

Finite-Elemente-Mehrgitter- Beschreibung von Molekülen Orbitalfunktionale zur Beschreibung zweiatomiger Moleküle

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

im Fachbereich Mathematik & Naturwissenschaften
der Universität Kassel

vorgelegt von
Dipl. Phys. **Oliver Beck**
aus Stuttgart

1.Gutachter: Prof. Dr. D. Kolb
2.Gutachter: Prof. Dr. M. Garcia

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juni 2013

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.

20. Juni 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Quantenmechanische Grundlagen	8
2.1	Born-Oppenheimer-Näherung	8
2.2	Dichtefunktionaltheorie	9
2.2.1	Hohenberg-Kohn-Theorem	9
2.2.2	Kohn-Sham-Gleichungen	10
2.2.3	Typen von Dichtefunktionalen	12
2.2.4	Orbitalfunktionale	13
3	OEP-Theorie	19
3.1	OEP-Theorie allgemein	19
3.2	Exakter Austausch	23
3.3	KLI-Näherung	24
3.4	OEP selbstkonsistent	26
4	Lösung Differentialgleichungen(KS)	28
4.1	Koordinatensystem	28
4.2	Finite Element(FE) Methode	30
4.3	Mehrgitterverfahren	33

4.3.1	Lineare Gleichungssysteme	33
4.3.2	Eigenwertgleichungen	35
5	Lösung der KLI- und OEP-Gleichungen	39
5.1	Überblick	39
5.2	OEP Selbstkonsistenz	41
5.3	Diskretisierung	44
5.3.1	Poissongleichungen bei exaktem Austausch	44
5.3.2	OEP-Differentialgleichung	46
5.3.3	OEP- und KLI-Potential	48
5.4	OEP-Mehrgitterverfahren	49
5.4.1	Gleichungen	49
5.4.2	Lösungsmethode auf größtem Gitter . . .	50
5.4.3	Mehrgitter-Zyklus	51
6	Ergebnisse	56
6.1	Atome	57
6.1.1	Beryllium	57
6.1.2	Stickstoff	60
6.1.3	Neon	66
6.2	Moleküle	68
6.2.1	LiH	68
6.2.2	HF	71
7	Zusammenfassung und Ausblick	74
	Literaturverzeichnis	77
A	Mehrgitter	84
B	Erweiterte Matrix F^+	88

Kapitel 1

Einleitung

Eine der Standardmethoden zum Aufklären der Elektronenstruktur von Atomen, Molekülen und Festkörpern ist die Dichtefunktionaltheorie[1]. Ihr Vorteil ist, dass bei ihr statt einer $3N$ -dimensionalen Vielteilchenwellenfunktion nur eine 3D-Elektronendichte bzw. N 3D-Einteilchenwellenfunktionen gesucht werden. Ihr Nachteil ist, dass die Austauschkorrelationsenergie nur implizit ein Funktional der Dichte ist, also kein expliziter Funktionalausdruck dafür bekannt ist. Deshalb ist es wichtig, die Näherungen für die Austauschkorrelationsenergie zu verbessern. Hier werden zunehmend neue Ansätze entwickelt, bei denen die Austauschkorrelationsenergie nicht mehr ein direktes Funktional der Elektronendichte ist, sondern von den Einteilchenwellenfunktionen („Orbitale“) abhängt („Orbitalfunktional“)(z.B.[2, 3, 4, 5, 6]). Viele dieser neuen Ansätze verwenden dabei ein EXX („exact exchange“, „exakter Austausch“)-Dichtefunktional. Die Hybridfunktionale kombinieren EXX mit semilokalen Funktionalen,

können die störende Selbstwechselwirkung nicht vollständig eliminieren und scheinen langsam an ihre Grenzen zu stoßen[7]. Eine andere Verwendungsmöglichkeit ist EXX zur Beschreibung des Austauschs zu verwenden und ein kompatibles Korrelationsfunktional zu suchen(z.B. [8]). Wie kürzlich gezeigt wurde, kann damit auch ohne Korrelation das Problem der „fractional molecular dissociation“ gelöst werden[9].

Bei allen Orbitalfunktionalen konnte aber das Austauschkorrelationspotential lange nur durch Lösung einer Integralgleichung erhalten werden. Deshalb waren diese Funktionale praktisch nur eindimensional für Atome exakt auswertbar. Nachdem schon Krieger, Li und Iafrate[10, 11] eine gute Näherung des gesuchten Potentials eingeführt hatten, bei der sich das Potential leicht berechnen läßt, haben Kümmel und Perdew[12, 13] gezeigt, dass es reicht eine Differentialgleichung selbstkonsistent zu lösen, um das Potential exakt zu erhalten. Zur Zeit werden auch andere Methoden, die OEP-Gleichungen zu lösen, entwickelt[14] oder verbessert[15]. Letztere können aber die Genauigkeit numerischer Methoden wie Finite-Differenzen[16] nicht erreichen.

Hier wird eine Finite-Element-Mehrgitter-Methode vorgestellt, mit der obige Differentialgleichung für 2-atomige Moleküle gelöst und damit das OEP-Potential für das EXX-Funktional berechnet wird. Damit können die Kohn-Sham-Gleichungen für OEP selbstkonsistent gelöst und die OEP-Eigenschaften berechnet werden. Es wird erwartet, dass die doppelte Konvergenzordnung der Finite-Element-Methode gegenüber der Finite-Differenzen-Methode eine Reduktion der zur Erreichung gleicher Genauigkeit nötigen Variablen ermöglicht. Es werden die Eigenschaften von Atomen(Be, N und Ne) und Molekülen (LiH, HF) sowohl in OEP als auch in KLI-Näherung berechnet.

In Kapitel 2 werden die quantenmechanischen Grundlagen

beschrieben.

In Kapitel 3 wird die OEP-Theorie und die KLI-Näherung als auch der exakte Austausch beschrieben.

In Kapitel 4 wird das bisherige auf Heinemann zurückgehende Finite-Element-Programm[76] beschrieben, insbesondere das Mehrgitterverfahren erklärt.

In Kapitel 5 wird die Finite-Element Form der OEP-Gleichungen abgeleitet, das Mehrgitterverfahren zu ihrer Lösung und das Verfahren zur Selbstkonsistenz der OEP-Gleichungen beschrieben.

In Kapitel 6 werden Ergebnisse für die Atome Beryllium, Stickstoff und Neon sowie für die Moleküle LiH und HF angegeben und mit Literaturwerten verglichen.

In Kapitel 7 werden die Ergebnisse zusammengefasst und bewertet. Dazu wird ein Ausblick auf mögliche Erweiterungen gegeben.

Kapitel 2

Quantenmechanische Grundlagen

2.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Ein zweiatomiges Molekül enthält 2 Kerne und meist mehrere Elektronen, die alle quantenmechanisch beschrieben werden müssen. Der gesamte Hamiltonoperator des Systems lautet somit:

$$H = T_e + T_K + V_{ee} + V_{eK} + V_{KK} \quad (2.1)$$

Dabei sind T_e, T_K die kinetischen Energien der Elektronen bzw. der Kerne, V_{ee}, V_{eK}, V_{KK} die jeweiligen Wechselwirkungsenergien. Da die kinetische Energie antiproportional zur Masse eines Teilchens ist, ist die kinetische Energie der Kerne viel kleiner als die der Elektronen und kann deshalb in 1.Näherung vernachlässigt werden, d.h. die Kerne werden als ortsfest angenom-

men. Damit ergibt sich die Elektronenwellenfunktion $\phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e})$ als Lösung der Schrödingergleichung:

$$H_e \phi = E_e \phi \text{ mit } H_e = T_e + V_{ee} + V_{eK} \quad (2.2)$$

Dabei sind die Energie und Wellenfunktion noch indirekt von den Kernorten \vec{R}_i abhängig, d.h. implizite Funktionen davon:

$$E_e = E_e(\{\vec{R}_j\}); \phi = \phi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_j\}) \quad (2.3)$$

Die Gleichung für die Kern-Wellenfunktion $\tilde{\psi}$ ergibt sich somit näherungsweise:

$$H_K \tilde{\psi}(\{\vec{R}_j\}) = E_{ges} \tilde{\psi}(\{\vec{R}_j\}) \text{ mit } H_K = T_K + V_{KK} + E_e(\{\vec{R}_j\}) \quad (2.4)$$

Diese Näherung heisst Born-Oppenheimer-Näherung.

2.2 Dichtefunktionaltheorie

2.2.1 Hohenberg-Kohn-Theorem

Zur Beschreibung von Elektronensystemen mit N Elektronen braucht man die Vielteilchenwellenfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, die Lösung der Vielteilchenschrödingergleichung $H\Psi = E\Psi$ ist. Es gilt $H = T_e + V_{ee} + V_{eK}$; dabei sind T_e, V_{ee}, V_{eK} die Operatoren der kinetischen Energie, der Coulomb-Wechselwirkungsenergie der Elektronen bzw. zwischen Elektronen und Kernen. Diese Wellenfunktion ist i.a. nicht analytisch angebar. Eine numerische Behandlung dagegen scheitert allein schon an der großen Zahl der Variablen schon für relativ kleine Systeme: So hat z.B. die Wellenfunktion schon für 10 Elektronen 30 Variablen, also braucht man auf einem Gitter von nur 10 Punkten pro

Dimension schon 10^{30} Werte, um die Wellenfunktion auch nur vollständig anzugeben, geschweige denn zu berechnen. Deshalb stellt sich die Frage, ob man die Dimensionszahl verringern kann, indem man z.B. die Elektronendichte dafür nimmt. Hohenberg und Kohn[17] haben nun gezeigt, dass die Zuordnung einer Grundzustandsdichte n_{GZ} zu dem erzeugenden externen Potential V_{ext} , das ist in Atomen und Molekülen durch V_{eK} gegeben ist, eindeutig ist. Da aber alle Größen Funktionale von V_{ext} sind, gilt das auch für n_{GZ} . Sie definierten nun $F[n] = \int \Psi[n](T_e + V_{ee})\Psi[n]d^3\vec{r}$, womit sich das Energiefunktional $E[n] = F[n] + \int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d^3\vec{r}$ ergibt. Sie zeigten nun, dass dieses Funktional bei gegebenem V_{ext} bei konstanter Teilchenzahl für die korrekte Grundzustandsdichte ein Minimum annimmt. Später konnte gezeigt werden, dass dies auch gilt, wenn man beliebige Dichten zulässt (siehe z.B. Eschrig[1]).

