathcal{V}'}_{\mathcal{H}-\mathcal{H}'} \end{aligned}$$

und damit erhält man

$$\begin{aligned} E_0 &< \underbrace{\langle \Psi' | \, \mathcal{H}' \, | \Psi' \rangle}_{E_0'} + \langle \Psi' | \, \mathcal{H} - \mathcal{H}' \, | \Psi' \rangle \\ &= E_0' + \int \rho(r) \; (\mathcal{V} - \mathcal{V}') \, dr \end{aligned}$$

Umgekehrt gilt das gleiche:

$$\begin{aligned} E_0' &< \langle \Psi | \, \mathcal{H}' \, | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \, \mathcal{H} \, | \Psi \rangle + \langle \Psi | \, \mathcal{H}' - \mathcal{H} \, | \Psi \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(r) \; (\mathcal{V} - \mathcal{V}') \, dr \end{aligned}$$

Addiert man beide Gleichungen, so erhält man

$$\begin{aligned} E_0 + E_0' &< E_0' + \int \rho(r) \; (\mathcal{V} - \mathcal{V}') \, dr + E_0 - \int \rho(r) \; (\mathcal{V} - \mathcal{V}') \, dr \\ E_0 + E_0' &< E_0 + E_0' + 0 \end{aligned}$$

was zum Widerspruch führt.

Damit ist gezeigt, daß es zu einer Dichte $\rho(r)$ nicht zwei verschiedene Potentiale $\mathcal{V}$ und $\mathcal{V}'$ geben kann.

Satz 2: Variationsverfahren

Das Energiefunktional $E[\rho]$ nimmt bei Variation von $\rho(r)$ sein Minimum bei der Grundzustandselektronendichte $\rho_0(r)$ an, d.h. mit einer Testdichte $\tilde{\rho}(r)$ mit $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ und

$$\int \tilde{\rho}(r) dr = N$$

gilt

$$E[\rho_0] \leq E[\tilde{\rho}]$$

Man schreibt

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \underbrace{T[\rho] + V_{ee}[\rho]}_{} + V_{ext}[\rho] \\ &= F_{HK}[\rho] \quad + \quad \int \rho(r)\mathcal{V}(r)dr \end{aligned}$$

Beweis: $\tilde{\Psi}(r)$ sei eine Testwellenfunktion, die die Testdichte $\tilde{\rho}(r)$ liefert. $\mathcal{V}(r)$ sei das vorgegebene äußere Potential. Die Energieausdrücke sind dann:

$$\begin{aligned} E_0[\rho_0] &= \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(r)\mathcal{V}(r)dr \\ E_{test}[\tilde{\rho}] &= \left\langle \tilde{\Psi} \middle| \mathcal{H} \middle| \tilde{\Psi} \right\rangle = F_{HK}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)\mathcal{V}(r)dr \end{aligned}$$

Gemäß dem Variationstheorem gilt nun

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle &\leq \left\langle \tilde{\Psi} \middle| \mathcal{H} \middle| \tilde{\Psi} \right\rangle \\ E_0[\rho_0] &\leq E_{test}[\tilde{\rho}] \end{aligned}$$

und die Behauptung ist bewiesen.

Damit wurde gezeigt, daß die Dichte des Grundzustands ebenso wie die Wellenfunktion über ein Variationsverfahren bestimmt werden kann, und daß aus dieser Dichte dann alle Eigenschaften des Systems berechnet werden können.

4.2.2 Kohn-Sham-Formalismus

Idee: Verwendung von Orbitalen zur Konstruktion einer Wellenfunktion, die die Testdichte liefern soll.

Ansatz: Konstruiere ein nichtwechselwirkendes N-Elektronen-Referenzsystem[3], das die gleiche Elektronendichte hat wie das zu beschreibende wechselwirkende System. Gemäß dem Hohenberg-Kohn-Theorem bestimmt diese Dichte die Grundzustandsenergie.

Die exakte Eigenfunktion des nichtwechselwirkenden Referenzsystem mit N ist eine Slater-Determinante

$$\Psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\left[\psi_1 \psi_2 ... \psi_N\right]$$

und die kinetische Energie ist gegeben als:

$$T_{KS} = \langle \Psi_{KS} | - \sum_i^N \frac{1}{2}\nabla_i^2 | \Psi_{KS} \rangle = \sum_i^N \langle \psi_i | - \frac{1}{2}\nabla^2 | \psi_i \rangle$$

[3] Nicht wechselwirkend deshalb, weil dann die korrespondierende Wellenfunktion einfach eine einzelne Slater-Determinante ist.

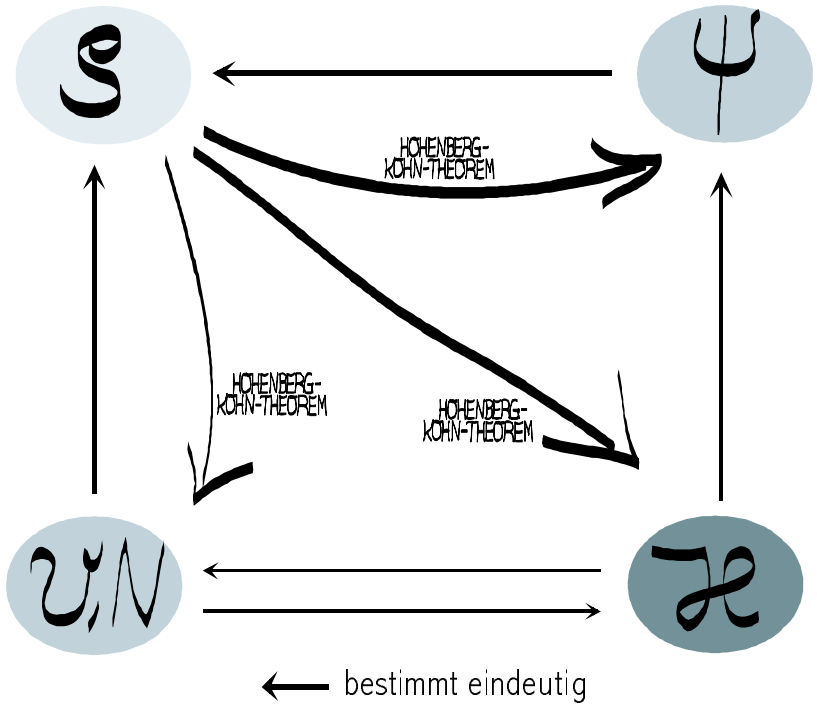


Abbildung 4.4: *Es existiert eine 1:1-Entsprechung zwischen Kernkonfiguration und Elektronenzahl (d.h. V und N) und dem Hamilton-Operator $\mathcal{H}$. $\mathcal{H}$ legt wiederum die Grundzustandswellenfunktion ψ fest, und aus dieser läßt sich die Grundzustandselektronendichte ρ berechnen, letztendich legen also V und N ρ fest. Die Hohenberg-Kohn-Theoreme besagen nun, daß diese Abbildung umkehrbar ist.*

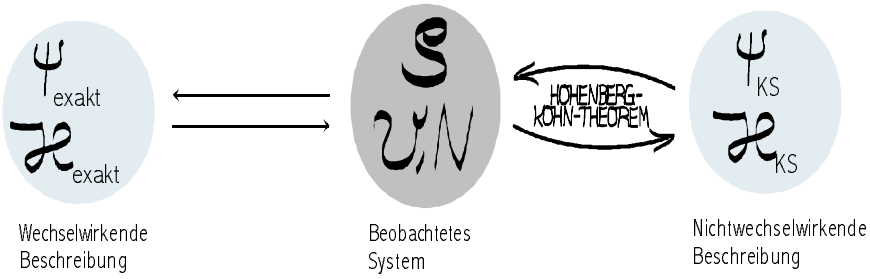


Abbildung 4.5: *Ein System mit einer bestimmten Kernkonfiguretion und Elektronendichte wird durch den exakten Hamilton-Operator und die exakte Wellenfunktion beschrieben. Gemäß dem Hohenberg-Kohn-Theorem ist auch eine Darstellung durch eine fiktive Wellenfunktion möglich, solange die Wellenfunktion die richtige Dichte liefert. Im Kohn-Sham-Bild wird als Wellenfunktion eine Slater-Determinante gewählt.*

Für die korrespondierende Elektronendichte gilt:

$$\rho(r) = \sum_{i}^{N} \sum_{\omega=\alpha,\beta} |\psi_i(r,\omega)|$$

Jetzt sollen wechselwirkende Elektronen in diesem Bild beschrieben werden. Dazu wird ein Hamilton-Operator mit einem unbestimmten effektiven Potential konstruiert:

$$\mathcal{H}_{KS} = \sum_{i}^{N} \frac{1}{2}\nabla_i^2 + \mathcal{V}_{eff}(r)$$

Das effektive Potential $\mathcal{V}_{eff}(r)$ ist nun so zu wählen, daß $\mathcal{H}_{KS}$ angewendet auf die Wellenfunktion Ψ_{KS} des nichtwechselwirkenden Referenzsystems die exakte Energie des wechselwirkenden Systems liefert. Daß das prinzipiell möglich ist, besagt das Hohenberg-Kohn-Theorem.

Bestimmung von $\mathcal{V}_{eff}(r)$: Die Gesamtenergie des Systems wird als Summe der Energie des nichtwechselwirkenden Referenzsystems und dem Energiebeitrag aufgrund der Elektron-Elekron-Wechselwirkung dargestellt und geeignete Operatoren für alle Beiträge werden formuliert:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + V_{eK}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= T_{KS}[\rho] + V_{eK}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \end{aligned}$$

- Die Beiträge $T_{KS}[\rho]$ und $V_{eK}[\rho]$ sind die kinetische Energie und die potentielle Energie (Elektron-Kern-Anziehung) des nichtwechselwirkenden Referenzsystems. Die entsprechenden Operatoren sind bekannt.
- Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung besteht zum größten Teil aus der Coulomb-Abstoßung $J[\rho]$. Der entsprechende Operator ist auch bekannt.
- Der Rest, der noch zur Gesamtenergie fehlt, wird unter der Bezeichnung $E_{XC}[\rho]$ zusammengefasst. Er beinhaltet:
  1. Den Differenzbetrag zwischen kinetischer Energie des Referenzsystems und der exakten kinetischen Energie, $T[\rho] - T_{KS}[\rho]$
  2. Einen Austauschterm (wie auch bei Hartree-Fock)
  3. Den Beitrag der Elektronenkorrelation

Man bezeichnet $E_{XC}[\rho]$ als Austausch-Korrelationsenergie. Der zugehörige Operator (für das sogenannte Austausch-Korrelations-Potential) ist definiert als

$$\mathcal{V}_{XC}(r) \equiv \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho};$$

seine Form ist allerdings unbekannt.

Damit ist $\mathcal{V}_{eff}(r)$ formal gegeben als:

$$\begin{aligned}\mathcal{V}_{eff}(r) &= \frac{\delta V_{eK}[\rho]}{\delta\rho} + \frac{\delta J[\rho]}{\delta\rho} + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta\rho} \\ &= \mathcal{V}(r) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mathcal{V}_{XC}(\mathbf{r})\end{aligned}$$

Da die exakte Form von $\mathcal{V}_{eff}(r)$ beziehungweise $E_{XC}[\rho]$ unbekannt sind, müssen geeignete Näherungen gefunden werden.

4.3 Funktionale für E_{XC}

4.3.1 Lokale-Dichte-Näherung (LDA)

Verwendet wird E_{XC} aus der Theorie des homogenen Elektronengases:

$$E_{XC}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho] + E_C^{LDA}[\rho]$$

- Der Austausch-Beitrag $E_X^{LDA}[\rho]$ ist der Austausch des homogenen Elektronengases (Dirac-Austausch, vgl. TFD-Modell)

$$\begin{aligned}E_X^{LDA}[\rho] &= -K_D[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r} \\ \mathcal{V}_X^{LDA}(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_X^{LDA}[\rho]}{\delta\rho} = -\left(\frac{3}{\pi}\rho(\mathbf{r})\right)^{\frac{1}{3}}\end{aligned}$$

- Für $E_C^{LDA}[\rho]$ gibt es keine einfache analytische Form. Numerisch bestimmte Näherungen:
  - Vosko, Wilk, Nusair (1980) über Random Phase Approximation
  - Ceperly, Alder (1980) über Quanten-Monte-Carlo
- In der Praxis: Darstellung von $\mathcal{V}_{XC}(r)$ auf einem Gitter.