2.2.2 Kohn-Sham-Gleichungen

Das Hauptproblem zur Anwendung der Dichtefunktionaltheorie bestand also darin, eine gute Näherung für die kinetische Energie zu finden. Kohn und Sham[18] schlugen nun vor, dafür die Energie nichtwechselwirkender Elektronen zu nehmen, die die gleiche Dichte haben:

$$T_{NW} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int |\nabla\varphi_i(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} \quad (2.5)$$

$$\text{mit } n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.6)$$

$$F[n] \approx T_{NW}[n] + E_H[n] \quad (2.7)$$

Die Fehler dieser Näherungen werden nun durch Einführung der Austauschkorrelationsenergie behoben. Dieser Name kommt daher, dass in den anderen Energiegrößen sowohl Austausch- als auch sonstige Korrelationseffekte (einschließlich die Korrektur in der kinetischen Energie) vernachlässigt worden sind:

$$F[n] = T_{NW}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (2.8)$$

Durch Variation bezüglich der Einzelwellenfunktionen φ_i erhält man für diese folgende Bestimmungsgleichungen (Kohn-Sham (KS)-Gleichungen) (alles in atomaren Einheiten):

$$-\frac{1}{2}\Delta\varphi_i + V_{KS}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i \quad (2.9)$$

$$\text{mit } V_{KS} = V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (2.10)$$

$$\text{mit } V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (2.11)$$

$$\text{und } V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.12)$$

V_{KS} heißt Kohn-Sham-Potential. Hier ist v_H das klassische Hartreepotential. Lässt man E_{xc} und damit V_{xc} weg, so reduzieren sich die KS-Gleichungen zu den bekannten Hartree-Gleichungen[19]. Damit wird die möglichst genaue Angabe der Austauschkorrelationsenergie E_{xc} zum wesentlichen Problem der Dichtefunktionaltheorie. Da in den KS-Gleichungen die Potentiale V_H und V_{xc} von der Dichte abhängig sind, müssen sie zusammen mit Gleichung 2.6 selbstkonsistent gelöst werden. Wir starten mit einem Potential, das an das „Variable Screening Potential“ [20] angelehnt ist, für V_{KS} und berechnen nach Gl. 2.9 die Wellenfunktionen φ_i und daraus die Dichte n . Aus ihr berechnen wir V_H und V_{xc} und damit V_{KS} . Damit kann man wieder eine neue

Wellenfunktion berechnen. Es ist aus Konvergenzgründen allerdings besser, ein aus altem und neuem Potential "gemixtes" Potential zu verwenden:

$$V_{KS,mix} = p_{mix} \cdot V_{KS,neu} + (1 - p_{mix}) \cdot V_{KS,alt} \quad (2.13)$$

Das Hartree-Potential läßt sich als Lösung einer Poisson-Gleichung bestimmen:

$$\Delta V_H = -4\pi n(\vec{r}) \quad (2.14)$$

Dabei wird ein Teil der Dichte gemäß folgender Formel

$$n(\vec{r}) = Z_1 \cdot \exp(-\alpha r_1) + Z_2 \cdot \exp(-\alpha r_2) \quad (2.15)$$

$$\text{mit } \alpha = 2 \frac{\sum_{l=1}^{N_L} \sqrt{2|\epsilon_l|}}{N_e} \text{ und } Z_{1,2} = \frac{1}{2} \left(\mp \frac{2p}{R} + N_e \right) \quad (2.16)$$

abgespalten und das zugehörige Potential analytisch exakt berechnet. Dabei ist p der Dipol, r_i der Abstand zum Kern i , ϵ_l das l -te KS-Energieniveau, N_L Anzahl der Niveaus und N_e die Anzahl der Elektronen.

2.2.3 Typen von Dichtefunktionalen

Die einfachste Näherung ist, die lokale Austauschkorrelationsenergie pro Elektron ϵ_{xc} als direkte Funktion der Dichte $n(\vec{r})$ anzusetzen:

$$\epsilon_{xc}(\vec{r}) = \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) \quad (2.17)$$

Für die gesamte Austauschkorrelationsenergie ergibt sich daraus:

$$E_{xc} = \int \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) n(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (2.18)$$

Dies nennt man die Lokale-Dichte-Näherung(local density approximation, LDA). Zur Bestimmung der Funktion $\epsilon_{xc}(n)$ benutzt man das homogene Elektronengas: Für dieses ist die Austauschenergie bekannt (siehe [21],S.42): $\epsilon_x = Cn^{\frac{1}{3}}$. Die Korrelationsenergie ϵ_c kann für beliebige Dichten numerisch bestimmt werden(z.B. Ceperley und Alder[22]). An diese Werte wird dann eine Parameterformel angepaßt, z.B. BHE[23] oder VWN[24]. Das Potential ergibt sich nach Gleichung 2.12:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) + \epsilon'_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r}) \quad (2.19)$$

Man kann aber auch noch die Ableitung der Dichte (genauer: den Betrag ihres Gradienten) hinzunehmen. Dann kommt man auf die GGAs(generalized gradient approximation, verallgemeinerte Gradientennäherung)[26, 27, 28, 29]:

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_{xc}(n, g) \text{ mit } g = \frac{|\nabla n|}{n^{\frac{4}{3}}} \quad (2.20)$$

Für das Potential ergibt sich:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \epsilon_{xc} + n \cdot \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n} - \frac{4}{3} \cdot g \cdot \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial g} - \nabla \left(\frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial g} \cdot \frac{1}{n^{\frac{1}{3}}} \cdot \frac{\nabla n}{|\nabla n|} \right) \quad (2.21)$$

2.2.4 Orbitalfunktionale

Der neueste Typ von Dichtefunktionalen sind die Funktionale, bei denen die Austauschkorrelationsenergie E_{xc} von den KS-Orbitalen abhängt und damit nur noch implizit von der Dichte. Bei der Diskussion ihrer Motivation und der durch sie erreichten Verbesserungen orientiere ich mich an dem Übersichtsartikel von Kümmel und Kronik[52]. Die oben beschriebenen direkten Dichtefunktionale, die semilokalen Charakter haben, verdanken

ihre Fehler zum Teil prinzipiellen Fehlern. Wichtig darunter sind die Selbstwechselwirkung und die Ableitungsdiskontinuität. Die erste rührt daher, dass das Hartree-Potential sich aus den Coulombpotentialen aller Elektronen zusammensetzt. Somit wechselwirkt ein Elektron auch mit sich selbst, was unphysikalisch ist. Dies würde durch das exakte E_{xc} korrigiert, was das HF-Potential auch durchführt. Direkte Dichtefunktionale sind dazu aber prinzipiell unfähig. Dies führt im 1-Elektron-Fall zu einem fiktiven Potential. In der Praxis führt das zu einer zu hohen Energie für lokalisierte Zustände, was sich auch qualitativ bemerkbar macht, wenn die Wechselwirkung zwischen lokalisierten und delokalisierten Zuständen wichtig wird[52]. Ebenso wird auch das langreichweitige Verhalten des Potentials falsch wiedergegeben, das dann zu schnell (oft exponentiell) abfällt. Dies macht sich bei kleinen Anionen bemerkbar, die damit fälschlich als instabil beschrieben werden.

Der zweite prinzipielle Fehler ist die Ableitungsdiskontinuität der Austauschkorrelationsenergie bezüglich der Teilchenzahl, die nötig ist, damit bei separierten Atomen sich jeweils eine Ganzzahl von Elektronen auf jedem Atom befinden. Bei Molekülen erhielt man für ihre Größe einen Wert von mehreren eV[70, 71]. Diese existiert bei den kontinuierlichen Funktionalen der LDA und GGA nicht. Dies kann zu falschem Dissoziationsverhalten führen. So dissoziiert LiH zu $\text{Li}^{+0,25}$ und $\text{H}^{-0,25}$ anstatt in die Atome[72].

Vor kurzem haben Makmal et al.[9] gezeigt, dass bei Verwendung des exakten Austauschs LiF korrekt in die Atome dissoziiert, und zwar, indem das Austauschpotential auf einem Atom im fast-dissoziierten Zustand um einen festen Betrag verschoben wird.

Generell ergibt sich damit ein zu geringes Hindernis für einen

teilweisen Ladungstransfer bei schwach überlappenden Unter-einheiten[52]. Dies bewirkt eine schlechte Beschreibung von langreichweitigem Ladungstransfer[57]. Außerdem wird das höchste besetzte KS Orbital, das im exakten Fall das Negative des Ionisationspotentials angibt[32], um etwa die Hälfte der Ableitungsdiskontinuität falsch.

Ein Typ der neueren Näherungen, die auch die Einteilchenorbitale $\varphi_{i\sigma}$ einbeziehen, sind die Meta-GGA(MGGA) Funktionale, die auch die lokale kinetische Energiedichte $\tau = \sum_{i=1}^N |\nabla\varphi_i|^2$ verwenden[2, 3, 6]:

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_{xc}(n, g, \tau) \quad (2.22)$$

Mit diesen Funktionalen ist es möglich die Selbstkorrelationsfehler zu eliminieren: Man kann Funktionale konstruieren, deren Korrelationsenergie für 1-Elektron-Dichten verschwindet. Dies kann erreicht werden, indem man den Quotienten $\frac{\tau^W}{\tau}$ verwendet. Dabei ist τ^W die Weizsäckersche kinetische Energiedichte $\tau^W = \frac{\hbar^2}{8m} \cdot \frac{|\nabla n|^2}{n}$. Dieser Quotient ist 1 in jedem Bereich, in dem sich nur 1 Elektron befindet, sonst zwischen 0 und 1. Der vom Hartree-Ausdruck stammende Selbstwechselwirkungsfehler kann damit aber nicht eliminiert werden, was durch ein geschickt gewähltes Austauschfunktional zu geschehen hat. Im allgemeinen liefern MGGA-Funktionale hinsichtlich Selbstwechselwirkung und Ableitungsdiskontinuität qualitativ mit den semilokalen Funktionalen übereinstimmende Ergebnisse[52].

Eine andere Möglichkeit, die Orbitale zu verwenden, ist die Verwendung des „exakten Austauschs“ (exact exchange), der mit

dem Hartree-Fock-Austauschterm übereinstimmt:

$$E_x^{EXX} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i,j=1}^{N_\sigma} \int \int \frac{\varphi_{i\sigma}^*(\vec{r})\varphi_{j\sigma}^*(\vec{r}')\varphi_{i\sigma}(\vec{r})\varphi_{j\sigma}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' \quad (2.23)$$

Dieser eliminiert die Selbstwechselwirkung exakt und wird in zwei Varianten, in Hybridfunktionalen[4, 5, 6] und als exakter Austausch mit kompatibler Korrelation eingesetzt. Die ersteren sind durch das Theorem der adiabatischen Verbindung motiviert:

$$E_{xc}[n] = \int_0^1 E_{xc,\lambda}[n]d\lambda \quad (2.24)$$

Dabei ist λ der Kopplungsparameter der Elektron-Elektron-- Wechselwirkung. $\lambda = 1$ entspricht dann dem physikalischen System, $\lambda = 0$ dem nichtwechselwirkenden KS-System. Dabei enthält $E_{xc,\lambda}[n]$ anders als $E_{xc}[n]$ keine Anteile der kinetischen Energie, sondern nur von der Elektronenabstoßung herrührende Beiträge. $E_{xc,0}$ ist dabei mit E_{xc}^{EXX} identisch. Daraus ergibt sich ein Ansatz für die Kombination von exaktem Austausch mit Näherungsfunktionalen $E_{x,c}^{N\ddot{a}h}$:

$$E_{xc}^{hyb} = b \cdot E_x^{EXX} + (1 - b) \cdot E_x^{N\ddot{a}h} + E_c^{N\ddot{a}h} \quad (2.25)$$

Becke[30] bestimmte Parameter b durch Anpassen an den G2 Satz von Molekülen und erhielt damit einen mittleren Fehler der Bindungsenergien von etwa 0,1 eV. Für das PBE-Hybrid ließ sich mit dem theoretisch vorgeschlagenen Wert b=0,25[31] der mittlere Fehler von 0,94 eV für das PBE GGA auf 0,20 eV senken[34]. Mit Ansätzen mit 3 Parametern B3PW91 und B3LYP konnte dies für den G2 Anpassungssatz auf 0,05 eV gesenkt werden, was für einen größeren Datensatz nicht wieder

erreicht wurde. Kümmel und Kronik[52] faßten die Ergebnisse so zusammen, die Bedeutung der Hybridfunktionale liege darin, dass sie zumindest für Moleküle mit Atomen aus der ersten oder zweiten Periode und oft auch für andere Systeme eine Genauigkeit größer als LSDA und GGA zeigen für ein breites Spektrum an Eigenschaften, für die sie nicht angepaßt worden sind. Bei Metallen dagegen waren sie oft schlechter als die GGAs[35, 36]. Sie haben wegen der nur teilweisen Berücksichtigung des exakten Austauschs aber die grundsätzlichen Schwächen der semilokalen Funktionale, die Selbstwechselwirkung und die fehlende Ableitungsdiskontinuität, teilweise beibehalten. So gibt es weiterhin ein falsches Maximum der H_2^+ -Dissoziationskurve[37] und generell bei der Beschreibung von Übergangsbarrieren(z.B.[38]). Dagegen werden lokalisierte Zustände oft gut beschrieben[39, 40].

Die zweite Variante der Verwendung des exakten Austauschs ist, für den Austauschterm den exakten Austausch zu nehmen. Dazu muß allerdings das Korrelationsfunktional so gewählt werden, dass die langreichweitigen Komponenten des Austauschlochs vom Korrelationsloch größtenteils eliminiert werden, was zum Beispiel bei LSDA und dem orbitalabhängigen Colle-Salvetti(CS)-Funktional nicht der Fall ist[33]. Ein Ansatz, dies zu erreichen, sind die „Hyper-generalized-gradient approximation(HGGA)“-Funktionale, bei denen die statische Korrelation durch Kombination von exaktem Austausch und semilokalen Funktionalen beschrieben wird. Das 'local hybrid'-Funktional setzt die Austauschkorrelationsenergie pro Elektron mit einer geeignet zu wählenden Funktion f entsprechend an:

$$e_{xc}^{lochyb} = e_x^{EXX} + f(e_x^{sloc} - e_x^{EXX}) + e_c^{sloc} \quad (2.26)$$

Dabei sind e_x^{sloc} und e_c^{sloc} die Austausch- bzw. die Korrelati-

onsenergie pro Elektron für ein gewähltes semilokales Funktional. Der erste Term soll den Austausch, der zweite die statische, der dritte die die dynamische Korrelation wiedergeben. Die Version von Jaramillo[41] konnte zwar die Dissoziation von H_2^+ qualitativ richtig wiedergeben, ergab aber schlechtere Bindungsenergien als GGA. Eine andere Version von Arbuznikov und Kaupp[42] setzte f als Funktion von g so an, dass die exakten Grenzfälle der homogenen bzw. der verschwindenden Dichte richtig beschrieben werden. Damit können thermochemische Werte so gut beschrieben werden wie bei B3LYP. Mori-Sanchez et al.[43] und Becke[44, 45] schlugen Funktionale mit angepaßten Parametern vor. Diese beschrieben sowohl Bindungsenergien als auch Reaktionsbarrieren genau, was typischerweise im Rahmen der DFT sich gegenseitig ausschließt. Eine weitere Vorgehensweise ist die der Störungstheorie. Dabei werden auch die unbesetzten KS-Orbitale benützt, was den Rechenaufwand erheblich erhöht. Generell ergeben sich damit genaue Ergebnisse für kleine Systeme. Beispiele sind Görling-Levy[46, 47, 48], Grabowski[49, 50] und Grimme[51].

Kapitel 3

OEP-Theorie

3.1 OEP-Theorie allgemein

Die in 2.2.4 beschriebenen Orbitalfunktionale für die Austauschkorrelationsenergie kann man im Prinzip auf zwei verschiedene Weisen einsetzen. Zum einen, indem man das sich ergebende Funktional für die Gesamtenergie durch Variation der Orbitale minimiert. Dies führt dazu, dass man für jedes Elektron ein verschiedenes Potential erhält, zum anderen, indem man bezüglich der Spindichte minimiert und somit das KS-Potential für alle Elektronen mit demselben Spin erhält. Das bekannteste Beispiel für diese beiden Ansätze sind die Hartree-Fock(HF)-Theorie und die entsprechende EXX-OEP-Methode. Bei diesen beiden Methoden sind Stärken und Schwächen bekannt: Bei EXX-OEP ergibt sich anders als bei Hartree-Fock nicht das Minimum der Gesamtenergie, da die Orbitale alle als Lösung zu demselben Potential V_{KS} bestimmt werden. Der Unterschied ist

aber im allgemeinen klein[60, 61, 62]. Sie hat aber auch deutliche Vorteile. Vor allem ergibt die OEP-Methode auch brauchbare Werte für elektronische Übergänge, da auch die Eigenwerte unbesetzter elektronischer Niveaus gut beschrieben werden. Das liegt daran, dass das EXX-OEP Potential das richtige asymptotische Verhalten für $r \rightarrow \infty$ zeigt: $V_{xc}^{EXX} \rightarrow -\frac{1}{r}$, woraus sich eine Rydbergserie von Niveaus ergibt. Das HF-Potential dagegen fällt für unbesetzte Orbitale exponentiell ab und kann somit nur wenige Niveaus im ungebundenen Bereich haben[53]. Durch das Verwenden des lokalen OEP-Potentials bei Orbitalfunktionalen wie MGGA und Hybride wurden auch andere Eigenschaften wie NMR Abschirmkonstanten[63, 64, 65, 67], chemische Verschiebungen[67] und g Rotationstensor[66] verbessert. Dagegen waren bei der Beschreibung von d-Elektronen in Festkörpern die orbitalspezifischen Ergebnisse besser[68], was auf Lokalisierungseffekte hinweist. Anders als manchmal vermutet (z.B. [69]) konnte auch langreichweitiger Ladungstransfer mit OEP korrekt beschrieben werden[57]. Für EXX-OEP erhielt Görling[62] nicht nur für die Eigenwerte der obersten besetzten Niveaus nahe bei HF liegende Werte, sondern auch für die unbesetzten Niveaus Eigenwerte, die nahe bei den negativen experimentellen Ionisationsenergien liegen. Für He haben Muller und Desjarlais[82] mit EXX-OEP die Anregungsenergien für die 2s-, 2p-, 3s-, 3p-, 3d- und 4s-Niveaus berechnet und mit Quanten-Monte-Carlo-Ergebnissen verglichen. Dabei ergeben sich die Differenzen der Anregungsenergien als sehr gut, lediglich der absolute Fehler beträgt etwa $15 \frac{kcal}{mol}$. Dagegen haben HF und andere Dichtefunktionale einen deutlich größeren absoluten Fehler und eine um mindestens den Faktor 3 zu kleine Differenz zwischen den verschiedenen Anregungsenergien.

Das zum Lösen der KS-Gleichungen notwendige Austausch-

korrelationspotential V_{xc} erhält man gemäß Gl.2.12 durch Funktionalableitung der Austauschkorrelationsenergie nach der Dichte. Dies ist für diejenigen Dichtefunktionale, in denen KS-Orbitale vorkommen(“Orbitalfunktionale”), nicht direkt möglich. Man kann allerdings zeigen, dass im Fall von Orbitalfunktionalen das KS-Potential V_{KS} dasjenige Potential ist, das das vorgegebene Energiefunktional minimiert, wenn die aus den KS-Gleichungen resultierenden Orbitale eingesetzt werden(z. B.[54]). Dies kann man durchführen, indem man für V_{xc}^{OEP} einen Ansatz macht und die Gesamtenergie diesbezüglich minimiert(z.B.[15]). Dies wird mit zunehmender Anzahl von Parametern aber oft instabil. Eine andere Möglichkeit, die in dieser Arbeit verfolgt wird, ist, die Orbitale abhängig von dem KS-Potential und dieses von der Dichte zu betrachten $\varphi_i = \varphi_i(V_S(n(\vec{r})))$ und dann nach der Kettenregel zu variieren. Durch Inversion von $\tilde{\chi}_{S\alpha,\beta}^{-1}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\delta V_{S\beta}(\vec{r}')}{\delta n_\alpha(\vec{r})}$ und Auswertung der Ableitung nach V_S mittels Störungstheorie erhält man die OEP Integralgleichung(siehe[53],S. 8):

$$\sum_{i=1}^{N_\sigma} \int d^3\vec{r}' \varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}') (V_{xc\sigma}^{OEP}(\vec{r}') - u_{xc i\sigma}(\vec{r}')) G_{Si\sigma}(\vec{r}, \vec{r}') \varphi_{i\sigma}(\vec{r}') + c.c. = 0 \quad (3.1)$$

$$\text{mit } u_{xc i\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{\varphi_{i\sigma}^*(\vec{r})} \frac{\delta E_{xc}^{OEP}[\{\varphi_{j\tau}\}]}{\delta \varphi_{i\sigma}(\vec{r})} \quad (3.2)$$

$$\text{und } G_{Si\sigma}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{k=1, k \neq i}^{\infty} \frac{\varphi_{k\sigma}(\vec{r}) \varphi_{k\sigma}(\vec{r}')}{\epsilon_{i\sigma} - \epsilon_{k\sigma}} \quad (3.3)$$

Dabei ist $u_{xc i\sigma}$ das effektive Potential zum Orbital $\varphi_{i\sigma}$ (d.h. für das „exakter Austausch“-Funktional gleich dem Hartree-Fock-Potential für dieses Orbital) und $G_{Si\sigma}$ die auf einem zu $\varphi_{i\sigma}$ orthogonalen Unterraum projizierte Greensche Funktion zu den

KS-Gleichungen. Nach einer Idee von Krieger et al.[10, 11] wird nun die neue Größe $\Psi_{i\sigma}$ eingeführt:

$$\Psi_{i\sigma}^*(\vec{r}) = \int \varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}') (V_{xc\sigma}^{OEP}(\vec{r}') - u_{xci\sigma}(\vec{r}')) G_{Si\sigma}(\vec{r}, \vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (3.4)$$

Diese Größe ist die Korrektur 1. Ordnung der jeweiligen Wellenfunktion hervorgerufen vom Störpotential $\delta V_{i\sigma} = V_{xc\sigma}^{OEP} - u_{xci\sigma}$. Sie wird deshalb im Folgenden Orbitalkorrektur genannt. Dadurch wird die OEP-Gleichung zu:

$$\sum_{i=1}^{N_\sigma} \Psi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \varphi_{i\sigma}(\vec{r}) + c.c. = 0 \quad (3.5)$$

Durch Anwenden von $\hat{h}_{S\sigma}(\vec{r}) - \epsilon_{i\sigma}$ auf Gl.3.4 erhält man für jedes $\Psi_{i\sigma}$ eine Differentialgleichung:

$$(\hat{h}_{S\sigma}(\vec{r}) - \epsilon_{i\sigma}) \Psi_{i\sigma}^*(\vec{r}) = - (V_{xc\sigma}^{OEP}(\vec{r}) - u_{xci\sigma}(\vec{r}) - (\bar{V}_{xci\sigma}^{OEP} - \bar{u}_{xci\sigma})) \varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \quad (3.6)$$

$$\text{mit } \bar{V}_{xci\sigma}^{OEP} = \int \varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}') V_{xc\sigma}^{OEP}(\vec{r}') \varphi_{i\sigma}(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (3.7)$$

$$\text{mit } \bar{u}_{xci\sigma} = \int \varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}') u_{xci\sigma}(\vec{r}') \varphi_{i\sigma}(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (3.8)$$

Außerdem ergibt sich:

$$\int \Psi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \varphi_{i\sigma}(\vec{r}) d^3\vec{r} = 0 \quad (3.9)$$

Die Gleichungen 3.6–3.9 sowie die Bedingung, dass $\Psi_{i\sigma}$ für $r \rightarrow \infty$ gegen 0 geht, sichern die Eindeutigkeit von $\Psi_{i\sigma}$ [53].

Durch weiteres Umformen kann man einen expliziten Ausdruck für das Austauschkorrelationspotential gewinnen: Dazu

wird Gleichung 3.6 nach $V_S \Psi_{i\sigma}^*$ aufgelöst und in die reduzierte OEP-Gleichung 3.5 eingesetzt:

$$0 = \sum_{i=1}^{N_\sigma} \left[(V_{xc\sigma}^{OEP}(\vec{r}) - u_{xci\sigma}(\vec{r}) - (\bar{V}_{xci\sigma}^{OEP} - \bar{u}_{xci\sigma})) \varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}) - \left(\frac{\nabla^2}{2} + \epsilon_{i\sigma} \right) \Psi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \right] \varphi_{i\sigma}(\vec{r}) + c.c. \quad (3.10)$$

Durch Auflösen nach $V_{xc\sigma}^{OEP}$ und Anwenden von KS-Gleichung 2.9 und OEP-Gleichung 3.5 auf den $\Psi_{i\sigma}$ -Term erhält man folgende selbstkonsistente Gleichung für $V_{xc\sigma}^{OEP}$:

$$V_{xc\sigma}^{OEP}(\vec{r}) = \frac{1}{2n_\sigma(\vec{r})} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \left[|\varphi_{i\sigma}(\vec{r})|^2 (u_{xci\sigma}(\vec{r}) + \bar{V}_{xci\sigma}^{OEP} - \bar{u}_{xci\sigma}) - \nabla(\Psi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \nabla \varphi_{i\sigma}(\vec{r})) \right] + c.c. \quad (3.11)$$

Gleichungen 3.6–3.9 und 3.11 ergeben ein selbstkonsistentes System von Gleichungen, um aus $\{\varphi_i\}$ das Austauschkorrelationspotential $V_{xc\sigma}^{OEP}$ zu berechnen.