4.3.2 Lokale-Spindichte-Näherung (LSDA)

Analog zur unrestricted Hartree-Fock-Erweiterung für offenschalige Systeme; man verwendet verschiedene (Orts-) Orbitale und damit verschiedene Dichten ρ^α, ρ^β für α und β-Elektronen. Die Anzahl der Elektronen mit Spin α sei N^α und mit Spin β sei N^β. Dann gilt:

$$\left.\begin{aligned}\textstyle\int \rho^\alpha d\mathbf{r} = N^\alpha \\ \textstyle\int \rho^\beta d\mathbf{r} = N^\beta\end{aligned}\right\} \rightarrow \int (\rho^\alpha + \rho^\beta) d\mathbf{r} = N^\alpha + N^\beta = N$$

Das Austausch-Korelations-Funktional ist dann $E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, und für die Funktionalableitung ergib sich

$$\begin{aligned}\frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \psi^*} &= \int \frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\alpha} \frac{\delta \rho^\alpha}{\delta \psi^*} d\mathbf{r} + \int \frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\beta} \frac{\delta \rho^\beta}{\delta \psi^*} d\mathbf{r} \\ &= \begin{cases} \frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\alpha} \psi & \text{wenn } \psi\text{: Orbital mit } \alpha\text{-Spin} \\ \frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\beta} \psi & \text{wenn } \psi\text{: Orbital mit } \beta\text{-Spin} \end{cases}\end{aligned}$$

Als Kohn-Sham-Gleichungen erhält man damit also zwei Sätze von Einelektronengleichungen, die sich im Austausch-Korrelations-Potential unterscheiden.. Für die Elektronen mit α-Spin lautet das Austausch-Korrelations-Potential $\frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\alpha}$, und für die mit β-Spin $\frac{\delta E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\delta \rho^\beta}$.

4.3.3 Gradientenkorrektur

Während LDA für die Berechnung von Festkörpern große Bedeutung erlangt hat, läßt sich bei der Berechnung von Molekülen eine erhebliche Genauigkeitssteigerung erreichen, indem man Terme mit dem Gradienten der Dichte $\nabla\rho$ einführt. Dabei werden mehr oder weniger semiempirische Ansätze gewählt.

Verallgemeinerte Gradientennäherung (Generalized Gradient Approximation, GGA):

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f[\rho^\alpha, \rho^\beta] \nabla\rho^\alpha \nabla\rho^\beta d\mathbf{r}$$

Austausch-Korrekturen

- Becke (1988)[4]: Gradientenkorrektur zum Austauschterm

$$\begin{aligned} E_X^{B88} &= E_X^{LSDA} - \beta \sum_{\omega=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\omega)^{4/3} \chi_\omega^2}{1 + 6\beta\chi_\omega \sinh^{-1} \chi_\omega} d\mathbf{r} \\ \chi_\omega &= \frac{|\nabla\rho^\omega|}{(\rho^\omega)^{4/3}} \\ \beta &= 0,0042 \end{aligned}$$

  Der Parameter β wurde durch Fit an den Hartree-Fock-Austauch von Edelgasen bestimmt.

- Perdew, Wang (1986): PW86, PWx86; parameterfreies Funktional

[4] Bezeichnet als B88, Bx88, Becke88 oder B

Korrelations-Korrekturen

- Lee, Yang, Parr (1988): LYP
- Perdew (1986): P86, Pc86, P
- Perdew, Wang (1991): PW91, PWc91; parameterfreies Funktional

Austausch- und Korrelationsfunktionale

- Kombinationen: BLYP, BP, etc.
- Perdew, Burke, Ernenhof (1996): PBE, parameterfreies Funktional für Austausch und Korrelation
- Hamprecht, Cohen, Tozer, Handy (1998): HCTHn mit $n = 93, 120, 147, 407$; Fit von insgesamt 18 Parametern an n experimentelle Daten

4.3.4 Hybridfunktionale

Becke: B3LYP, drei Parameter (a_0, a_x, a_c):

$$\begin{aligned} E_{XC}^{BLYP} &= (1 - a_0 - a_x)E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{HF} + a_x E_X^{B88} \\ &\quad + (1 - a_c)E_C^{VWN} + a_c E_C^{LYP} \end{aligned}$$

Es wird das Austausch-Korrelations-Funktional für die lokale (Spin)dichte-Näherung mit zusätzlichen Korrekturtermen gemischt: a_0 bestimmt den Anteil des Hartree-Fock-Austausches E_X^{HF}, a_x den Anteil der Gradientenkorrektur zum Austausch E_X^{B88}, und a_c die Gradientenkorrektur zur Korrelation E_C^{LYP}. Beispiele für die Wahl der Parameter:

- $a_0 = 0.2$, $a_x = 0.72$, $a_c = 0,81$ →B3LYP: Fit an experimentelle Atomisierungsenergien
- $a_0 = 1$, $a_x = 0$, $a_c = 0$ →Hartree-Fock mit Korrelation, HFKS
- $a_0 = 0$, $a_x = 0$, $a_c = 0$ →LSDA

4.3.5 Selbstwechselwirkungskorrektur (SIC)

Bei der Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen mußte zum Energieausdruck der Term

$$\sum_k \left[\frac{1}{2} \langle \psi_k(1)\psi_k(2)| \frac{1}{r_{12}} |\psi_k(1)\psi_k(2)\rangle - \frac{1}{2} \langle \psi_k(1)\psi_k(2)| \frac{1}{r_{12}} |\psi_k(1)\psi_k(2)\rangle \right] = 0 \tag{4.1}$$

hinzugefügt werden, um die Summationseinschränkungen beseitigen zu können.

Bei den Kohn-Sham-Gleichungen muß der Coulomb-Term ebenfalls ohne Summationseinschränkungen formuliert werden. Dabei wird allerdings nur

$$\sum_k \frac{1}{2} \langle \psi_k(1)\psi_k(2)| \frac{1}{r_{12}} |\psi_k(1)\psi_k(2)\rangle \tag{4.2}$$

zur Gesamtenergie addiert, ohne die entsprechende Kompensation wie bei Hartree-Fock. Da dieser Term ungleich null ist, wird dadurch der Energieausdruk verfälscht. Dei Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst verschwindet also nicht.

Etwas ähnliches passiert auch beim Austausch-Korrelations-Potential, das auf ein Elektron im Orbital ψ_i wirkt:

$$\mathcal{V}_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta E_{XC}\left[\sum_j \psi_j^* \psi_j\right]}{\delta\left[\sum_j \psi_j^* \psi_j\right]}$$

Ein auf diese Weise definiertes $\mathcal{V}_{XC}$ enthält ebenfalls noch die Selbstwechselwirkung.

Um ein System exakt beschreiben zu können, muß die Selbstwechselwirkung null sein. Im Fall des Coulomb-Terms subtrahiert man dazu einfach noch einmal $\sum_k \frac{1}{2} \langle \psi_k(1)\psi_k(2)| \frac{1}{r_{12}} |\psi_k(1)\psi_k(2)\rangle$, wie auch schon im Hartree-Fock-Fall. Als Funktion der Dichte ist das:

$$\sum_k \int\int \frac{\rho_k(r)\rho_k(r')}{|r-r'|} dr dr' = \sum_k J[\rho_k]$$
$$\text{mit} \quad \rho_k = \psi_k^* \psi_k$$
$$\text{und} \quad \rho = \sum_k \rho_k$$

Im Falle der Austausch-Korrelations-Energie muß ein Term subtrahiert werden, der dafür sorgt, daß das zugehörige Austausch-Korrelations-Potential für das Elektron im Orbital ψ_i nicht $\mathcal{V}_{XC}[\sum_j \rho_j]$ lautet, sondern $\mathcal{V}_{XC}[\sum_{j\neq i} \rho_j]$. Dieser lautet

$$\sum_k E_{XC}[\rho_k] \quad \text{mit} \quad \rho_k = \psi_k^* \psi_k$$

Perdew, Zunger (1981): Die obigen Korrekturtermen werden mit Austausch-Korrelationsenergie in lokaler Spindichte-Näherung kombiniert. Man erhält dadurch ein neues Austausch-Korrelations-Funktional, das auch die Korrekturen zur Selbstwechselwirkung enthält:

$$E_{XC}^{SIC}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_{XC}[\rho^\alpha, \rho^\beta] - \left[\sum_i^N \sum_\sigma \left(J[\rho_i^\sigma] - E_{XC}[\rho_0^\sigma, 0]\right)\right]$$

Die resultierenden Kohn-Sham-Operatoren sind dann aber nicht mehr orbitalunabhängig und damit i.A. auch nicht mehr invariant bezüglich einer unitären Transformation[5].

4.4 Anwendungen

Vergleich verschiedener Methoden

	HF	MP2	CASSCF	LDA	GGA	Hybr.
variationell	+	-	+	-	-	-
parameterfrei	+	+	+	+	-	-
selbstwechsel-wirkungsfrei	+	+	+	-	-	-
selbstkonsistent	+	-	+	+	+	+
ebene Wellen als Basis	$\sim$	-	-	+	+	$\sim$
"Black-Box"-Methode	+	+	-	+	+	+

Variationell bedeutet in diesem Fall, daß die berechnete Energie eine Obergrenze für die exakte Energie ist. Störungstheoretische Verfahren sind nicht variationell, da sie nicht auf einem Variationsansatz beruhen. Kohn-Sham-DFT beruht zwar auf dem Variationsverfahren, allerdings wird dabei nicht der Hamilton-Operator des tatsächlichen Systems verwendet, so daß die Methode ebenfalls nicht variationell im obigen Sinne ist.

Selbstkonsistente Methoden lassen sich i.A. als Pseudoeigenwertproblem formulieren und iterativ lösen. Im Fall der Konvergenz paßt dann die berechnete Energie zur Wellenfunktion.

Die Verwendung einer Basis aus Ebenen Wellen bietet sich insbesondere bei periodischen Systemen wie Festkörpern oder Oberflächen an. Es müssen sehr große Basissätze verwendet werden, die aber numerisch relativ gut handhabbar sind (Fourier-Transformation). Die Berechnung des HF-Austausches ist mit einer solchen Basis aber sehr aufwendig.

Bei Methoden, die auf Dichtefunktionaltheorie beruhen, wird die Elektronenkorrelation mit berücksichtigt. Gleichzeitig hält sich der Rechenaufwand in moderatem Rahmen. Beispielsweise sind für die Geometrieoptimierung eines Moleküls mit n Atomen[6] folgende Methoden praktikabel:

Methode	full CI	CCSD(T)	CCSD	MP2	HF	KS-DFT
n	2	8-12	10-15	25-50	50-200	50-200

[5] Vgl. HF-Verfahren, Kapitel 2.2.4: Um zu zeigen, daß der Fock-Operator invariant ist, setzt man die transformierten Orbitale ein und verwendet $\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{1}$, also $\sum_{j=1}^{N}(\mathbf{U})_{kj}(\mathbf{U}^\dagger)_{jl} = \delta_{kl}$. Dafür ist es aber notwendig, daß der Operator nur Summen über alle Orbitale enthält.

[6] mit PC oder Workstation, (aus Levine)

Vorteile von DFT-Methoden:

- Im Gegensatz zu HF: Verläßliche Molekülgeometrien
- Mit CGA: Gute Werte für H-Brücken
- Mit Hybridfunktionalen: Gute Werte für Energien (bis auf ca. $2-3 kcal/mol$)
- relativ universell anwendbar, auch auf Festkörper, Oberflächen, Lösungen (in der Praxis nur mit Funktionalen, die keinen HF-Austausch enthalten)
- Anwendbar auf das ganze Periodensystem, evtl. mit relativistischen Korrekturen

Nachteile:

- Schlechte Beschreibung von van-der-Waals-Wechselwirkungen
- Genauigkeit bei Aktivierungsenergien oft nicht ausreichend
- Hohenberg-Kohn-Theorem: Nur Beschreibung des niedrigesten Zustandes einer gegebenen Symmetrie
- nicht systematisch verbesserbar

Teil II

Moleküldynamik

Kapitel 5

Mechanische Modelle

5.1 Klassische Kraftfelder

5.1.1 Modell

In der klassischen Betrachtungsweise ist das Molekül aus Atomen und Bindungen zusammengesetzt, wobei die Atome als Punktmassen und die Bindungen als Federn beschrieben werden.

Bei einem System aus N Atomen gibt es insgesamt $3N$ Freiheitsgrade, wobei sich die Translation und Rotation des Gesamtmoleküls abtrennen lassen, so daß $3N-6$ (bzw. $3N-5$ bei linearen Molekülen) interne Freiheitsgrade übrig bleiben. Bei den Internen Freiheitsgraden handelt es sich um Bewegungen der Atome relativ zueinander im Kraftfeld der Bindungen, also um Schwingungen.

- Schwingungen: Meßbar über IR- und Raman-Spektroskopie
- Geometrie des Moleküls: Meßbar durch Rotationsspektroskopie, Elektronenbeugung, Röntgenbeugung etc.