3.2 Exakter Austausch

Für den exakten Austausch ist die Austauschenergie gegeben durch:

$$E_x^{EXX}[\{\varphi_{j\tau}\}] = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{j,k} \int \int \frac{\varphi_{j\sigma}^*(\vec{r}') \varphi_{k\sigma}^*(\vec{r}') \varphi_{j\sigma}(\vec{r}) \varphi_{k\sigma}(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad (3.12)$$

Wir bilden entsprechend Gl. 3.2 die Funktionalableitung:

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta \varphi_{i\sigma}(\vec{r})} = \sum_{j=1}^{N_\sigma} V_{x,ij}^*(\vec{r}) \varphi_{j\sigma}(\vec{r}) \quad (3.13)$$

Dabei ist:

$$V_{x,ij\sigma}(\vec{r}) = \int \frac{\varphi_{i\sigma}(\vec{r}') \varphi_{j\sigma}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \quad (3.14)$$

Damit gilt:

$$u_{xc i\sigma}(\vec{r}) \varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_\sigma} V_{x,ij}^*(\vec{r}) \varphi_{j\sigma}(\vec{r}) \quad (3.15)$$

Wenn wir nun als "Austauschdichte" $n_{ij\sigma}(\vec{r}) = \varphi_{i\sigma}(\vec{r}) \varphi_{j\sigma}(\vec{r})$ definieren, ergibt sich ein zur Bestimmungsgleichung für das Hartreepotential 2.11 analoger Ausdruck. Entsprechend ergibt sich V_x als Lösung einer Poissongleichung:

$$\Delta V_{x,ij\sigma}(\vec{r}) = -4\pi n_{ij\sigma}(\vec{r}) \quad (3.16)$$

3.3 KLI-Näherung

Krieger et al.[10, 11] haben eine Näherung vorgeschlagen, die man aus 3.11 erhält, wenn $\Psi_{i\sigma} = 0$ gesetzt wird. Dabei wird das exakte OEP-Potential aber in einer mean-field Weise berücksichtigt(siehe [53],S.11/12).

$$V_{xc\sigma}^{KLI}(\vec{r}) = \frac{1}{2n_\sigma(\vec{r})} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\varphi_{i\sigma}(\vec{r})|^2 (u_{xc i\sigma}(\vec{r}) + (\bar{V}_{xc i\sigma}^{KLI} - \bar{u}_{xc i\sigma})) + c.c. \quad (3.17)$$

Da das Austauschpotential für $r \rightarrow \infty$ verschwinden muß, muß für das oberste Orbital gelten:

$$\bar{V}_{xcN_\sigma\sigma}^{KLI} = \bar{u}_{xcN_\sigma\sigma} \quad (3.18)$$

Durch Multiplizieren von Gl.3.17 mit $|\varphi_{j\sigma}(\vec{r})|^2$ und Integrieren über \vec{r} bekommt man Gleichungen, aus denen man $\Delta_{i\sigma}^{KLI} = \bar{V}_{xc i\sigma}^{KLI} - \frac{1}{2}(\bar{u}_{xc i\sigma} + \bar{u}_{xc i\sigma}^*)$ und damit die $\bar{V}_{xc i\sigma}^{KLI}$ selbstkonsistent berechnen kann:

$$\sum_{i=1}^{N_\sigma-1} (\delta_{ji} - M_{ji\sigma}) \Delta_{i\sigma}^{KLI} = \left(\bar{V}_{xcj\sigma}^S - \frac{1}{2}(\bar{u}_{xcj\sigma} + \bar{u}_{xcj\sigma}^*) \right) \quad (3.19)$$

$$\text{mit } \bar{V}_{xcj\sigma}^S = \int d^3\vec{r} \frac{|\varphi_{j\sigma}(\vec{r})|^2}{n_\sigma(\vec{r})} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\varphi_{i\sigma}(\vec{r})|^2 \frac{1}{2}(u_{xc i\sigma} + u_{xc i\sigma}^*) \quad (3.20)$$

$$\text{und } M_{ji\sigma} = \int d^3\vec{r} \frac{|\varphi_{j\sigma}(\vec{r})|^2 |\varphi_{i\sigma}(\vec{r})|^2}{n_\sigma(\vec{r})} \quad (3.21)$$

Durch Einsetzen von $\bar{V}_{xc i\sigma}^{KLI}$ in 3.17 ergibt sich das KLI-Potential.

Da bei der KLI-Näherung nur das Potential genähert wird, das Austauschkorrelationsfunktional aber gleich ist wie bei OEP, wird dadurch die Selbstwechselwirkung in demselben Maße eliminiert wie bei der vollen OEP-Rechnung. Außerdem hat auch die KLI-Näherung eine Ableitungsdiskontinuität, deren Wert allerdings nicht mit der vollen OEP-Rechnung übereinstimmt[52]. Die bisherigen Rechnungen zeigen, dass die KLI-Näherung für die Gesamtenergie gut, für die Orbitalenergien etwas weniger gut mit dem selbstkonsistenten Wert übereinstimmt. Aber es gibt auch Eigenschaften, bei denen die Unterschiede erheblich sein können. Dies ist der Fall bei der Berechnung von Antwortfunktionen[52] wie den oben erwähnten (Hyper-)Polarisierbar-

keiten[57, 58] und der NMR Abschirmung[59]. (Hyper-)Polarisierbarkeiten werden durch EXX-KLI zwar gegenüber den sehr schlechten LDA Werten verbessert[55, 56], bleiben aber noch deutlich schlechter als EXX-OEP. Eine weitere Eigenschaft bei der KLI von OEP stark abweichen kann sind Magnetisierungsdichten: Für ein Stickstoff Atom ergibt sich am Kernort ein KLI-Wert mit falschem Vorzeichen, betragsmäßig ist er aber größer als der entsprechende OEP-Wert, der nahe beim HF-Wert liegt. Für ein Kupfer Atom hat KLI für einen weiten Abstandsbereich eine doppelt so große Abweichung von OEP wie LDA.

3.4 OEP selbstkonsistent

Eine Methode das selbstkonsistente System(3.6– 3.9, 3.11) zu lösen, haben Kümmel und Perdew[12, 13] vorgeschlagen .

- Man löst die Kohn-Sham-Gleichungen selbstkonsistent mit dem durch Gleichungen 3.17–3.19 definierten KLI-Potential
- Mit den so erhaltenen Größen $\hat{h}_{s\sigma}, \epsilon_{i\sigma}, \varphi_{i\sigma}, u_{xc i\sigma}$ sowie dem Potential V_{xc}^{KLI} statt V_{xc}^{OEP} wird $\Psi_{i\sigma}$ entsprechend Gleichungen 3.6–3.9 bestimmt. Da das KLI-Potential V_{xc}^{KLI} eine in der Regel gute Näherung des OEP-Potentials V_{xc}^{OEP} ist, hat man damit meist einen guten Startwert von $\Psi_{i\sigma}$.
- Diese Orbitalkorrektur in 3.11 eingesetzt ergibt eine verbesserte Näherung von V_{xc}^{OEP} . Das KLI-Potential entspricht ja der Annahme $\Psi_{i\sigma}=0$.

Man starte mit einer selbstkonsistenten KLI-Lösung. Danach berechne man $\Psi_{i\sigma}$ mit V_{KLI} statt mit V_{OEP} der Gleichungen Gl.

3.6 und 3.9. Dies stellt dann eine Näherung für das selbstkonsistente $\Psi_{i\sigma}$ dar. Mittels Gl. 3.11 erhält man dann eine verbesserte Näherung (bei KLI war $\Psi_{i\sigma} = 0$ gesetzt!).

Für den Mittelwert-Term $\Delta_{i\sigma} = \bar{V}_{xc i\sigma} - \frac{1}{2}(\bar{u}_{xc i\sigma} + \bar{u}_{xc i\sigma}^*)$ läßt sich wie bei KLI ein Gleichungssystem angeben:

$$\bar{V}_{xc j\sigma}^{OEP} = \sum_{i=1}^{N_\sigma-1} M_{ji\sigma} \Delta_{i\sigma} + \bar{V}_{xc j\sigma}^S + \bar{V}_{xc j\sigma}^{OK} \quad (3.22)$$

Wie bei KLI gilt auch jetzt:

$$\Delta_{N_\sigma\sigma} = 0 \quad (3.23)$$

Dabei sind alle Ausdrücke gleich wie bei KLI mit Ausnahme des Orbitalkorrekturterms:

$$\bar{V}_{xc j\sigma}^{OK} = - \int \frac{|\varphi_{j\sigma}|^2}{n_\sigma} \frac{1}{2} (\nabla[\Psi_{i\sigma}^* \nabla \varphi_{i\sigma}] + \nabla[\Psi_{i\sigma} \nabla \varphi_{i\sigma}^*]) dV \quad (3.24)$$

Durch Einsetzen von $\Delta_{i\sigma}$ für $\bar{V}_{xc j\sigma}^{OEP}$ ergibt sich ein lösbares Gleichungssystem für die Mittelwert-Terme $\Delta_{i\sigma}$:

$$\sum_{i=1}^{N_\sigma-1} (\delta_{ij} - M_{ji\sigma}) \Delta_{i\sigma} = \bar{V}_{xc j\sigma}^S + \bar{V}_{xc j\sigma}^{OK} - \frac{1}{2}(\bar{u}_{xc i\sigma} + \bar{u}_{xc i\sigma}^*) \quad (3.25)$$

Mit diesen läßt sich $\bar{V}_{xc j\sigma}^{OEP}$ in Gl. 3.11 durch Einsetzen berechnen.

Kapitel 4

Lösung der Differentialgleichungen im Kohn-Sham-Verfahren

4.1 Koordinatensystem

Bei zweiatomigen Molekülen macht man wegen der Zylindersymmetrie folgenden Ansatz:

$$\varphi_{i\sigma}(\vec{r}) = \phi_{i\sigma}(x_1, x_2) \cdot \exp(im_{i\sigma}\varphi) \quad (4.1)$$

Das Problem bei numerischen Rechnungen von Atomen und Molekülen stellt die Singularität des Coulombpotentials der Kerne dar. Diese kann nun durch eine geeignete Wahl der restlichen zwei Koordinaten gehoben werden. Dazu eignen sich die

elliptisch-hyperbolischen Koordinaten:

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R} \quad \xi \in [1, \xi_{max}] \quad (4.2)$$

$$\eta = \frac{r_1 - r_2}{R} \quad \eta \in [-1, 1] \quad (4.3)$$

Dabei ist r_i der Abstand zum Kern i , R der Abstand der Kerne. Der Name dieser Koordinaten kommt daher, dass die ξ =const.-Linien Ellipsen, die η =const.-Linien Hyperbeln sind. ξ ist dabei die radialartige, η die winkelartige Koordinate. ξ_{max} legt den ellipsenförmigen Bereich fest, auf dem die physikalischen Größen definiert sind. Da die Werte nahe an den Kernen wichtiger sind, verwenden wir die sphärisch-prolaten Koordinaten, die die Punktdichte an den Kernen erhöhen:

$$\xi = \cosh s \quad s \in [0, s_{max}] \quad (4.4)$$

$$\eta = \cos t \quad t \in \left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right] \quad (4.5)$$

Die metrischen Koeffizienten g_{ij} für diese Koordinatensysteme sind in der Dissertation von Heinemann[73] zu entnehmen.