Die Energie wird als Summe der Energien von Einzelbeiträgen formuliert, die wiederum durch Kraftfelder beschrieben werden:

$$E = E_{Bindung} + E_{Winkel} + E_{Torsion} + E_{VanDerWaals} + E_{Ladung} + ...$$

5.1.2 Die einzelnen Beiträge

Streckschwingung der Bindungen ($E_{Bindung}$)

Behandlung als Federschwingung in harmonischer Näherung, es gilt:

$$E_{Bindung} = \sum_{i}^{\substack{alle \\ Bindungen}} k_i \left(l_i - l_{i0}\right)^2$$

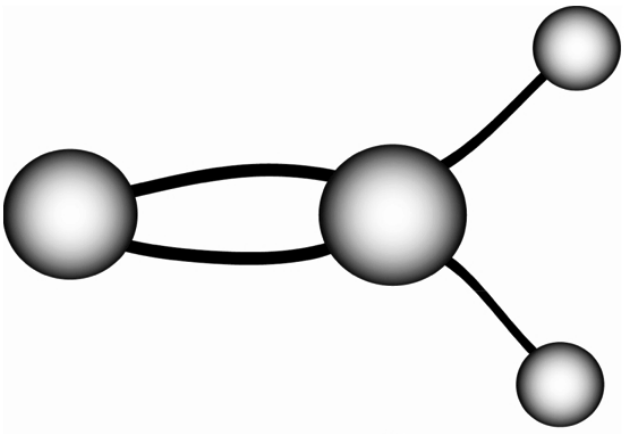


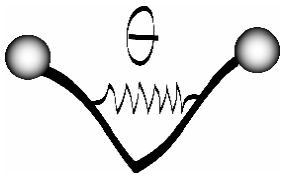
Abbildung 5.1: *Formaldehyd im Kugel-Feder-Modell*

wobei k_i die Kraftkonstante der i-ten Bindung und $(l_i - l_{i0})$ die Auslenkung aus der Ruhelage ist.

Deformationsschwingungen (E_{Winkel})

Behandlung ebenfalls in harmonischer Näherung, allerdings mit Winkelauslenkung anstelle der Längenauslenkung:

$$E_{Winkel} = \sum_{i}^{\substack{alle \\ Winkel}} k_{\theta i} \left(\theta_i - \theta_{i0}\right)^2$$



Torsionsenergie $E_{Torsion}$

z. B. Mehtylgruppen-Rotation, Bewegung in periodischen Potentialen, z.B.

$$E_{Torsion,i} = \frac{V_{1,i}}{2}\left(1 + \cos\varphi_i\right) + \frac{V_{2,i}}{2}\left(1 - \cos 2\varphi_i\right) + \frac{V_{3,i}}{2}\left(1 + \cos 3\varphi_i\right)$$

Uneigentliche Torsion: z.B. um Rotation vom sp^2-Zentren, cis-trans-Isomerisierungen zu beschreiben.

Van-der-Waals-Energie $E_{VanDerWaals}$

Setzt sich zusammen aus Anziehungs- und Abstoßungskräften. Verscheidene Beschreibungen sind möglich, numerisch einfach ist das sogenannte Lennard-Jones-6-12-Potential. Dabei ist die Anziehung proportional zu r^{-6} und die Abstoßung zu r^{-12}, wobei r der Abstand zwischen den beteiligten Atomen ist.

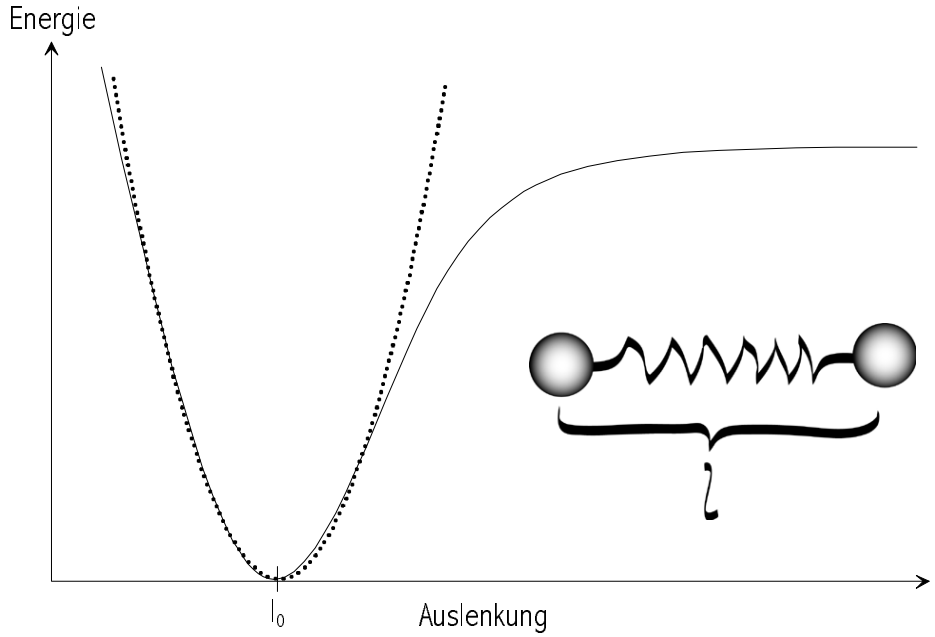


Abbildung 5.2: *Potentialkurve eines harmonischen und anharmonischen Federpendels*

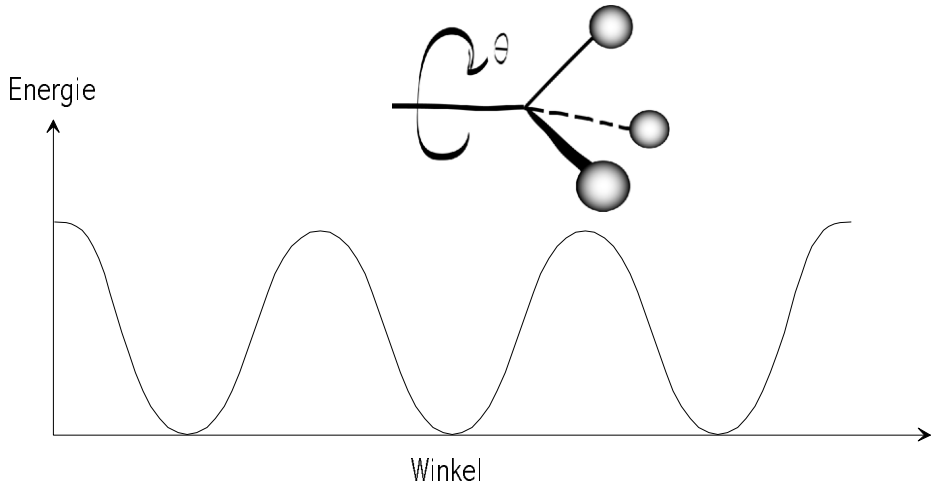


Abbildung 5.3: *Beispiel für das Potential einer Methylgruppen-Rotation (hier: für Ethen)*

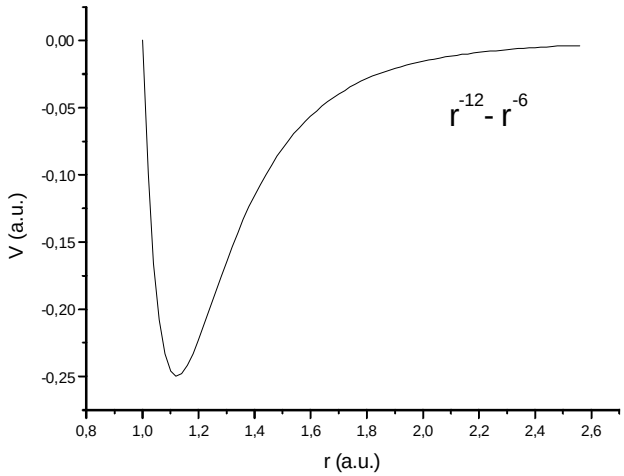


Abbildung 5.4: *Lennard-Jones-Potential: Auftragung der Funktion* $\frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6}$ *gegen* r.

Coulomb-Energie E_{Ladung}

Falls Gruppen mit Ladung oder Partialladung beteiligt sind, ist

$$E_{Ladung} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

5.1.3 Zu den Kraftfeldern

Allgemein kann es dabei mehr "Atomtypen" als Elemente geben, beispielsweise sp^3- und sp^2-Kohlenstoffatome als eigene Atomtypen. Auch ganze Gruppen (z.B. Methyl) können als einzelnes "Atom" beschrieben werden.

Als Übertragbarkeit eines Kraftfeldes bezeichnet man die Eigenschaft, ein System unter allen möglichen Umgebungen gleich gut zu beschreiben, z.B als Festkörper oder Flüssigkeit, in hoher oder niedriger Koordinationszahl. Die Übertragbarkeint ist im Allgemeinen begrenzt, ein Kraftfeld, das z.B. metallisches Natrium gut beschteibt, wird für die Schmelze oder für Na_2-Dampf im Allgemeinen weniger gut geeignet sein. Die Beschreibung von Wasser, beispielsweise für Systeme in wäßriger Lösung, erfordert eigene Parameter (TIP3P, TIP4P-Modelle)

Einzelne Kraftfelder:

- AMBER: *Assisted Model Building with Energy Refinement*, für Peptide und Nucleinsäuren weit verbreitet.
- CHARMm: *Chemistry at HARvard Macromolecular mechanics*, für Makromoleküle und Proteine

- DREIDING: für organische Moleküle, biologische Systeme, nur Hauptgruppen
- MM2: Standard-Kraftfeld, entwickelt für kleine Moleküle; Weiterentwicklungen sind MM3, MM4
- UFF: *Universal Force Field*, höhere Übertragbarkeit

Proteinstrukturen findet man in der *Brookhaven Protein Database* (www.rcsb.org), Dateien im pdb-Format

Visualisierung z.B. mit *Rasmol*, VMD (www.ks-uiuc.edu)

Kapitel 6

Bewegung auf Potentialflächen

6.1 Potentialflächen

Die Auftragung der Kernpositionen (ausgedrückt durch die $3N-6$ internen Koordinaten) gegen die korrespondierenden Gesamtenergien liefert eine sogenannte Potentialfläche. Die interne Bewegung des Systems entlang seiner Freiheitsgrade entspricht der Bewegung eines Punktes auf der Potentialfläche. Minima entsprechen Kernanordungen mit minimaler Energie.

Im Gegensatz zu Kraftfeldmethoden kann sich hier die Konnektivität der Atome während der Bewegung ändern, so daß auf diese Weise auch der Verlauf chemischer Reaktionen beschrieben werden kann.

Resultierende Fragestellungen:

- Suche nach lokalen Minima, diese entsprechen metastabilen Gleichgewichtszusänden des Systems, und nach dem globalen Minimum.
- Suche nach Sattelpunkten, diese entsprechen Übergangszusänden.
- Bestimmung von Reaktionskoordinanten. Eine chemische Reaktion verläuft immer von Minimum zu Minimum, dabei passiert das System einen Übergangszustand.
- Simulation von Reaktionen

6.2 Suche nach lokalen Minima und Sattelpunkten

6.2.1 Einfache Minimierung

Veränderung der Koordinaten um eine bestimmte Schrittweite und Neuberechnung der Energie:

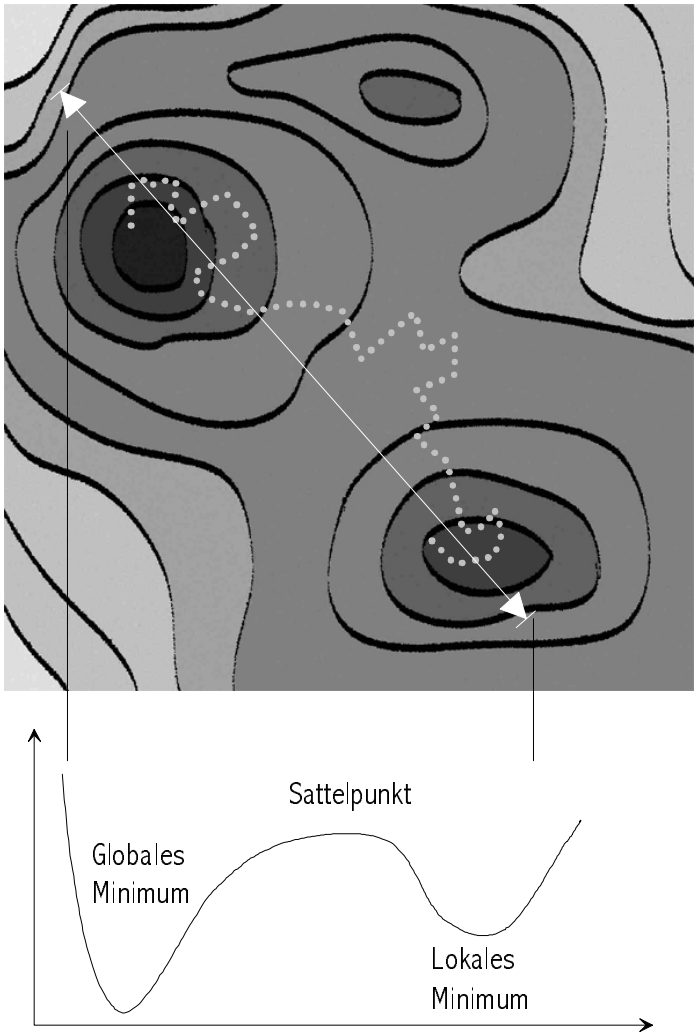


Abbildung 6.1: *Konzept der Potentialfläche: Auftragung von Koordinaten gegen die Energie als 2D-Isolinien-Plot und als eindimensionaler Schnitt. Ab vier Freiheitsgraden wird es schwierig, vollständige Potentialflächen zu rechnen.*