Somit gilt für ein Orbital:

$$\varphi_{i\sigma}(\vec{r}) = \phi_{i\sigma}(\vec{x}) \cdot \exp(im_{i\sigma}\varphi) \quad (4.6)$$

$$\text{mit } \vec{x} = (x_1, x_2) = (s, t) \quad (4.7)$$

$\phi_{i\sigma}$ wird am Rand($\xi = \xi_{max}$) auf 0 gesetzt. Als Randbedingung für die Potentiale V_H und $V_{x,ij\sigma}$ der Poissongleichungen 2.14 und 3.16 nimmt man Werte, die aus einer Multipolentwicklung von Gleichung 2.11(bzw. 3.14) bis $l=5$ stammen.

4.2 Finite Element(FE) Methode

Üblicherweise werden zum Lösen von Wellenfunktionsgleichungen Basissatzmethoden benutzt. Dabei werden die gesuchten Wellenfunktionen durch Linearkombinationen von physikalisch motivierten globalen Funktionen dargestellt. Bei der hier verwendeten Finite-Element-Methode(FEM) wird dagegen der Raum in Elemente unterteilt und - anders als bei der Finite-Differenzen-Methode, die die Funktion punktweise wiedergibt - auf jedem Element ein separater, polynomialer Ansatz gemacht. In dieser Arbeit werden, wenn nicht anders angegeben, Dreieckselemente mit einem Polynom 4. Ordnung verwendet:

$$\phi^e(s, t) = a + b \cdot s + c \cdot t + d \cdot s^2 + e \cdot st + \dots + o \cdot t^4 \quad (4.8)$$

Die Polynome werden durch regelmäßig auf die Elemente verteilte Knotenpunkte \vec{r}_i gegeben:

$$\phi_{i\sigma}^e(s, t) = \sum_{l=1}^{N_k^e} \phi_l^{i\sigma} N_l^e(s, t) \quad (4.9)$$

Dabei ist N_k^e die Anzahl der Knotenpunkte pro Element (bei 4. Ordnung: 15), N_i^e sind Polynome, Formfunktionen genannt, für die an den Knotenpunkten \vec{r}_i gilt:

$$N_j^e(\vec{r}_k) = \begin{cases} 1 & k = j \\ 0 & k \neq j \end{cases} \quad (4.10)$$

Betrachtet man nun den gesamten Raum, so ergibt sich:

$$\phi_{i\sigma}(s, t) = \sum_{l=1}^{N_k} \phi_l^{i\sigma} N_l(s, t) \quad (4.11)$$

Dabei ist N_k die Anzahl der Knotenpunkte und die $\{N_i\}$ Formfunktionen, die nur in denjenigen Elementen von 0 verschiedene Werte annehmen, zu denen der jeweilige Knotenpunkt gehört.

Die Kohn-Sham-Gleichungen 2.9 sind äquivalent mit folgendem Variationsprinzip:

$$\delta I_{i\sigma} = \delta \int \left\{ \frac{1}{2} (\nabla \varphi_{i\sigma})^2 + v_{KS} \varphi_{i\sigma}^2 \right\} d^3 \vec{r} = 0 \quad (4.12)$$

mit Nebenbedingung:

$$\int \varphi_{i\sigma}^2 d^3 \vec{r} = 1 \quad (4.13)$$

Für Axialsymmetrie ergibt sich:

$$I_{i\sigma} = \int \left(\frac{1}{2} (\nabla_{2D} \phi_{i\sigma})^2 + v_{eff}^{m_{i\sigma}} \phi_{i\sigma}^2 \right) g ds dt \quad (4.14)$$

$$\text{mit } (\nabla_{2D} \phi_{i\sigma})^2 = \sum_{j=1}^2 \frac{1}{g_{jj}} \left(\frac{\partial \phi_{i\sigma}}{\partial x_j} \right)^2 \quad (4.15)$$

$$\text{und } v_{eff}^{m_{i\sigma}}(\vec{x}) = \frac{m_i^2}{2g_{33}} + v_{KS}(\vec{x}) \quad (4.16)$$

$$\text{und } g = (g_{11} \cdot g_{22} \cdot g_{33})^{\frac{1}{2}} \quad (4.17)$$

Setzt man die FE Ansatzfunktionen ein, erhält man:

$$I_{i\sigma} = \sum_{l=1}^{N_k} \sum_{k=1}^{N_k} \phi_l^{i\sigma} \phi_k^{i\sigma} H_{lk} \quad (4.18)$$

$$\text{mit } H_{lk} = \int \left(\frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \frac{1}{g_{jj}} \frac{\partial N_l}{\partial x_j} \frac{\partial N_k}{\partial x_j} + v_{eff}^{m_i} N_l N_k \right) g ds dt \quad (4.19)$$

Entsprechend für die Nebenbedingung:

$$\sum_{l=1}^{N_k} \sum_{k=1}^{N_k} \phi_l^{i\sigma} \phi_k^{i\sigma} S_{lk} = 1 \quad (4.20)$$

$$\text{mit } S_{lk} = \int N_l N_k g ds dt \quad (4.21)$$

Durch Variation nach den Knotenpunktwerten $\phi_l^{i\sigma}$ ergibt sich die Eigenwertgleichung:

$$\sum_{k=1}^N H_{lk} \phi_k^{i\sigma} = \epsilon_{i\sigma} \sum_{k=1}^N S_{lk} \phi_k^{i\sigma} \quad (4.22)$$

oder in Matrixschreibweise:

$$H \vec{\phi}_{i\sigma} = \epsilon_{i\sigma} S \vec{\phi}_{i\sigma} \quad (4.23)$$

Analog gibt es ein Variationsprinzip für die Poissongleichung 2.14:

$$\delta \int \left\{ \frac{1}{2} (\nabla V_H)^2 - 4\pi n V_H \right\} d^3 \vec{r} = 0 \quad (4.24)$$

Daraus ergibt sich:

$$\sum_{k=1}^N D_{lk} V_k^H = d_l \quad (4.25)$$

$$\text{mit } D_{lk} = \int \frac{1}{2} \sum_{j=1}^2 \frac{1}{g_{jj}} \frac{\partial N_l}{\partial x_j} \frac{\partial N_k}{\partial x_j} g ds dt \quad (4.26)$$

$$\text{und } d_l = 4\pi \int n(\vec{x}) N_l g ds dt \quad (4.27)$$

In Vektorschreibweise:

$$D\vec{v}_k^H = \vec{d} \quad (4.28)$$

Die obigen Integrale werden elementweise mit einer konischen 7x7 Gauß-Integration ausgewertet (siehe Heinemann[73], S.35-37).

4.3 Mehrgitterverfahren

4.3.1 Lineare Gleichungssysteme

Das Mehrgitter(MG)-Verfahren ist ein Verfahren zur schnellen Lösung von linearen Gleichungssystemen $A\vec{x} - \vec{b} = 0$ mit einer $N \times N$ -Matrix A , besonders von FE-Gleichungen. Es macht sich die Beobachtung zunutze, dass Iterationsverfahren wie das Jacobi- oder Gauß-Seidel-Verfahren die kurzwelligen Fehleranteile sehr schnell, die langwelligen sehr langsam verringern[74, 75]. Deshalb brauchen sie in etwa N Iterationen, um die Approximationsgenauigkeit zu erreichen. Dieser langwellige Fehler wird nun im MG-Verfahren beseitigt, indem man das Problem auf einem gröberen Gitter löst. Der Ablauf dabei ist folgender:

1. Nehme einen Startvektor \vec{x}_0 (wenn vorhanden eine Lösung aus einem früheren scf-Zyklus)
2. „Glätten“ (G):
Führe mehrere Iterationsschritte mit \vec{x}_0 in $A^f \vec{x}^f - \vec{b}^f$ auf dem feineren Gitter $\rightarrow \tilde{\vec{x}}_1^f$
3. Berechne Defekt (B_D):
$$\vec{d}^f = A^f \tilde{\vec{x}}_1^f - \vec{b}^f$$

4. Restringiere Defekt auf das gröbere Gitter (R_D):

$$\vec{d}^g = R\vec{d}^f$$
5. Löse mit einer direkten Methode das Defektproblem auf größerem Gitter (L_D):

$$A^g \vec{k}^g = \vec{d}^g \rightarrow \vec{k}^g$$
6. Prolongiere Korrektur zum höheren Gitter (P_K):

$$\vec{k}^f = P\vec{k}^g$$
7. Addiere Korrektur zum genäherten Lösungsvektor (+):

$$\vec{x}_1^f = \tilde{\vec{x}}_1^f + \vec{k}^f$$

Falls der neue Vektor \vec{x}_1^f nicht die ausreichende Genauigkeit hat, geht man wieder zu 2. und wiederholt den Zyklus, bis zu ausreichender Genauigkeit. Dieser Ablauf heißt V-Zyklus(siehe Diag. 4.1).

Hat man keinen geeigneten Startwert in 1. kann man diesen mit Hilfe des gröberen Gitters bestimmen:

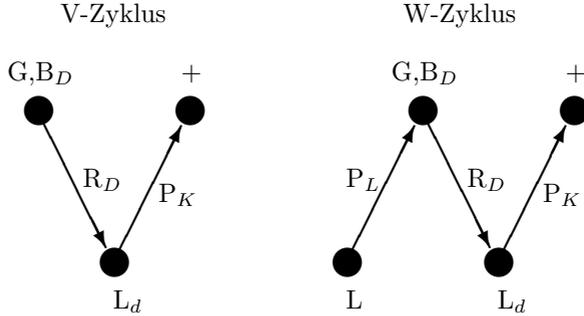
1. Löse auf größerem Gitter(L):

$$A^g \vec{x}_0^g = \vec{b}^g$$
2. Prolongiere Lösungsvektor auf das feinere Gitter (P_L):

$$\vec{x}_0^f = P\vec{x}_0^g$$

Ein solcher Gesamtzyklus heißt W-Zyklus(siehe Diag. 4.1). Dieser wird zur Lösung des Poissonproblems 4.28 verwendet. Als Iterationsverfahren benutzen wir das konjugierte Gradientenverfahren.

Abbildung 4.1: Mehrgitter-Zyklen

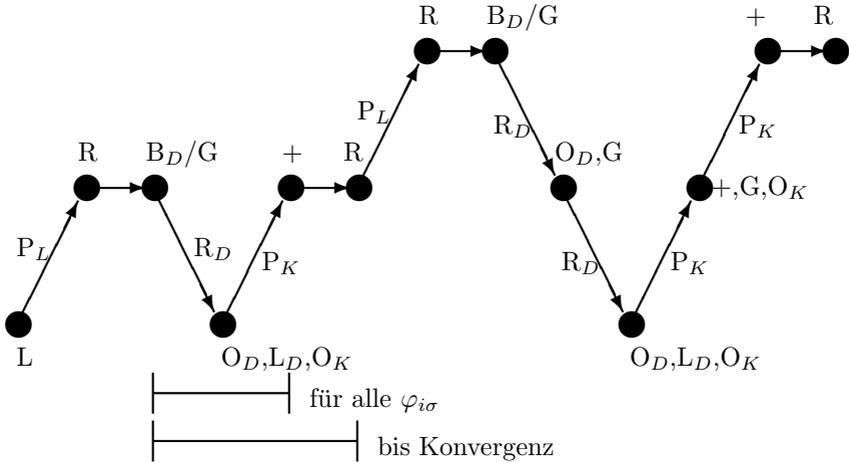


4.3.2 Eigenwertgleichungen

Zur Lösung des KS-Eigenwert(EW)-Problems 4.23 $H\vec{\phi}_{i\sigma} = \epsilon_{i\sigma} S\vec{\phi}_{i\sigma}$ lässt sich das Mehrgitterverfahren nicht direkt anwenden. Es können nun zwei verschiedene Verfahren verwendet werden. Bei beiden berechnet man aus einem genäherten Vektor $\vec{\phi}_{i\sigma}$ einen genäherten Eigenwert $\tilde{\epsilon}_{i\sigma} = \vec{\phi}_{i\sigma}^T H \vec{\phi}_{i\sigma} / \vec{\phi}_{i\sigma}^T S \vec{\phi}_{i\sigma}$ und definiert $F_{i\sigma} = H - \tilde{\epsilon}_{i\sigma} S$. Damit wird aus 4.23:

Man glättet direkt entsprechend Gleichung 4.29. Dann $F_{i\sigma} \vec{\phi}_{i\sigma} = 0$ (4.29) durchläuft einen V-Zyklus, bei dem der Defekt bzw. die Korrektur zu den genauen Lösungen auf größeren Gittern orthogonalisiert wird. Dadurch soll verhindert werden, dass die exakte Lösung von Gleichung 4.29, nämlich der Nullvektor, angenähert wird und somit der eigentlich gesuchte Eigenwert aus 4.23 eliminiert wird. Dieser V-Zyklus wird für jeden Vektor ein-

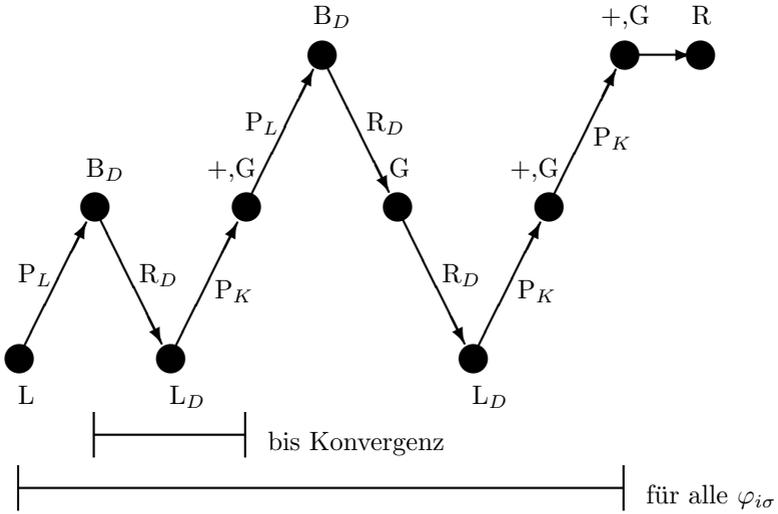
Abbildung 4.2: Eigenwert-Zyklus 1



mal durchgeführt. Danach wird ein Ritzschritt durchgeführt. Bei ihm wird das Eigenwert(EW)-Problem direkt im Raum der ermittelten Näherungsvektoren gelöst und damit verbesserte $\tilde{\epsilon}_{i\sigma}$ und $\tilde{\phi}_{i\sigma}$ erhalten. Damit wird dann das Problem mit verbessertem $F_{i\sigma}$ von neuem durchgeführt, bis sich die Vektoren durch das Glätten kaum mehr ändern, d.h. $\tilde{\epsilon}_{i\sigma} \approx \epsilon_{i\sigma}$ und $\tilde{\phi}_{i\sigma} \approx \phi_{i\sigma}$ gilt. Da dieses Verfahren gute Startvektoren und Lösungsvektoren auf größeren Gitterebenen voraussetzt, wird es immer als W-Zyklus verwendet. Ein vollständiger solcher Zyklus für 3 Gitterebenen wird unten in Diagramm 4.2 angegeben.

Da dieses Verfahren nicht immer stabil ist, kann auch das folgende Verfahren verwendet werden: Dabei geht man vom Gleichung

Abbildung 4.3: Eigenwert-Zyklus 2



chung 4.29 aus und subtrahiert von H einen Teil der Austauschkorrelationspotentialmatrix:

$$\tilde{H} = H - x_{mix}V_{xc} \quad (4.30)$$

Es gilt dann für F:
$$\tilde{F}_{i\sigma} = F_{i\sigma} - x_{mix}V_{xc} \quad (4.31)$$

Aus Gl. 4.29 wird damit:

$$\tilde{F}_{i\sigma}\vec{\phi}_{i\sigma} = x_{mix}V_{xc}\vec{\phi}_{i\sigma} \quad (4.32)$$

Diese Gleichung kann nun wie ein Lineares Gleichungssystem (LGS) nach $\vec{\phi}_{i\sigma}^{neu}$ gelöst werden, indem man die alten Ergebnisse

$\vec{\phi}_{i\sigma}$ für die rechte Seite nimmt. Dadurch wird das Ergebnis $\vec{\phi}_{i\sigma}^{neu}$ von den alten Funktionen $\vec{\phi}_{i\sigma}^{alt}$ abhängig, was eine weitere scf-Schleife bedingt. Diese Gleichungen werden nun mit einem MG-Verfahren für jeden Eigenvektor stabil gelöst. Um danach wieder zu einem Eigenwertproblem zu kommen, führt man einen Ritzschritt(R) aus, bei dem das Eigenwertproblem 4.23 im Raum der verbesserten Vektoren $\vec{\phi}_{i\sigma}^{neu}$ direkt gelöst wird. Der Ablaufplan für dieses MG-Verfahren ist für drei Gitterebenen im Diagramm 4.3 zu sehen.

Kapitel 5

Lösung der KLI- und OEP-Gleichungen

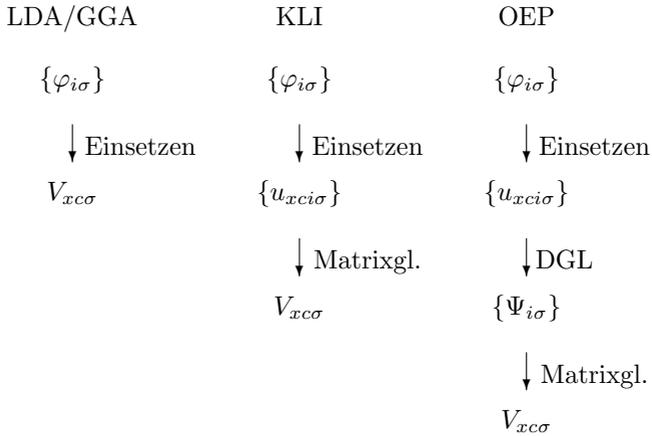
5.1 Überblick

Zum Bestimmen des OEP- bzw. des KLI-Potentials nach Gleichung 3.11 bzw. 3.17, ist es sinnvoll, das Vorgehen in zwei Schritte zu unterteilen: Im ersten Schritt bestimmt man mittels Gl. 3.2 aus den Orbitalen $\{\varphi_{i\sigma}\}$ die dazugehörigen Orbitalpotentiale $\{u_{xc i\sigma}\}$. Im zweiten Schritt wird dann aus $\{\varphi_{i\sigma}\}$ und $\{u_{xc i\sigma}\}$ das Austauschkorrelationspotential berechnet. Bei KLI muß dazu neben Einsetzen vor allem das N_e -dimensionale lineare Gleichungssystem 3.19 gelöst werden, bei OEP müssen zuerst für jede Orbitalkorrektur $\Psi_{i\sigma}$ die OEP-Differentialgleichung 3.6 gelöst werden, erst danach kann damit durch Lösen des linearen Gleichungssystems 3.25 und durch Einsetzen in Gl. 3.11 ein neues

V_{xc} berechnet werden. Zu beachten ist bei diesem Vorgehen, dass nur der erste Schritt vom jeweiligen Dichtefunktional abhängt. Der zweite Schritt, der für den OEP-Fall wegen der zu lösenden Differentialgleichungen 3.6 viel aufwendiger ist, kann also allgemein gelöst werden. Das heißt, dass für den Einbau eines neuen Orbitalfunktionals in das Programm lediglich die Berechnung der Orbitalpotentials $u_{xci\sigma}$ aus $\varphi_{i\sigma}$ neu zu implementieren ist. Dieses läßt sich aber im allgemeinen (Ausnahme EXX) genau so schnell durchführen wie die Implementierung eines Direkten Dichtefunktionals, da hier wie dort nur eine Funktionalableitung zu berechnen ist.

Die Routinen für den zweiten Schritt für die KLI-Näherung werden erzeugt, indem die Routine ECORCS von v. Kopylow [77, 78], in der das Colle-Salvetti-Potential V_{xc}^{KLI} direkt aus den Orbitalen berechnet wurde, nach obigem Schema in zwei Routinen zerlegt wurde. Mit der ersten wird $\{u_{xci\sigma}^{CS-KLI}\}$ berechnet, im zweiten nun allgemein aus $\{u_{xci\sigma}\}$ das KLI-Potential V_{xc}^{KLI} . Das allgemeine Verfahren für die KLI-Näherung sieht folgendermaßen aus: Zuerst wird von den Orbitalen mittels einer durch analytisches Bestimmen der Funktionalableitung in Gleichung 3.2 $\{u_{xci\sigma} \cdot \phi_{i\sigma}\}$ bestimmt. (Für den in dieser Arbeit verwendeten exakten Austausch entsprechend Gleichung 3.15.) Aus diesen wird dann mittels Gleichungen 3.17-3.19 das KLI-Potential V_{xc}^{KLI} bestimmt. Für OEP muß zuerst die OEP-Differentialgleichung 3.6-3.9 gelöst werden, danach kann mit 3.11 und 3.23-3.25 das neue Potential V_{xc}^{OEP} berechnet werden. In Abbildung 5.1 ist der Ablauf für KLI und OEP im Vergleich zu LDA/GGA dargestellt.

Abbildung 5.1: Berechnung des Potentials aus den Orbitalen für LDA/GGA, KLI und OEP



5.2 OEP Selbstkonsistenz

Um V_{xc}^{OEP} zu erhalten, muß es sowohl die OEP Differentialgleichung 3.6 als auch die Selbstkonsistenzgleichung 3.11 erfüllen; dabei gilt für das in beiden Gleichungen vorkommende $\Psi_{i\sigma}$ auch noch die Orthogonalitätsbedingung 3.9. Ein mögliches Verfahren, um dieses selbstkonsistente System zu lösen ist folgendes: Man berechne $u_{xc i\sigma}$ aus $\varphi_{i\sigma}$. Aus $u_{xc i\sigma}$, $\varphi_{i\sigma}$ und dem alten V_{xc} berechne man $\Psi_{i\sigma}$ mittels 3.6 und 3.9. Mit diesem neuen $\Psi_{i\sigma}$ berechne man ein neues V_{xc} . Da das neue V_{xc} nicht mit dem al-

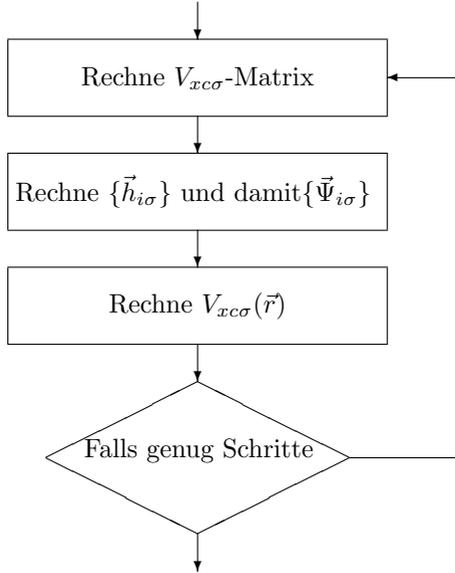
ten V_{xc} übereinstimmt, ist es nicht die selbstkonsistente Lösung der Gleichungen und damit nicht das gesuchte zu $\varphi_{i\sigma}^{N\sigma}$ korrespondierende V_{xc} . Analoges gilt für $\Psi_{i\sigma} : S_{OEP} = \sum_i^{N\sigma} \varphi_{i\sigma} \Psi_{i\sigma}$ ist nicht 0. Da bei Gl.3.11 nun - besser als bei KLI - eine Näherung für $\Psi_{i\sigma}$ eingesetzt wird, sollte das neue V_{xc} eine bessere Näherung als das KLI-Potential sein. Also wiederholt man obigen Ablauf mehrere Male, wobei das neue V_{xc} in Gl.3.6(d.h. in Gl.5.28) eingesetzt wird. Diese OEP-Zyklen werden 10 mal pro scf-Schritt durchgeführt. Der Ablaufplan sieht dann so aus wie in Abbildung 5.2 angegeben.