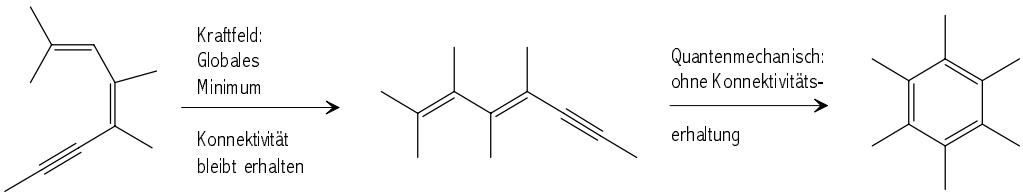


Abbildung 6.2:

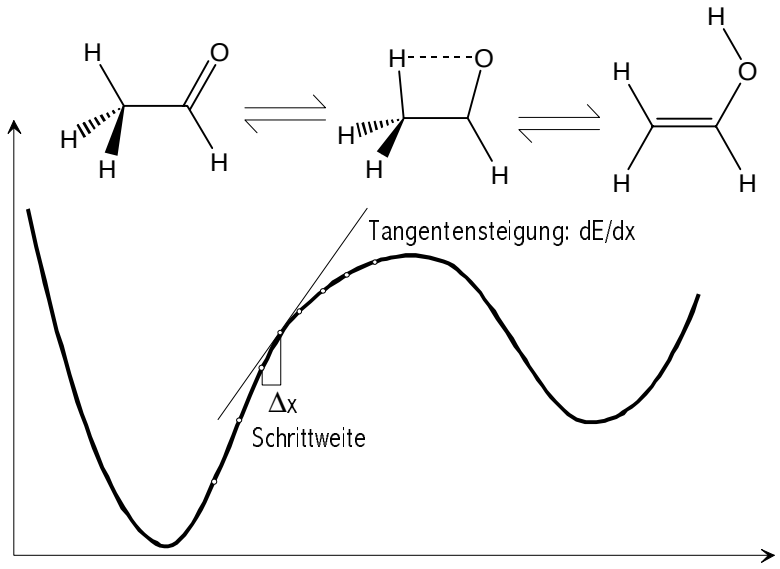


Abbildung 6.3: *Keto-Enol-Umlagerung in der Gasphase. In Lösung verläuft die Reaktion ionisch (protonenkatalysiert)*

- Wenn sich E erhöht: Schritt in andere Richtung
- Wenn sich E verringert: Schritt in dieselbe Richtung
- Wenn jede Richung zu einer Erhöhung von E führt: Verkleinerung der Schrittweite
- Wenn die Energieänderung unter einen bestimmten Wert fällt: Abbruch

6.2.2 Gradient und Hesse-Matrix

Die Effizienz kann durch Einbeziehung der Ableitungen der Energie erhöht werden. An einem stationären Punkt müssen die ersten Ableitungen der Energie nach allen Koordinaten null sein. Für ein Minimum müssen außerdem alle zweiten Ableitungen positiv sein.

Die erste Ableitung der Energie nach den Koordinaten ist der Gradient $\mathbf{g}$:

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} \partial E/\partial x_1 \\ \partial E/\partial x_2 \\ \cdots \end{pmatrix}$$

Der Gradient gibt die Steigung der Potentialfläche und damit die Richtung zum Minimum an. Verfahren, die den Gradienten verwenden, sind:

- Steepest Descent: Schritte in Richtung des größten Gefälles, also in die Richtung, in der der Gradient am stärksten negativ ist. Verwendet als Schrittweite

$$\Delta \mathbf{x} = c\mathbf{g}$$

  Der Koeffizient c wird angepasst. Die Schrittweite wird kleiner in der Nähe des Minimums.

- Conjugate gradient: Verwendet neben dem aktuellen Gradienten auch noch den des vorhergehenden Schrittes zur Bestimmung des nächsten Schrittes. Hat häufig bessere Konvergenzeigenschaften.

Die Hesse-Matrix $\mathbf{H}$ besteht aus den zweiten Ableitungen der Energie nach den Koordinaten. Sie gibt die Krümmung der Potentialfläche an und steht mit der Entfernung zum Minimum im Zusammenhang:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$

Sie ist zwar im allgemeinen nicht diagonal, aber dafür symmetrisch und kann deshalb durch eine geeignete orthogonale Koordinatentransformation diagonalisiert werden[1].

Wenn der Gradient null ist, läßt sich mit Hilfe der Hesse-Matrix ermitteln, ob ein Minimum, ein Sattelpunkt oder ein Maximum vorliegt: Sind in einem Koordinatensystem, in dem die Hesse-Matrix diagonal ist, alle Elemente $\partial^2 E / \partial x_i'^2$[2] positiv, so liegt ein Minimum vor. Sind einige $\partial^2 E / \partial x_i'^2$ negativ, so handelt es sich um einen Sattelpunkt bezüglich der Koordinaten x_i'. Wenn alle Eigenwete negativ wären, so läge schließlich ein Maximum vor.

Minimierungsverfahren, die Gradient und Hesse-Matrix verwenden:

- Newton-Raphson:

$$\Delta \mathbf{x} = \mathbf{H}^{-1}\mathbf{g}$$

  - Führt bei parabelförmigem Potential nach einem Schritt zum Minimum
  - Führt weit ab vom Minimum auch zu Sattelpunkten, und kann daher auch für geziehlte Sattelpunktsuche modifiziert werden.

- Näherungsverfahren, bei denen angenommen wird, daß die Hesse-Matrix diagonal oder konstant ist. Dadurch entfällt die aufwändige Berechnung aller zweiten Ableitungen.

[1] oder auch unitäre Transformation, das ist in diesem Falle identisch.
[2] das sind dann die Eigenwerte der Hesse-Matrix

Kapitel 7

Molekül̈dynamik

Molekül̈dynamik bedeutet die Computersimulation eines Ensembles aus N wechselwirkenden Atomen. Die Methode ist im Gegensatz zu Monte-Carlo-Verfahren rein deterministisch; bei einem gegebenem Anfangszustand ist die zeitliche Entwicklung des Systems im Prinzip vollständig bestimmt.

Es wird also die zeitliche Entwicklung des Ensembles berechnet, die man sich als Trajektorie im $6N$-dimensionalen Phasenraum des Systems vorstellen kann. Die Trajektorie selbst ist bei klassischen MDs oft weniger relevant, aber mit den Methoden der statistischen Mechanik können aus ihr thermodynamische Kenngrößen extrahiert ("gemessen") werden.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf ein Ensemble, bei dem die Teilchenzahl und die Energie konstant ist, ein sogenanntes mikrokanonisches Ensemble (NVE). Es gibt auch andere Arten von Ensembles, für die das nicht gilt, z.B. ein kanonisches Ensemble (mit konstanter Temperatur) oder ein isoenthalpisches Ensemble (mit konstanter Enthalpie). Solche Ensembles lassen sich aber durch Abwandlung des mikrokanonischen Falles simulieren, nämlich durch Neuskalierung der Geschwindigkeiten oder Neuskalierung des Zellvolumens nach jedem Schritt.

7.1 Newtonsche Mechanik

Die Atome in einer Computersimulation auf der Basis der klassischen Mechanik sind durch ihre Massen m_i sowie durch die Orte $\mathbf{r}_i$ charakterisiert:

$$\mathbf{r}_i = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$$

Die zeitlichen Ableitungen des Ortes sind die Geschwindigkeiten $\mathbf{v}_i$ und die Beschleunigungen $\mathbf{a}_i$. In der Newtonschen Notation werden die zeitlichen Ableitun-

gen mit Punkten gekennzeichnet:

$$\mathbf{v}_i = \dot{\mathbf{r}}_i = \begin{pmatrix} \dot{x}_i \\ \dot{y}_i \\ \dot{z}_i \end{pmatrix} = \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \quad \text{Geschwindigkeit}$$

$$\mathbf{a}_i = \ddot{\mathbf{r}}_i = \begin{pmatrix} \ddot{x}_i \\ \ddot{y}_i \\ \ddot{z}_i \end{pmatrix} = \frac{d^2}{dt^2} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \quad \text{Beschleunigung}$$

Der Zusammenhang zwischen Ort und Geschwindigkeit (bzw. Impuls) der Teilchen im Rahmen der klassischen Mechanik wird durch die Newtonschen Axiome wiedergegeben.

7.1.1 Newtonschen Axiome

Erstes Axiom: Trägheitsprinzip

Ein Körper, auf den keine Kraft wirkt, bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit.

Zweites Axiom: Aktionsprinzip

Die Geschwindigkeitsänderung eines Körpers ist proportional zur Kraft, die auf ihn wirkt, und umgekehrt proportional zu seiner Masse:

$$\mathbf{a} = \ddot{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{F}}{m}$$

Man kann das als Definition der Kraft auffassen, es gilt dann:

$$\mathbf{F} = m\ddot{\mathbf{r}} = \dot{\mathbf{p}}$$

Drittes Axiom: Reaktionsprinzip

Wenn ein Körper A auf den Körper B die Kraft $\mathbf{F}_{AB}$ ausübt, dann übt der Körper B auf den Körper A eine Kraft mit gleichem Betrag und entgegengesetzter Richtung aus:

$$\mathbf{F}_{AB} = -\mathbf{F}_{BA}$$

Inertialsysteme

Ein Bezugssystem, in dem die Newtonschen Axiome gelten, bezeichnet man als Inertialsystem. Jedes Bezugssystem, das sich relativ zu einem Inertialsystem mit konstanter Geschwindigkeit bewegt, ist ebenfalls ein Inertialsystem.

Bezugssysteme, die relativ zu einem Inertialsystem beschleunigt werden, sind keine Inertialsysteme. Das gilt insbesondere auch für rotierende Bezugssysteme.

7.1.2 Energieerhaltung

Arbeit und Energie

Die kinetische Energie eines Körpers hängt von seiner Masse und von seiner Geschwindigkeit ab, es gilt:

$$T = \frac{1}{2}mv^2$$

Die potentielle Energie $V(\mathbf{r})$ eines Systems hängt dagegen von der Lage seiner Bestandteile ab. Beispiele für eine potentielle Energie sind:

- die Coulomb-Energie, die vom Abstand zweier Ladungen abhängt
- die Energie einer Masse an einer Feder, die von der Auslenkung abhängt
- oder die potentielle Energie einer Masse im Gravitationsfeld einer andern Messe.

Von einer Kraft kann Arbeit verrichtet werden; die Arbeit ist gegeben als

$$W = \int_{x_1}^{x_2} F_x dx \qquad \text{bzw.} \qquad W = \int_{\mathbf{r}_1}^{\mathbf{r}_2} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$$

Wenn am System Arbeit verrichtet wird, ändert sich die Energie des Systems.

Konservative Kräfte

Die Arbeit, die von oder gegen eine konservative Kraft entlang eines geschlossenen Weges verrichtet wird, ist null. Die von einer konservativen Kraft verrichtete Arbeit entlang eines beliebigen Weges hängt ausschließlich vom Anfangs- und Endpunkt ab.

Anders ausgedrückt: Die von einer konservativen Kraft verrichtete Arbeit entspricht der Änderung der potentiellen Energie des Systems:

$$dV = \mathbf{F}_{kons} \cdot d\mathbf{r}$$

oder

$$\frac{dV}{d\mathbf{r}} = \mathbf{F}_{kons}$$

Somit kann man eine konservative Kraft immer als Gradient einer potentiellen Energie schreiben. Beispiele für konservative Kräfte sind die Coulomb-Kraft, die Federkraft, solange die Feder dem Hookeschen Gesetz gehorcht, oder die Gravitationskraft. Wenn nur konservative Kräfte wirken, bleibt die mechanische

Gesamtenergie im System erhalten. Das ist der Energieerhaltungssatz der Mechanik:

$$E = T + V = \frac{1}{2}mv^2 + V = const.$$

Die von einer nichtkonservativen (oder dissipativen) Kraft verrichtete Arbeit verändert die mechanische Energie des Systems. In so einem Fall gilt der verallgemeinerte Energieerhaltungssatz

$$W_{nk} = \Delta\left(T + V\right) = \Delta E$$

Beispiele für dissipative Kräfte sind die Reibung oder der Strömungswiderstand.

7.1.3 Anwendung auf die Moleküldynamik

Die zeitliche Entwicklung des Ensembles wird durch Integration der Bewegungsgleichungen bestimmt, die klassische Bewegungsgleichung ist das 2. Newtonsche Axiom

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i &= m_i \mathbf{a}_i \\ \mathbf{a}_i &= \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} - \frac{1}{m}\nabla_i V(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Wenn man also das Potential $V(\mathbf{r})$ kennt und außerdem Anfangswerte für alle Orte und Geschwindigkeiten vorgibt, so kann man die Orte und Geschwindigkeiten für jeden beliebigen Zeitpunkt berechnen. Das Hauptproblem liegt dabei natürlich darin, $V(\mathbf{r})$ zu bestimmen:

- Im Prinzip erhält man das (in Born-Oppenheimer-Näherung) exakte Potential $V(\mathbf{r})$ durch Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung[1] für die Kernkonfigunration $\mathbf{r}$. Das ist die Grundlage der Born-Oppenheimer-Moleküldynamik.

- Klassische Kraftfelder: Man konstruiert eine Funktion, die das exakte Potential möglichst gut imitiert. Im einfachsten Fall könnte man eine Summe von Zweiteilchenpotentialen wie z.B. dem Lennard-Jones-Potential ansetzen. In der Praxis benötigt man aber auch Mehrteilchenpotentiale, um z.B. gerichtete Bindungen beschreiben zu können[2].

[1] inklusive dem Term für die Kern-Kern-Abstoßung.

[2] Ein winkelabhängiges Potential wäre ein Beispiel für ein solches Mehrteilchenpotential.

7.2 Zeitliche Integration

Berechnung der Trajektorie: Bei einer MD ist die potentielle Energie der Teilchen bekannt. Aus dieser lassen sich durch Ableitung die Kräfte auf die einzelnen Teilchen berechnen, die wiederum über das zweite Newtonsche Axiom mit den Beschleunigungen im Zusammenhang stehen, die die Teilchen erfahren.

Kennt man diese Beschleunigungen sowie die Anfangswerte für Ort und Geschwindigkeit, so lassen sich die Orte der Teilchen zu einem bestimmten Zeitpunkt mittels zeitlicher Integration berechnen. Man bedient sich dabei der numerischen Integration, d.h. man integriert nicht analytisch über dt sondern wählt einen kleinen, aber endlichen Zeitschritt Δt und ersetzt das Integral durch eine Summe. Die Arten von Fehlern die dabei auftreten liegen einerseits an der endlichen Größe von Δt, und andererseits an der endlichen Präzision der Berechnung. Die erste Art von Fehler wird kleiner bei abnehmendem Δt, die zweite Art von Fehler akkumuliert sich mit zunehmender Anzahl von Schritten.

Zur effizienten Bearbeitung dieses Problems wurden verschiedene Algorithmen entwickelt; häufig verwendet werden der Verlet- und der Velocity-Verlet-Algorithmus.

7.2.1 Verlet-Algorithmus

Man schreibt für den Ort als Funktion der Zeit zwei Taylor-Reihen jeweils bis zur 3. Ordnung, die eine *vorwärts* in der Zeit und die andere *rückwärts*:

$$\begin{aligned}\mathbf{r}(t+\Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + \mathrm{Rest}(\Delta t^4)\\ \mathbf{r}(t-\Delta t) &= \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + \mathrm{Rest}(\Delta t^4)\end{aligned}$$

Dabei wurde die erste zeitliche Ableitung von $\mathbf{r}$ als Geschwindigkeit und die zweite zeitliche Ableitung als Beschleunigung identifiziert. Der Rest-Term hängt im Wesentlichen von (Δt^4) ab. Addiert man nun die beiden Reihen und löst nach $\mathbf{r}(t+\Delta t)$ auf, so erhält man:

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t-\Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \mathrm{Rest}(\Delta t^4)$$

Der Ort zum "nächsten" Zeitpunkt $t+\Delta t$ wird also aus dem Wert am aktuellen Zeitpunkt t und am vorhergehenden Zeitpunkt $t-\Delta t$ berechnet, sowie aus der momentanen Beschleunigung $\mathbf{a}(t)$, die man aus der potentiellen Energie erhält[3]:

$$\mathbf{a}(t) = -\frac{1}{m}\nabla V(\mathbf{r}(t))$$

Der Fehler bei diesem Algorithmus ist proportional zum Rest-Term der Taylor-Reihe, also zu Δt^4, nimmt also relativ schnell ab, wenn man Δt klein wählt.

[3] Die Geschwindigkeit wird dabei nicht benötigt

Ein Nachteil bei diesem Verfahren ist, daß die Geschwindigkeiten, die ja zur Bestimmung der kinetischen Energie benötigt werden, nicht automatisch geliefert werden. Man muß sie gesondert berechnen, der Fehler ist dabei proportional zu Δt^2:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t+\Delta t) - \mathbf{r}(t-\Delta t)}{2\Delta t}$$

7.2.2 Velocity-Verlet-Algorithmus

Eine modifizierte Variante, die die Geschwindigkeiten gleich mitliefert, ist der sogenannte Velocity-Verlet-Algorithmus. Dabei wird an Stelle von $\mathbf{r}(t-\Delta t)$ mit den Geschwindigkeiten gerechnet:

- Der Wert von $\mathbf{r}$ zum nächsten Zeitpunkt wird dabei aus dem aktuellen Wert sowie aus der aktuellen Momentangeschwindigkeit und Momentanbeschleunigung bestimmt.
- Die Beschleunigung für den nächsten Zeitpunkt wird wie gehabt aus der Kraft berechnet.
- Die Geschwindigkeit für den nächsten Zeitpunkt berechnet man dagegen zur Hälfte aus der aktuellen Beschleunigung und zur Hälfte aus der Beschleunigung für den nächsten Zeitschritt.

Im Einzelnen lauten die Gleichungen:

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}(t+\Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 \\
\mathbf{v}(t+\frac{\Delta t}{2}) &= \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t \\
\mathbf{a}(t+\Delta t) &= -\frac{1}{m}\nabla V(\mathbf{r}(t+\Delta t)) \\
\mathbf{v}(t+\Delta t) &= \mathbf{v}(t+\frac{\Delta t}{2}) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t+\Delta t)\Delta t
\end{aligned}$$

7.3 Eigenschaften und Auswertung

7.3.1 Start der MD

Zum Start der Simulation definert man die Zelle und wählt Atomkoordinaten und Anfangsgeschwindigkeiten. Die einfachste Möglichkeit ist es dabei, die Endwerte einer vorhergehenden Simulation zu verwenden.

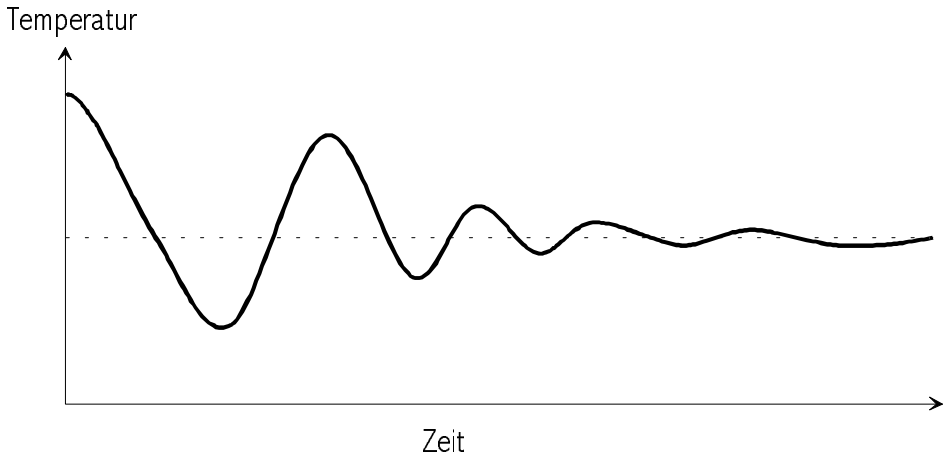


Abbildung 7.1: *Wenn man als Anfangskoordinaten das Minimum der potentiellen Energie gewählt hat, so wird nach dem Start der MD die kinetische Energie (d.h. die Temperatur) absinken und die potentielle Energie ansteigen, bis ein Gleichgewicht erreicht ist.*

Wenn man eine neue Simulation "from the scratch" startet, wählt man als Anfangskoordinaten z.B. die Atompositionen in einem idealisierten Kristallgitter. Dabei muß jedoch ein gewisser Zufallsfaktor eingeführt werden, weil sonst alle Teilchen symmetrieäquivalent sind und sich exakt gleich entwickeln. In einem idealen Gitter würden die Atome z.B. einfach an ihren Plätzen bleiben. Beispielsweise könnte man die Anfangspositionen um einige Prozent der Gitterkonstante zufällig variieren.

Alternativ kann man von Null verschiedene Anfangsgeschwindigkeiten für die Teilchen, die man z.B. einer Maxwell-Verteilung für eine bestimmte Temperatur angleicht. Anschließend subtrahiert man von diesen Anfangsgeschwindigkeiten noch die Schwerpunktsgeschwindigkeit, damit der Nettoimpuls null bleibt. Wenn man das System in einen Zustand mit einer bestimmten Temperatur bringen will, muß man die Geschwindigkeiten skalieren. Dies ist z.B. relativ einfach möglich, wenn der Velocity-Verlet-Algorithmus verwendet wird.

Die Anfangswerte entsprechen nicht unbedingt der Gleichgewichtssituation (Gleichverteilung), deshalb muß die MD zunächst einige 100 Schritte laufen, bis sich das System äquilibriert hat.

7.3.2 Meßgrößen

Messung ist die Bestimmung des zeitlichen Mittelwerts von physikalischen Eigenschaften $\langle A \rangle$ entlang der Trajektorie. Die Momentanwerte $A(t)$ der physikalischen

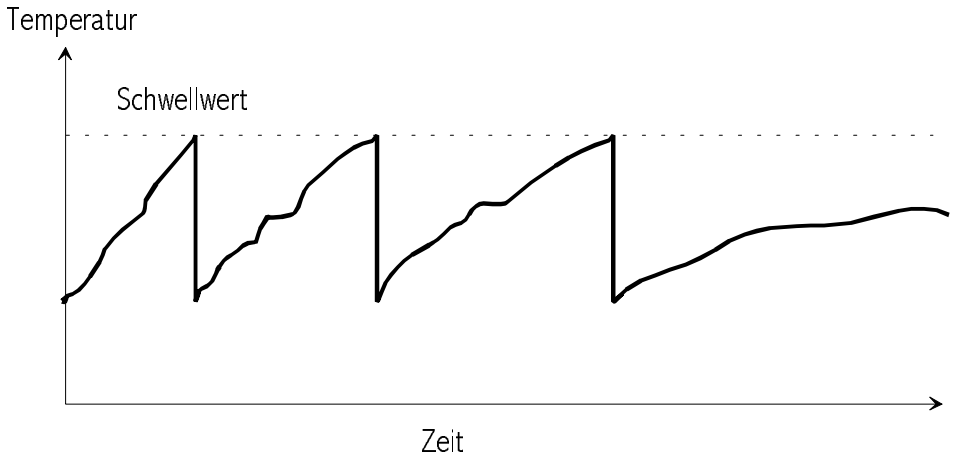


Abbildung 7.2: *Wenn man für die Anfangskoordinaten nicht das Minimum der potentiellen Energie gewählt hat, so kann die Temperatur nach Start der MD ansteigen. Überschreitet sie einen gewissen Schwellenwert, so skaliert man die Geschwindigkeiten solange neu, bis ebenfalls Äquilibrierung erreicht ist.*

Eigenschaften hängen im Allgemeinen vom Ort und vom Impuls ab:

$$A(t) = f\left(\mathbf{r}_1(t)...\mathbf{r}_N(t), \mathbf{p}_1(t)...\mathbf{p}_N(t)\right)$$

Bei einer MD ist der Zeitschritt diskret, deshalb wird über den Wert von A zu allen Zeitpunkten summiert, und durch die Anzahl der Schritte N_T dividiert:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_T} \sum_{t=1}^{N_t} A(t)$$

Zur Bestimmung der $A(t)$-Werte gibt es zwei Möglichkeiten:

1. $A(t)$ wird bei jedem Schritt der MD berechnet und aufsummiert, nach Beendigung der MD wird dann durch die Anzahl der Schritte dividiert.