Diese Bestimmung des neuen Austauschkorrelationspotentials V_{xc}^{OEP} durch Gl. 3.11 hat mehrere Schwächen. Zum einen kann das Potential im noch nicht selbstkonsistenten Fall im Außenbereich sehr groß werden. Dies kann effizient nur für kleine Atome durch Einführung eines Abschneideradius' behoben werden [12]. Außerdem reduziert die Ableitung die Ordnung der Ansatzfunktionen, was zu einer schlechteren Punktzahl-Konvergenz führt. Deshalb haben schon Kümmel und Perdew[12, 13] ein anderes Vorgehen vorgeschlagen. Dieses beruht auf der Beobachtung, dass der Fehler im Austauschkorrelationspotential V_{xc}^{OEP} ungefähr proportional zum Fehler der vereinfachten OEP-Gleichung $S_{\sigma}^{OEP}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \Psi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \varphi_{i\sigma}(\vec{r}) = 0$ ist. Damit ergibt sich dann als Vorschrift für eine verbesserte Näherung von V_{xc}^{OEP} :

$$V_{xc,neu}^{OEP}(\vec{r}) = V_{xc,alt}^{OEP}(\vec{r}) + c_{mix} \cdot S_{\sigma}^{OEP}(\vec{r}) \quad (5.1)$$

Kümmel und Perdew[13] fanden, dass der Parameter c_{mix} in der Größenordnung 1 so gewählt werden konnte, dass die Konvergenz möglichst schnell ist. Da für das exakte $V_{xc}^{OEP} \bar{V}_{xcN_{\sigma}\sigma} = \bar{u}_{xcN_{\sigma}\sigma}$ gelten muß, muß das Potential noch nachkorrigiert werden, wobei die Addition eines konstanten Terms ausreicht. Aus programmtechnischen Gründen addieren wir $\bar{u}_{xcN_{\sigma}\sigma} - \bar{V}_{xcN_{\sigma}\sigma}^{alt}$,

Abbildung 5.2: Ablaufdiagramm für die OEP-Zyklen



was im selbstkonsistenten Falle die gesuchte Bedingung erfüllt.

Kümmel und Perdew[13] geben noch eine andere Möglichkeit an, mit Hilfe von S_{OEP} ein verbessertes Potential zu erhalten:

$$V_{xc,neu}^{OEP}(\vec{r}) = V_{xc,alt}^{OEP}(\vec{r}) - \frac{V_{xc,alt}^{OEP}(\vec{r})}{2n_{\sigma}(\vec{r})} \cdot S_{\sigma}^{OEP}(\vec{r}) \quad (5.2)$$

Dies beschreibt den Fehler besser, enthält aber im Nenner die Dichte, was für große Abstände vom Kern zu instabilem Verhalten führen kann. Um dies auszuschliessen, wurde obige Korrektur nur bei Dichten größer als $n_{cutoff} = 10^{-7}$ durchgeführt. Das Potential-Mixing wurde durch Einsetzen von Gl. 5.2 mit der Mixinggleichung 2.13 erreicht:

$$V_{xc,neu}^{OEP}(\vec{r}) = V_{xc,alt}^{OEP}(\vec{r}) - p_{mix} \cdot \frac{V_{xc,alt}^{OEP}(\vec{r})}{2n_\sigma} \cdot S_\sigma^{OEP}(\vec{r}) \quad (5.3)$$

5.3 Diskretisierung

5.3.1 Poissongleichungen bei exaktem Austausch

Für den exakten Austausch ergibt sich $u_i\phi_i$ aus den Austauschpotentialen V_{ij} , das nach Gl. 3.16 selbst wieder von den ϕ_i abhängt. In dieser Gleichung läßt sich durch den Ansatz $V_{ij\sigma}(\vec{r}) = V_{ij\sigma}(s, t) \exp(im_{ij}\varphi)$ mit $m_{ij} = m_i - m_j$ die φ -Abhängigkeit eliminieren, wodurch sich ergibt:

$$\tilde{n}_{ij\sigma} = \phi_{i\sigma}\phi_{j\sigma} \quad (5.4)$$

$$\left(\Delta_{2D} - \frac{m_{ij}^2}{g_{33}} \right) \tilde{V}_{ij\sigma} = -4\pi\tilde{n}_{ij\sigma} \quad (5.5)$$

$$u_{xc i\sigma}\phi_{i\sigma} = \sum_{j=1}^{N_\sigma} \tilde{V}_{ij\sigma}\phi_{j\sigma} \quad (5.6)$$

Mit dem so erhaltenen $u_i\phi_i$ läßt sich $u_i|\varphi_i|^2 = u_i\phi_i^2$ und damit nach Gl. 3.19 - 3.21 auch die Integralterme der Gl. 3.17 berechnen. Mit diesen Größen ergibt sich durch Einsetzen direkt das KLI-Potential.

Für die Austauschpotentiale des exakten Austauschs ergibt sich analog zum Poissonproblem des Hartreepotentials:

$$\delta \int \left\{ \frac{1}{2} \left[(\nabla \tilde{V}_{ij\sigma})^2 - \frac{m_{ij}^2}{g_{33}} \tilde{V}_{ij\sigma}^2 \right] - 4\pi \tilde{n}_{ij\sigma} \tilde{V}_{ij\sigma} \right\} d^3\vec{r} = 0 \quad (5.7)$$

und damit für die Knotenpunktwerte:

$$\sum_k D_{lk}^{ij} V_k^{ij\sigma} = d_l^{ij} \quad (5.8)$$

mit einer gegenüber dem Hartreeproblem leicht veränderten Matrix D:

$$D_{lk}^{ij} = \int \frac{1}{2} \left(\sum_{j=1}^2 \frac{1}{g_{jj}} \frac{\partial N_l}{\partial x_j} \frac{\partial N_k}{\partial x_j} - \frac{m_{ij}^2}{g_{33}} N_l N_k \right) g ds dt \quad (5.9)$$

und einem analogen Vektor \vec{d}^{ij} :

$$d_l^{ij} = 4\pi \int n_{ij}(\vec{r}) N_l g ds dt \quad (5.10)$$

Die Lösung der Poissongleichungen entsprechend Gl. 5.4 und 5.8 wurde mit den Routinen aus Heinemanns Hartree-Fock-Programm durchgeführt. Dabei wird das lineare Gleichungssystem 5.8 wie das entsprechende LGS mit der Gesamtdichte 4.25 mit dem in 4.3.1 beschriebenen Mehrgitterverfahren bestimmt. Für die Berechnung von $u_{xc i\sigma} \phi_{i\sigma}$ gemäß Gl. 5.6 wurde seine Routine EXP TK1 für den 1-Determinanten-Ansatz der Dichtefunktionaltheorie angepaßt.

5.3.2 OEP-Differentialgleichung

Um das OEP-Potential genau zu berechnen, muß man die Orbitalkorrektur $\Psi_{j\sigma}$ nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$(\hat{h}_{KS\sigma} - \epsilon_{i\sigma})\Psi_{i\sigma}^*(\vec{r}) = h_{i\sigma}^*(\vec{r}) \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned} h_{i\sigma}^*(\vec{r}) &= \delta V_{i\sigma}(\vec{r})\varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \\ &= - (V_{xc\sigma}^{OEP}(\vec{r}) - u_{xc\sigma}(\vec{r}) - (\bar{V}_{xc\sigma}^{OEP} - \bar{u}_{xc\sigma})) \varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \end{aligned} \quad (5.12)$$

$$\int \Psi_{i\sigma}^*(\vec{r})\varphi_{i\sigma}(\vec{r})d\vec{r} = 0 \quad (5.13)$$

Analog den KS-Gleichungen ergibt sich nun folgendes zu minimierendes Funktional:

$$I_{i\sigma}^{OEP} = \int \left\{ \frac{1}{4} |\nabla \Psi_{i\sigma}(\vec{r})|^2 + \frac{1}{2} (V_{KS}(\vec{r}) - \epsilon_{i\sigma}) |\Psi_{i\sigma}(\vec{r})|^2 - h_{i\sigma}^* \Psi_{i\sigma} \right\} d^3\vec{r} \quad (5.14)$$

mit obiger Nebenbedingung. Da wir für die Wellenfunktion den symmetrischen Ansatz (siehe Gl. 4.1) gemacht haben, ergibt sich für deren Korrektur derselbe:

$$\Psi_{i\sigma}(\vec{r}) = \tilde{\psi}_{i\sigma}(\vec{x}) \exp(im_{i\sigma}\varphi) \quad (5.15)$$

Damit wird das Funktional:

$$\begin{aligned} I_{i\sigma}^{OEP} &= \int \left\{ \frac{1}{4} [\nabla_{2D} \tilde{\psi}_{i\sigma}]^2 + \frac{m_{i\sigma}^2}{4g_{33}} \tilde{\psi}_{i\sigma}^2 + \frac{1}{2} (V_{KS} - \epsilon_{i\sigma}) \tilde{\psi}_{i\sigma}^2(\vec{r}) \right. \\ &\quad \left. - \delta V_{i\sigma} \phi_{i\sigma} \tilde{\psi}_{i\sigma} \right\} g ds dt \end{aligned} \quad (5.16)$$

und die Nebenbedingung:

$$\int \tilde{\psi}_{i\sigma} \phi_{i\sigma} g ds dt = 0 \quad (5.17)$$

Nun machen wir den FE Ansatz:

$$\tilde{\psi}_{i\sigma}(\vec{x}) = \sum_{k=1}^{N_k} \psi_{i\sigma,k} \cdot N_k(\vec{x}) \quad (5.18)$$

Dies ergibt in das Variations-Funktional eingesetzt:

$$I_{i\sigma}^{OEP} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_k} \sum_{k=1}^{N_k} \psi_{i\sigma,j} F_{i\sigma,jk} \psi_{i\sigma,k} - \sum_{j=1}^{N_k} h_{i\sigma,j} \psi_{i\sigma,j} \quad (5.19)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } F_{i\sigma,kl} &= \int \left\{ \frac{1}{2} \nabla_{2D} N_k(\vec{x}) \nabla_{2D} N_l(\vec{x}) + \frac{m_{i\sigma}^2}{2g_{33}} N_k(\vec{x}) N_l(\vec{x}) \right. \\ &\quad \left. + (V_{KS}(\vec{r}) - \epsilon_{i\sigma}) N_k(\vec{x}) N_l(\vec{x}) \right\} g ds dt \quad (5.20) \end{aligned}$$

$$\text{und } h_{i\sigma,j} = \int \delta V_{i\sigma}(\vec{x}) \phi_{i\sigma}(\vec{x}) N_j(\vec{x}) g ds dt \quad (5.21)$$

und in Matrixschreibweise:

$$I_{i\sigma}^{OEP} = \frac{1}{2} \vec{\psi}_{i\sigma}^T F_{i\sigma} \vec{\psi}_{i\sigma} - \vec{h}_{i\sigma} \cdot \vec{\psi}_{i\sigma} \quad (5.22)$$

und für die Nebenbedingung:

$$N_{i\sigma}^{orth} = \vec{\psi}_{i\sigma}^T S \vec{\varphi}_{i\sigma} = 0 \quad (5.23)$$

S ist die Überlappmatrix aus 4.21.