2. Alle Orte und Geschwindigkeiten werden in einem *trajectory file* gespeichert, und dieses wird nach Beendigung der MD ausgewertet. Diese Methode benötigt viel Speicherplatz, ist aber vorteilhaft, wenn die Meßgröße aufwändig zu berechnen ist, oder wenn am Anfang der MD noch nicht klar ist, welche Meßgrößen letzten Endes von Interesse sein werden.

Energien

Die potentielle Energie $V(t)$ wird gleichzeitig mit der Kraft berechnet, beziehungsweise zur Berechnung der Kraft benötigt. Bei klassischen Zweiteilchenpo-

tentialen ist sie beispielsweise gegeben als

$$V(t) = \sum_{j>i} v(r_{ij}(t))$$

Die kinetische Energie läßt sich aus den Geschwindigkeiten berechnen. Im Folgenden wird die kinetische Energie als E_{kin} abgekürzt und nicht mehr als T, um Verwechslung mit der Temperatur zu vermeiden:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_{i} m_i \left(\mathbf{v}_i(t)\right)^2$$

Die Gesamtenergie

$$E_{ges} = E_{kin} + V$$

muß, solange man nichts von außen ändert, während der MD konstant bleiben. Die Energie des Systems fließt sozusagen zwischen kinetischer und potentieller Energie hin und her, die Summe ändert sich jedoch nicht. Im Allgemeinen wird bei jedem Schritt die Gesamtenergie berechnet und überprüft, ob das auch der Fall ist. Sie darf im Bereich $\sim 10^{-4}$ fluktuieren.

Temperatur

Die Temperatur steht direkt mit der kinetischen Energie im Zusammenhang und wird aus dieser berechnet:

$$E_{kin} = \frac{3}{2} N k_B T$$

Eine Auftragung der Gesamtenergie gegen die Temperatur bezeichnet man als kalorische Kurve. Aus ihr lassen sich Phasenübergänge ablesen:

- Sprungstellen in der kalorischen Kurve entsprechen Phasenübergängen 1. Ordnung, z.B. beim Schmelzen: Sprung in der kalorischen Kurve aufgrund der latenten Schmelzwärme; bei MD-Simulation ist das im Allgemeinen mit kinetisch bedingten Hystereseerscheinungen verknüpft, d.h. das System "schmilzt" erst im Bereich von 20% oberhalb und "erstarrt" erst im Bereich von 20% unterhalb der nominellen Schmelztemperatur.

- Sprungstellen in den Ableitungen der kalorischen Kurve entspechen Phasenübergängen höherer Ordnung.

Druck

Der Druck läßt sich zum Beispiel über die Clausius-Virialformel berechnen:

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ...\mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{res}$$

Dabei ist W die Arbeit und $\mathbf{F}_i^{res} = m\ddot{\mathbf{r}}_i$ die resultierende Kraft auf Teilchen i. Der Mittelwert kann aus der MD-Trajektorie bestimmt werden:

$$\langle W \rangle = \lim \frac{1}{t} \int_0^t dt' \sum_{i=1}^{N} \mathbf{r}_i(t') \cdot m\ddot{\mathbf{r}}_i(t')$$

Durch partielle Integration kann man das umformen in

$$\langle W \rangle = -\lim \frac{1}{t} \int_0^t dt' \sum_{i=1}^{N} m \left|\dot{\mathbf{r}}_i(t')\right|^2$$

und das ist die doppelte kinetische Energie des Systems. Gemäß dem Gleichverteilungssatz der statistischen Mechanik gilt dann dementsprechend

$$\langle W \rangle = 2 \langle T \rangle = -3Nk_BT$$

Nun kann man sich das System in einen Behälter eingeschlossen vorstellen[4], und nur die Kräfte, die auf die "Wände" des Behälters, oder in unserem Fall der Zelle wirken, sind in der Lage, Druck auszuüben. Man teilt also die Kräfte $\mathbf{F}_i^{res}$ auf in interne und externe Kräfte:

$$\mathbf{F}_i^{res} = \underbrace{\mathbf{F}_i}_{\substack{\text{Interne Kräfte, z.B. inter-} \\ \text{molekulare Wechselwirkungen}}} + \underbrace{\mathbf{F}_i^{ext}}_{\substack{\text{externe Kräfte, von den} \\ \text{Behälterwänden ausgeübt}}}$$

$$\text{und entsprechend:} \quad \langle W \rangle = \langle W^{int} \rangle + \langle W^{ext} \rangle$$

Wenn nun die Zelle die Seitenlängen L_x, L_y und L_z sowie das Volumen $V = L_xL_yL_z$ hat, so folgt mit der Formel $p = (-)\mathbf{F}/\mathbf{A}$, daß

$$\begin{aligned} \langle W^{ext} \rangle &= L_x \underbrace{(-pL_yL_z)}_{F_x^{ext}} + L_y \underbrace{(-pL_xL_z)}_{F_y^{ext}} + L_z \underbrace{(-pL_xL_y)}_{F_z^{ext}} \\ &= 3pV \end{aligned}$$

[4] Tatsächlich führt man die MD-Simulation i.A. in solchen Zellen mit periodischen Randbedingungen durch.

Dabei ist F_x^{ext} beispielsweise die äußere Kraft, die auf die xy-Fläche wirkt. Kombiniert man beide Gleichungen, so erhält man

$$\left\langle W^{int} \right\rangle - 3pV = 3Nk_BT$$

oder

$$pV = Nk_BT + \frac{1}{3}\left\langle \sum \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle$$

Das ist die Virialgleichung. Da alle benötigten Größen direkt aus der MD erhalten werden, kann man den Druck mit dieser Gleichung berechnen. Falls die einzelnen Teilchen nicht wechselwirken, verschwindet der $\langle \sum \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle$-Term, und übrig bleibt das ideale Gasgesetz

$$pV = Nk_BT$$

Entropie

Die Entropie spielt beispielsweise bei Reaktionen in Lösung eine große Rolle. Sie ist dort Maß für die Anzahl der Möglichkeiten, die das Molekül hat, um sich zum Beispiel durch die Wassermoleküle hindurchzubewegen.

Die Entropie ist im Rahmen der statistischem Mechanik definiert als

$$S \equiv k_B \ln \Omega$$

Ω ist dabei die Anzahl der möglichen Zustände beziehungsweise das Phasenraumvolumen. In der phänomenologischen Thermodynamik entspricht sie der reversiblen reduzierten Wärme:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{dE}{T} \text{ , wenn } N, V \text{ konstant}$$

Entropieänderungen ergeben sich dann als

$$\Delta S = S(E_2) - S(E_1) = \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{T} dE$$

In der Praxis:

- Man führt mehrere Simulationen entlang des vermuteten Reaktionspfades durch und bestimmt jeweils E und T. Daraus berechnet man dann ΔS.
- Dazu ist allerdings ein vernünftiger Reaktionspfad und eine große Anzahl hinreichend langer Simulationen nötig.

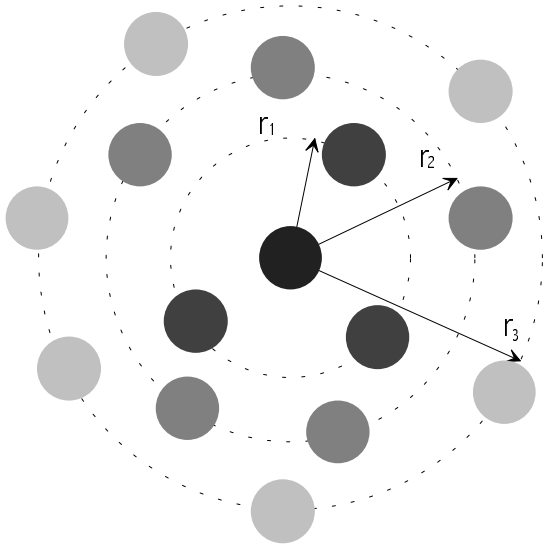


Abbildung 7.3: $g(r)$: *"Zählt" die Atome im Abstand* r

Korrelationen

Korrelationsfunktionen haben die Form

$$\langle A(\mathbf{r})A(\mathbf{r_0})\rangle$$

und können durch MD einfach bestimmt werden: Man berechnet die Größe $A(\mathbf{r})$ mit Hilfe der Atomkoordinaten für viele Konfigurationen, berechent dann die zugehörigen Korrelationsfunktionen für jede Konfiguration und mittelt über diese.

Einfachstes Beispiel ist die Paarkorrelationssfunktion $g(r)$ oder Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Paar von Teilchen im Abstand r zu finden, relativ zum erwarteten Wert bei gleichförmiger Verteilung bei gleicher Dichte $\rho = N/V$:

$$g(r) = \frac{1}{N\rho}\left\langle \sum_{i\neq j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle$$

$g(r)$ hat folgende Eigenschaften:

- Bei kurzen Abständen geht $g(r)$ gegen null, aufgrund der Abstoßung der Atome.
- In Kristallen zeigt $g(r)$ deutliche Peaks entsprechend den Koordinationssphären. Die Lage und Intensität der Peaks ist charakteristisch für die jeweilige Kristallstruktur.

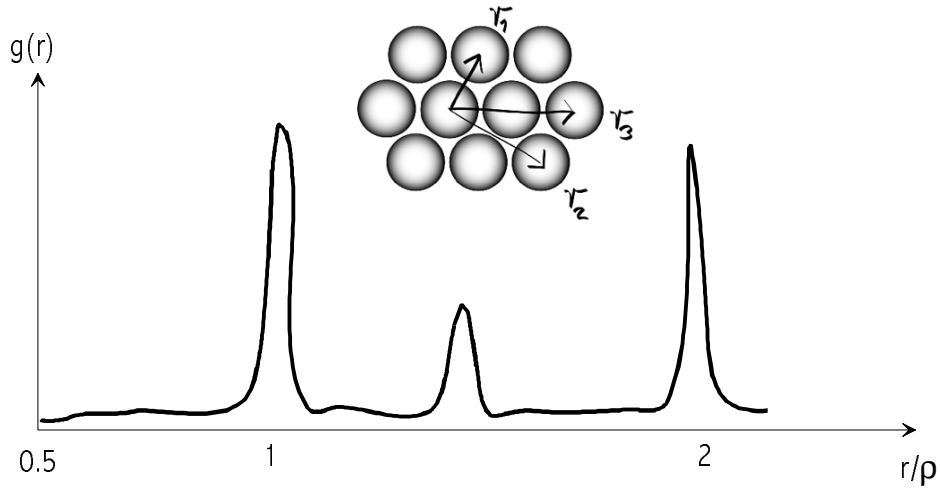


Abbildung 7.4: *Im Festkörper: Klare Peaks im Gitterabstand*

- In Flüssigkeiten deutliche Peaks bei geringen und mittleren Abständen, bei großen Abständen nimmt die Intensität der Peaks ab.

Eine häufig berechnete Größe ist die Anzahl der Atome zwischen r_1 und r_2. Das entspricht dem mit $\rho g(r)$ gewichteten Volumen einer Kugelschale um das Zentralatom:

$$\rho \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 g(r) dr$$

Mit dieser Größe kann man Koordinationszahlen definieren, auch wenn Fehlordnung vorliegt.

7.3.3 Phasenraum und Ergodizität

Man betrachtet ein System mit N Teilchen; die Orte und Impulse seien unabhängige Variablen.

- Das System bestizt $3N$ Ortskoordinaten $q_1, q_2, ..., q_{3N}$[5]. Eine spezielle Kombination der $\{q_i\}$ entspricht dann einem Punkt in einem $3N$ dimensionalen Raum, dem sogenannten Konfigurationsraum.
- Entsprechendes gilt für die $3N$ Impulskoordinaten $p_1, p_2, ..., p_{3N}$. Der zugehörige $3N$ dimensionale Raum heißt Impulsraum.

[5] Das sind verallgemeinerte Ortskoordinaten. Man könnze z.B. kartesische Koordinaten $q_1 = x_1, q_2 = y_1, ..., q_{3N} = z_N$ wählen.

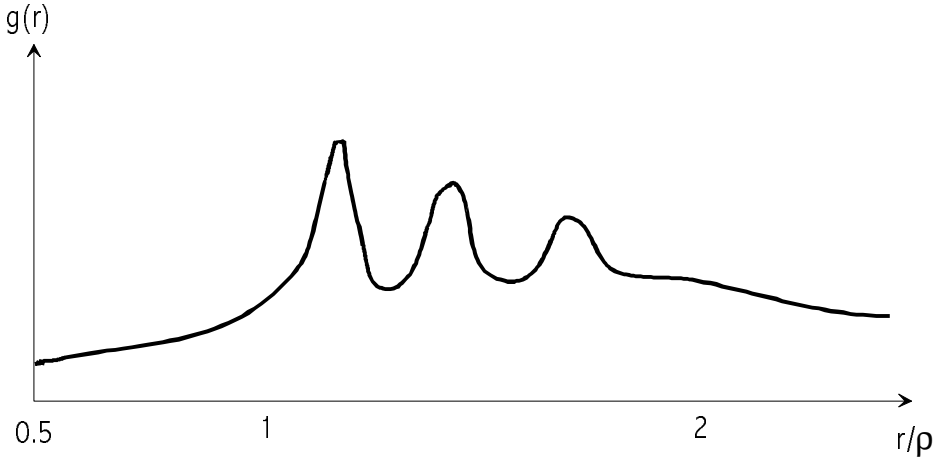


Abbildung 7.5: *In der Flüssigkeit: z.B. H_2O, Peaks im Abstand der H-Brücken*

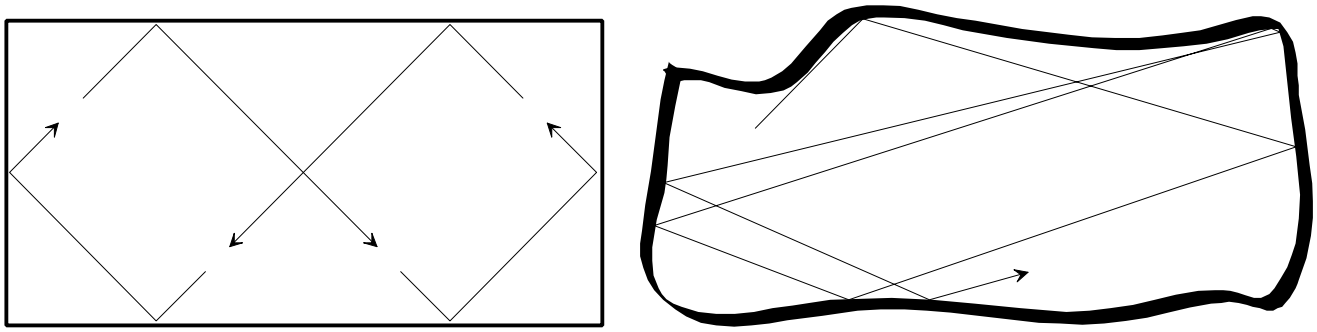


Abbildung 7.6: *Nichtergodische und ergodische Bewegung*

- Konfigurations- und Impulsraum lassen sich zum sogenannten der sogenannte Phasenraum vereinigen. Er hat $6N$ Dimensionen, eine für jeden Freiheitsgrad. Der Zustands des System wird durch einen Punkt im Phasenraum dargestellt.

Der momentane Zustand des Systems wird dann durch einen Punkt im Phasenraum repräsentiert, und die zeitliche Entwicklung entspricht einer Linie, der Trajektorie. Eine Bewegung ist ergodisch, wenn innerhalb eines hinreichend langen Zeitraumes jeder Punkt im Phasenraum durchlaufen wird. Bei Systemen mit hoher Symmetrie kann es vorkommen, daß die MD nichtergodisch verläuft.

7.4 Anwendungen von klassischer Moleküldynamik

- Suche der energieärmsten Konformation in größeren Molekülen, z.B. verzweigte Alkane
- Erzeugung von Startstrukturen für quantenchemische Rechnungen
- Strukturen und Strukturänderungen in Biomolekülen wie Proteinen und Nucleinsäuren.
- Beschreibung von amorphen Systemen oder Zeolithen mit sehr großer Einheitszelle.
- Vereinzelt funktioniert auch die Beschreibung chemischer Reaktionen

  Verglichen mit Ab-Initio-Moleküldynamik sind mit klassischen Methoden deutlich größere Systeme (10.000 Atome) und längere Zeiten (μs-Bereich) simulierbar. Allerdings ist die Übertragbarkeit gering; die Kraftfelder beschreiben im Allgemeinen nur die Systeme gut, für die sie parametrisiert sind.

Teil III

Car-Parrinello-Molekülдynamik

Kapitel 8

Klassische Mechanik in Lagrange-Formulierung

Alternative Formulierung der Newtonschen Axiome, bei denen die Bewegungsgleichungen skalar sind und nicht mehr vektoriell, und die in jedem Koordinatensystem die gleiche Form haben. Weiterhin lassen sich Zwangsbedingungen relativ einfach berücksichtigen.

8.1 Verallgemeinerte Koordinaten

Die 3N kartesischen Koordinaten eines N-Teilchen-Systems lassen sich sich durch 3N Funktionen von 3N Variablen q_i und der Zeit schreiben. Die $\{q_i\}$ bezeichnet man als verallgemeinerte Koordinaten:

$$\begin{aligned} &x_1(t) \Rightarrow x_1(q_1, q_2, ..., q_{3n}, t) \\ &y_1(t) \Rightarrow y_1(q_1, q_2, ..., q_{3n}, t) \\ &... \\ &z_N(t) \Rightarrow z_N(q_1, q_2, ..., q_{3n}, t) \end{aligned}$$

8.2 Das 2. Newtonsche Axiom in verallgemeinerten Koordinaten

Nun werden die Bewegungsgleichungen als Funktion der $\{q_i\}$ formuliert. Dazu beginnt man beim zweiten Newtonschen Axiom: Für jedes Teilchen gilt

$$\mathbf{F}_i = m\mathbf{a}_i = \dot{\mathbf{p}}$$

Die Arbeit, die gegen die Kraft $\mathbf{F}_i$ geleistet werden muß, um das Teilchen eine infinitesimale Strecke $\delta\mathbf{r}_i$ weit zu bewegen, ist dann

$$\mathbf{F}_i \cdot \delta\mathbf{r}_i = \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \delta\mathbf{r}_i$$

8.2.1 Die linke Seite

Da $\delta\mathbf{r}_i$ eine Funktion der $\{q_i\}$ ist, kann man schreiben:

$$\begin{aligned} \delta\mathbf{r}_i &= \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_j} \delta q_j \\ \mathbf{F}_i \cdot \delta\mathbf{r}_i &= \mathbf{F}_i \cdot \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_j} \delta q_j \end{aligned}$$

Um nun Bewegungsgleichungen in Abhängingkeit der verallgemeinerten Koordinaten schreiben zu können, summiert man über alle $\mathbf{F}_i \delta\mathbf{r}_i$ und separiert anschließend nach den q_j:

$$\delta W = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{F}_i \cdot \delta\mathbf{r}_i = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{3N} \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_j} \delta q_j = \sum_{j=1}^{3N} Q_j \delta q_j$$

mit

$$Q_j = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_j}$$

Q_j bezeichnet man als verallgemeinerte Kraft. Man erkennt, daß $\sum_{i=1}^{N} \mathbf{F}_i \delta\mathbf{r}_i$ und $\sum_{j=1}^{3N} Q_j \delta q_j$ die gleiche Form haben, daß aber $Q_j \delta q_j$ rein skalar ist.

8.2.2 Die rechte Seite

Mit dem $\dot{\mathbf{p}}_i \delta\mathbf{r}_i$-Term verfährt man analog:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N} \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \delta\mathbf{r}_i &= \sum_{i=1}^{N} m\ddot{\mathbf{r}}_i \cdot \delta\mathbf{r}_i = \sum_{i=1}^{N} m\ddot{\mathbf{r}}_i \cdot \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_j} \delta q_j \\ &= \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{3N} \left\{ \frac{d}{dt} \left(m\mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_j} \right) - m\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_j} \right\} \delta q_j \end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde dabei die Produktregel ausgenutzt. Als nächstes benötigt man zwei weitere Gleichungen, die man durch Ableitung der Definitionsgleichungen für die verallgemeinerten Koordinaten erhält:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_j}\right) = \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial q_j} \qquad \text{und} \qquad \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_j} = \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial \dot{q}_j}$$

Setzt man diese ein, so erhält man

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^{N} \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \delta \mathbf{r}_i &= \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{3N} \left\{ \frac{d}{dt}\left(m\mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial \dot{q}_j} \right) - m\mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial \dot{q}_j} \right\} \delta q_j \\
&= \sum_{j=1}^{3N} \left\{ \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial}{\partial \dot{q}_j} \sum_{i=1}^{N} \frac{m\mathbf{v}_i^2}{2} \right) - \frac{\partial}{\partial q_j} \sum_{i=1}^{N} \frac{m\mathbf{v}_i^2}{2} \right\} \delta q_j \\
&= \sum_{j=1}^{3N} \left\{ \frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial T}{\partial q_j} \right\} \delta q_j
\end{aligned}$$

Für die zweite Zeile wurde wieder die Produktregel angewendet, und der Term $\sum_{i=1}^{N} \frac{m\mathbf{v}_i^2}{2}$ wurde als kinetische Energie identifiziert. Die rechte Seite dieser Gleichung ist wieder rein skalar.

8.2.3 Lagrange-Gleichungen erster Art

Mit den beiden Teilergebnissen

$$\sum_{i=1}^{N} \mathbf{F}_i \cdot \delta \mathbf{r}_i = \sum_{j=1}^{3N} Q_j \delta q_j \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^{N} \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \delta \mathbf{r}_i = \sum_{j=1}^{3N} \left\{ \frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial T}{\partial q_j} \right\} \delta q_j$$

kann man jetzt schreiben:

$$\sum_{j=1}^{3N} Q_j \delta q_j = \sum_{j=1}^{3N} \left\{ \frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial T}{\partial q_j} \right\} \delta q_j$$

oder

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial T}{\partial q_j} = Q_j$$

Das ist die sogenannte erste Form der Lagrange-Gleichungen, sie gibt die Bewegungsgleichungen eines Systems aus N Teilchen an; es handelt sich um ein Gleichungssystem aus $3N$ Gleichungen für $3N$ verallgemeinerte Koordinaten.

8.3 Zweite Form der Lagrange-Gleichungen

Falls die wirkenden Kräfte konservativ sind, d.h. falls alle $\mathbf{F}_i$ als Ableitung einer potentiellen Energie geschrieben werden können, so kann man die verallgemeinerten Kräfte Q_j ebenfalls durch die potentielle Energie ausdrücken. Man gelangt dann zur sogenannten zweiten Form der Lagrange-Gleichungen. Im einzelnen gilt für ein konservatives System

$$Q_j = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_j} = -\sum_{i=1}^{N} \left\{ \frac{\partial V}{\partial x_i}\frac{\partial x_i}{\partial q_j} + \frac{\partial V}{\partial y_i}\frac{\partial y_i}{\partial q_j} + \frac{\partial V}{\partial z_i}\frac{\partial z_i}{\partial q_j} \right\} = -\frac{\partial V}{\partial q_j}$$

wobei die Kettenregel ausgenutzt wurde. Eingesetzt in die erste Form der Lagrange-Gleichungen erhält man

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial T}{\partial q_j} = -\frac{\partial V}{\partial q_j}$$

Da die potentielle Energie nicht von der Geschwindigkeit abhängt, kann man statt $\partial T/\partial \dot{q}_j$ auch $\partial (T-V)/\partial \dot{q}_j$ schreiben, und es ergibt sich:

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial (T-V)}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial (T-V)}{\partial q_j} = 0$$

oder

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_j} = 0$$

mit

$$\mathcal{L} = T - V$$

Das ist die Zweite Form der Lagrange-Gleichungen. $\mathcal{L}$ ist die sogenannte Lagrange-Funktion, eine für das System charakteristische skalare dynamische Größe, aus der man die Lagrange-Gleichungen berechnen kann.

Kapitel 9

Car-Parrinello-Gleichungen

Bei der klassichen oder Born-Oppenheimer-Moleküldynamik lassen sich die Bewegungsgleichungen für die Kerne auch im Rahmen der Lagrange-Formulierung aufstellen: Man bildet die Lagrange-Funktion

$$\mathcal{L} = T - V \quad (+\lambda \cdot \text{Zwangsbedingung})$$

und erhält die Bewegungsgleichungen dann als

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i}$$

durch Ableitung.

Die Idee bei der Car-Parrinello-Moleküldynamik ist es nun, das Konzept der klassischen Bewegungsgleichung auch auf die Molekülorbitale auszudehnen: Man betrachtet sie als zusätzliche Freiheitsgrade, und ordnet ihnen eine Geschwindigkeit und eine Trägheit zu. Als Nebenbedingung soll weiterhin die Orthonormierung gelten. Es bietet sich nun an, diese erweiterten Bewegungsgleichungen im Rahmen des Lagrange-Formalismus aufzustellen, da sich in dieser Formulierung jegliche Art von Freiheitsgraden und Zwangsbedingungen auf unproblematische Weise berücksichtigen läßt. Die "kinetische Energie" der Orbitale definiert man als

$$\frac{1}{2}\sum_i \mu_i \left\langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \right\rangle$$

Dabei ist μ_i die sogenannte fiktive Elektronenmasse, also der Trägheitsparameter für die zeitliche Änderung der Orbitale. Im Allgemeinen wählt man μ für alle Orbitale gleich. Die potentielle Energie der Elektronen ist zusammen mit der der Kerne bereits in der Kohn-Sham-Energie enthalten. Man schreibt also die

erweiterte Lagrange-Funktion

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{CP} &= T - V \\ &= \frac{1}{2}\sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \frac{1}{2}\sum_i \mu_i \left\langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \right\rangle \\ &\quad -E_{KS} + \sum_{i,j} \left(\Lambda_{ij} \left\langle \psi_i | \psi_j \right\rangle - \delta_{ij}\right)\end{aligned}$$

Die Bewegungsgleichungen erhält man dann als:

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_I} = \frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \mathbf{R}_I} \quad \text{mit} \quad \frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \mathbf{R}_I} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E_{KS}$$

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \dot{\psi}_i^*} = \frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \psi_i^*} \quad \text{mit} \quad \frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \psi_i^*} = \mu_i \ddot{\psi}_i^* - \frac{\delta}{\delta \psi_i^*}\left[E_{KS} - \sum_{i,j}\left(\Lambda_{ij}\left\langle \psi_i | \psi_j \right\rangle - \delta_{ij}\right)\right]$$

Man beachte, daß der zweite Term der zweiten Zeile auf die Kohn-Sham-Gleichungen führt. Es handelt sich bei der Car-Parrinello-Methode also um ein on-the-fly-Verfahren, bei dem die Kohn-Sham-Gleichungen und die Bewegungsgleichungen simultan gelöst werden.

Kapitel 10

CPMD in der Praxis

10.1 Vergleich mit Born-Oppenheimer-Moleküldynamik

Bei der Born-Oppenheimer-Moleküldynamik wird die Kernbewegung klassisch beschrieben. Die potentielle Energie für die jeweilige Kernkonfiguration erhält man durch Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung für diese Konfiguration:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \min \left[E_{KS}(\mathbf{R}) \right]$$

Dazu müssen nach jedem Zeitschritt die Kohn-Sham-Gleichungen selbstkonsistent gelöst werden:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff} \right] \psi_i = \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j$$

- Der Zeitschritt liegt im Bereich zwischen $1 - 2fs$.
- Es ist eine sehr gute Optimierung der Wellenfunktion erforderlich.
- Relativ zeitaufwendig, weil nach jedem Schritt eine neue Berechnung der Wellenfunktion nötig ist.
- Relativ einfach zu implementieren.

In der Car-Parrinello-Moleküldynamik wird die elektronische Energie nicht nach jedem Zeitschritt selbstkonsistent berechnet; stattdessen gehorchen die Elektronen (beziehungsweise die Orbitale) einer Art klassischen Bewegungsgleichung, genau wie die Kerne. Als fiktive Elektronenmasse wird typischerweise $\mu = 300 - 400 a.u.$ gewählt, die Orbitale in Car-Parrinello-Moleküldynamik bewegen sich also wesentlich langsamer als die "echten" Elektronen.

Eine Besonderheit beim Car-Parrinello-Verfahren ist, daß nicht die Gesamtenergie

$$E = T + V = \frac{1}{2}\sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + E_{KS}$$

erhalten bleibt, sondern stattdessen die Größe

$$E_{CP} = \underbrace{\frac{1}{2}\sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + E_{KS}}_{\text{Physikalische Gesamtenergie des Systems}} + \underbrace{\frac{1}{2}\mu \sum_i \left\langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \right\rangle}_{\text{Fiktive kinetische Energie der Orbitale, unphysikalisch}}$$

Damit also die Beschreibung eines Systems durch Car-Parrinello Moleküldynamik physikalisch sinnvoll ist, muß darauf geachtet werden, daß die unphysikalische kinetische Energie der Orbitale in guter Näherung konstant bleibt, daß also $\mu\ddot{\psi}_i$ klein ist.

10.2 Implementierung und Anwendung

Das Computerprogramm CPMD ist auf www.cpmd.org erhältlich. Die Atomrümpfe werden durch Pseudopotentiale beschrieben, die Valenzelektronen hingegen durch Dichtefungtionaltheorie mit einem Basissatz aus ebenen Wellen. Vorteil von ebenen Wellen gegenüber lokalisierten Basisfunktionen:

- Keine Pulay-Kräfte. Das sind artifizielle Kräfte, die versuchen, das Atom wieder in seine Ruhelage zu ziehen, beziehungsweise Kräfte, die aufgewendet werden müssen, um die Basisfunktionen "hinterherzuziehen". Sie entstehen, wenn bei der Berechnung der Kräfte das Hellman-Feynman-Theorem auf genäherte Wellenfunktionen angewendet wird.
- Kein Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE). Dieser Fehler entsteht bei unvollständiger Basis, wenn sich zwei Atome in kurzer Distanz befinden. Dann kann es vorkommen, daß das SCF versucht, Basisfunktionen des einen Atoms für die Beschreibung des anderen Atoms mitzuverwenden, wenn dabei die Gesamtenergie kleiner wird.

Allerdings muß eine Basis aus ebenen Wellen sehr groß gewählt werden, was z.B. insbesondere die Berechnung von Hartree-Fock-Austausch aufwendig macht. Weiterhin sind periodische Randbedingungen erforderlich. Beschreibung kleiner Moleküle durch Ebene Wellen ist relativ aufwendig, verglichen mit einer Basis aus durch kontrahierte Gaußfunktionen dargestellten STOs. Der Übergang zu kondensierten Phasen ist aber dafür wesentlich einfacher.

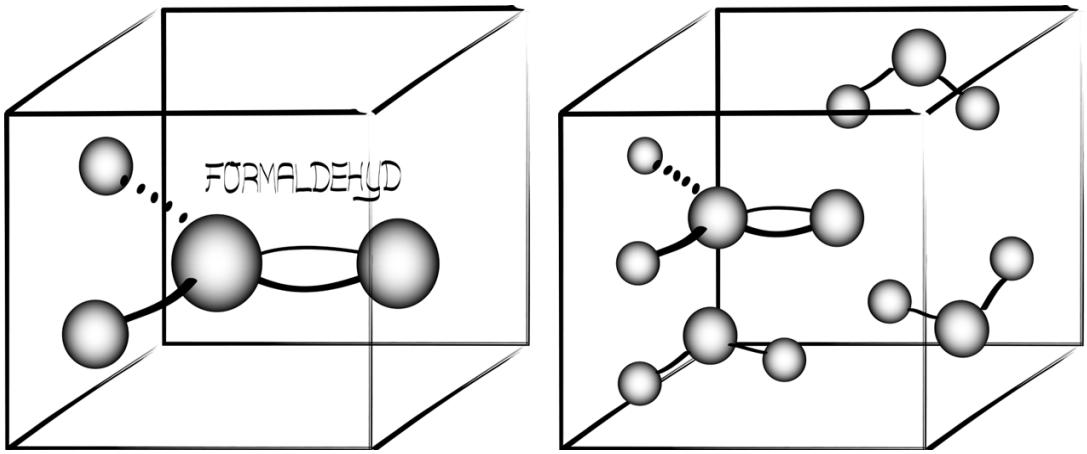


Abbildung 10.1: *Formaldehyd als isoliertes Molekül und in Lösung*

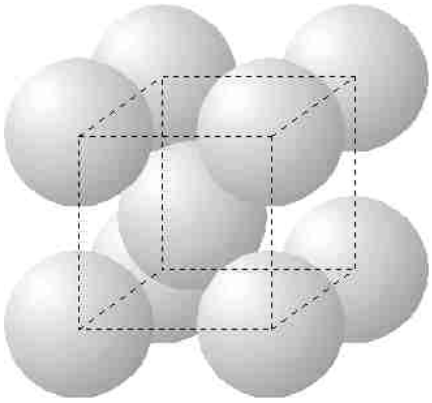


Abbildung 10.2: *Festkörper: Einheitszelle eines bcc-Kristalls*

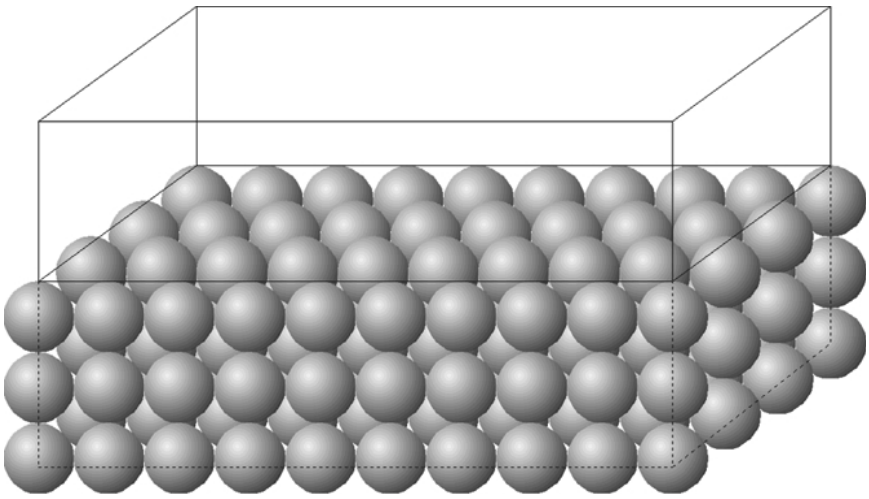


Abbildung 10.3: *Oberflächen werden duch eine Schicht ("Slab") dargestellt. Es ist darauf zu achten, daß die Schicht hinreichend dick gewählt wird, und daß auch der Abstand zwischen den Schichten groß genug ist.*

10.3 QM-MM

Bei Biomolekülen wie zum Beispiel Proteinen sind die chemischen Reaktionen meistens auf das aktive Zentrum beschränkt. Der Rest des Moleküls ist aber notwendig, um eine geeignete Umgebung zur Verfügung zu stellen, damit die Reaktion überhaupt abläuft und die gewünschten Produkte gebildet werden.

Solche Systeme könne durch sogenannte QM-MM-Verfahren beschrieben werden. Dabei handelt es sich um MD-Methoden, bei denen die für die Reaktion relevanten Teile des Moleküls quantenmechanisch, der Rest hingegen klassisch beschrieben wird.

Die Kopplung von QM- und MM-Teil kann über Brückenatome erfolgen, derern Bewegung der Zwangsbdingung unterliegt, daß sie gleichzeitig den in der QM- als auch den in der MM-Rechnung berechneten Kräften gehorcht.

Ebenfalls möglich ist eine Kopplung über Pseudopotentiale. Die Verbindungsstelle zwischen QM- und MM- Bereich wird mit verminderter Genauigkeit beschrieben. Daraus ergibt sich, daß sie in ausreichender Distanz zum Reaktionszentrum gewählt werden muß.

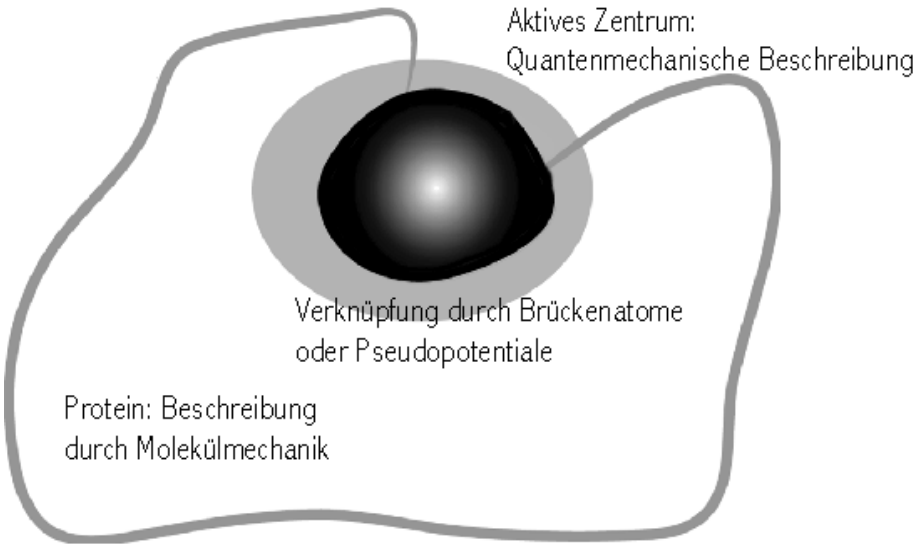


Abbildung 10.4: *Schema: QM-MM*