Nun suchen wir das Extremum von $I_{i\sigma}^{OEP}$ unter Beachtung der Nebenbedingung 5.23. Es muß also die Nebenbedingung mittels Lagrange-Multiplikator berücksichtigt werden:

$$\delta(I_{i\sigma}^{OEP} - \lambda \cdot N_{i\sigma}^{orth}) = 0 \quad (5.24)$$

Die diskrete Variation ergibt:

$$F_{i\sigma} \vec{\psi}_{i\sigma} - \vec{h}_{i\sigma} - \lambda \cdot S \vec{\varphi}_{i\sigma} = 0 \quad (5.25)$$

$$\Leftrightarrow F_{i\sigma} \vec{\psi}_{i\sigma} - \lambda \cdot S \vec{\varphi}_{i\sigma} = \vec{h}_{i\sigma} \quad (5.26)$$

Zusammen mit der Nebenbedingung ergeben sich also für die N+1 Variablen von $\vec{\psi}_{i\sigma}$ und λ eine Anzahl von N+1 Gleichungen. Durch Vergleich mit den Gleichungen 4.19 und 4.21 sieht man:

$$F_{i\sigma} = H_{i\sigma} - \epsilon_{i\sigma} S \quad (5.27)$$

Die rechte Seite der OEP-Gleichung 5.12 kann man folgendermaßen umformen:

$$\begin{aligned} h_{i\sigma,j} &= - \sum_{k=1}^{N_k} \varphi_{i\sigma,k} \int N_k V_{xc\sigma} N_j g ds dt + \int u_{xci\sigma} \phi_{i\sigma} N_j g ds dt \\ &\quad + (\bar{V}_{xci\sigma} - \bar{u}_{xci\sigma}) \cdot \sum_{k=1}^{N_k} S_{jk} \psi_{i\sigma,k} \end{aligned} \quad (5.28)$$

Dabei haben wir vorausgesetzt, dass u reell ist, was für diese Geometrie und Funktionale gezeigt werden kann. $u_{xci\sigma} \phi_{i\sigma}$ wird mit Gl.5.6 berechnet.

5.3.3 OEP- und KLI-Potential

In den neuen Koordinaten gilt:

$$\nabla[\Psi_{j\sigma}^* \cdot \nabla \varphi_{j\sigma}] + c.c. = 2 \cdot \nabla_{2D}[\tilde{\Psi}_{j\sigma} \nabla_{2D} \phi_{j\sigma}] \quad (5.29)$$

Die Berechnung des Austauschkorrelationspotentials aus Gl. 3.11 geschieht dann so:

$$V_{xc\sigma}^{OEP}(s, t) = \frac{1}{n_\sigma(s, t)} \left[\sum_{i=1}^{N_\sigma} \phi_{i\sigma}(s, t)^2 \{u_{xci\sigma}(s, t) + \Delta_{i\sigma}\} - \nabla_{2D}(\tilde{\psi}_{i\sigma}(s, t) \nabla_{2D} \phi_{j\sigma}(s, t)) \right] \quad (5.30)$$

Die $\Delta_{i\sigma} = \bar{V}_{xci\sigma} - \bar{u}_{xci\sigma}$ werden nach Gl.3.25 und 3.23 berechnet. Analog für die KLI-Näherung:

$$V_{xc\sigma}^{KLI}(s, t) = \frac{1}{n_\sigma(s, t)} \left[\sum_{i=1}^{N_\sigma} \phi_{i\sigma}(s, t)^2 \{u_{xci\sigma}(s, t) + \Delta_{i\sigma}\} \right] \quad (5.31)$$

Dabei werden die $\Delta_{i\sigma} = \bar{V}_{xci\sigma}^{KLI} - \frac{1}{2}(\bar{u}_{xci\sigma} + \bar{u}_{xci\sigma}^*)$ nach Gleichung 3.19 und 3.18 berechnet. Für beide $\Delta_{i\sigma}$ -Berechnungen wurde die SOLCCS-Routine vom Colle-Salvetti(KLI)-Teil des Codes von v. Kopylow (siehe dazu [77, 78]) leicht angepasst verwendet.

5.4 OEP-Mehrgitterverfahren

5.4.1 Gleichungen

Laut Kapitel 5.3 sind folgende Gleichungen zu lösen ($\vec{w}_{i\sigma} = S\vec{\varphi}_{i\sigma}$):

$$F_{i\sigma} \vec{\psi}_{i\sigma} - \lambda \cdot \vec{w}_{i\sigma} = \vec{h}_{i\sigma} \quad (5.32)$$

$$\vec{\psi}_{i\sigma} \cdot \vec{w}_{i\sigma} = 0 \quad (5.33)$$

Man nimmt nun einen Startvektor $\vec{\psi}_{i\sigma}^0$, der 5.33 erfüllt. Dann ergibt sich für λ eine Näherungslösung:

$$\lambda_0 = \vec{\varphi}_{i\sigma}^T F_{i\sigma} \vec{\psi}_{i\sigma}^0 \quad (5.34)$$

oder falls der Defekt $\vec{d}_0 = F_{i\sigma} \vec{\psi}_{i\sigma}^0 - \vec{h}_{i\sigma}$ bekannt ist:

$$\lambda_0 = \vec{\varphi}_{i\sigma} \cdot \vec{d}_0 \quad (5.35)$$

Damit ergibt sich ein "orthogonalisierter Defekt", der $\vec{d}_\perp \cdot \vec{\varphi}_{i\sigma} = 0$ erfüllt:

$$\vec{d}_\perp = \vec{d}_0 - \lambda_0 \cdot \vec{w}_{i\sigma}$$

Für die Korrekturterme

$$\Delta \vec{\psi}_{i\sigma} = \vec{\psi}_{i\sigma} - \vec{\psi}_{i\sigma}^0 \quad (5.36)$$

$$\Delta \lambda = \lambda - \lambda^0 \quad (5.37)$$

gilt dann:

$$F_{i\sigma} \Delta \vec{\psi}_{i\sigma} - \Delta \lambda \cdot \vec{w}_{i\sigma} + \vec{d}_\perp = 0 \quad (5.38)$$

$$\Delta \vec{\psi}_{i\sigma} \cdot \vec{w}_{i\sigma} = 0 \quad (5.39)$$

Diese Gleichung ist nun Basis der Rechenoperationen auf den unteren Gitterebenen des V-Zyklus.

5.4.2 Lösungsmethode auf größtem Gitter

Auf dem größten Gitter müssen obige OEP-Gleichungen 5.38 und 5.39 gleichzeitig exakt gelöst werden. Eine direkte Lösung durch Inversion der Matrixgleichung scheitert an der Quasi-Singularität von $F_{i\sigma}$. Das hier verwendete Verfahren geht wie

folgt: Beide Gleichungen werden so zusammengefaßt, dass die Unbekannten $\vec{\Delta\psi}_{i\sigma}$ und $\Delta\lambda$ in einem Vektor stehen:

$$\begin{pmatrix} F_{11}^{i\sigma} & \cdots & F_{1N}^{i\sigma} & w_1^{i\sigma} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ F_{N1}^{i\sigma} & \cdots & F_{NN}^{i\sigma} & w_N^{i\sigma} \\ w_1^{i\sigma} & \cdots & w_1^{i\sigma} & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta\psi_1^{i\sigma} \\ \vdots \\ \Delta\psi_N^{i\sigma} \\ -\Delta\lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_1^{i\sigma} \\ \vdots \\ h_N^{i\sigma} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.40)$$

Oder kurz:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} F_{i\sigma} & \vec{w}_{i\sigma} \\ \vec{w}_{i\sigma}^T & 0 \end{pmatrix}}_{A_{i\sigma}} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} \vec{\Delta\psi}_{i\sigma} \\ -\Delta\lambda \end{pmatrix}}_{\vec{x}_{i\sigma}} = \underbrace{\begin{pmatrix} \vec{h}_{i\sigma} \\ 0 \end{pmatrix}}_{\vec{b}_{i\sigma}} \quad (5.41)$$

Dabei ergibt die unterste Zeile die Orthogonalitätsbedingung, die anderen die diskretisierte OEP- Ψ -Gleichung.

Wegen der Symmetrie von $F_{i\sigma}$ ist auch die Matrix $A_{i\sigma}$ symmetrisch und somit diagonalisierbar. Für $\tilde{\epsilon}_{i\sigma} = \epsilon_{i\sigma}$ sind ihre Eigenwerte bezüglich der Überlappmatrix $S^+ = \begin{pmatrix} S & \vec{0} \\ \vec{0}^T & 1 \end{pmatrix}$ $\epsilon_{i\sigma} - \epsilon_{j\sigma}$ für $i \neq j$ und ± 1 (siehe Anhang B). Dabei sind die $\{\epsilon_{i\sigma}\}$ die Eigenwerte der KS-Gleichung 4. Da außer im Falle zufälliger Entartung alle Eigenwerte von 0 verschieden sind, ist $A_{i\sigma}$ invertierbar und somit Gleichung 5.41 stabil lösbar.

5.4.3 Mehrgitter-Zyklus

Beim Mehrgitter(MG)-Verfahren muß auf allen Gitterebenen darauf geachtet werden, dass beide Gl. 5.38 und 5.39 zugleich erfüllt werden. Deshalb wird darauf geachtet, dass bei den Glättungsiterationen auf jedem Gitter gemäß Gl. 5.32 bzw. 5.38 nur

Startvektoren $\vec{\psi}_{i\sigma}$ verwendet werden, die Gl. 5.33 bzw. 5.39 erfüllen. Dazu werden sie auf jeder Ebene bis auf die gröbste Ebene entsprechend Gl. 5.33 orthogonalisiert(O_V). Eine direkte Lösung von $F_{i\sigma}\vec{\psi}_{i\sigma} = \vec{h}_{i\sigma}$ würde zu einer großen Verstärkung des Anteils von $\vec{\psi}$ in Richtung des exakten $\vec{\varphi}_{i\sigma}^{exakt}$ führen. Dieser Fehler wird durch den λ -Term aufgefangen. Um dies bei einem Iterationsverfahren nutzbringend einzusetzen, ist es richtig den $\vec{\varphi}_{i\sigma}^{exakt}$ -Anteil im Defekt \vec{d} möglichst klein zu halten, indem jeder Glättungs- oder Lösungsschritt nur mit einem orthogonalen Defekt durchgeführt wird. Außer nach der Restriktion R_D (O_D) ist mit jeder Orthogonalisierung des Defekts entsprechend Gl. 5.38 eine Korrektur von λ verbunden(O_D^λ). Auf dem gröbsten Gitter wird mit der erweiterten Matrix A gelöst(L_+).

Das Verfahren geht wie folgt(die Zeichen in Klammern bezeichnen die ausgeführte Operation in Abbildung 5.3):

1. Nehme einen Startvektor \vec{x}_0 (wenn vorhanden eine Lösung aus einem früheren scf-Zyklus)

2. Orthogonalisiere $\vec{\Psi}(O_V)$:

$$\vec{\Psi}^f = \vec{\Psi}_{start}^f - \left(\vec{\Psi}_{start}^f \cdot \vec{w}^f \right) \vec{\varphi}^f$$

3. Orthogonalisiere Residuum und korrigiere λ (O_R^λ) :

$$\vec{r}^f = F^f \vec{\Psi}^f - \vec{h}^f$$

$$\lambda = \vec{\varphi} \cdot \vec{r}^f$$

$$\vec{r}_{\perp}^f = \vec{r}^f - \lambda \vec{w}^f$$

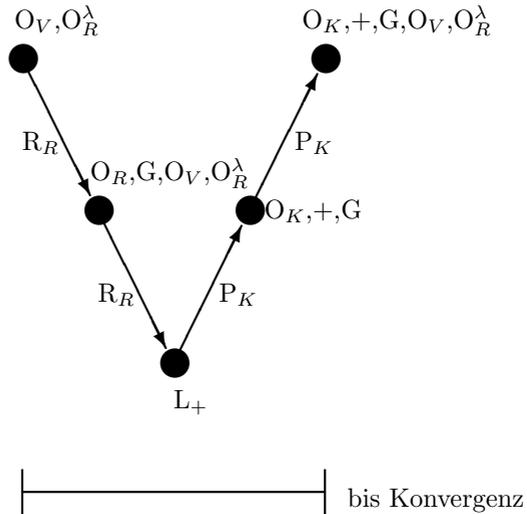
4. Restringiere Residuum auf das mittlere Gitter (R_R):

$$\vec{r}^m = R \vec{r}_{\perp}^f$$

5. Orthogonalisiere Residuum(O_R)

$$\vec{r}_{\perp}^m = \vec{r}^m - (\vec{r}^m \cdot \vec{\varphi}^m) \vec{w}^m$$

Abbildung 5.3: OEP MG Zyklus



6. „Glätten“ (G):
Führe mehrere Iterationsschritte mit $\Delta \vec{\Psi}_m$ in $F^m \Delta \vec{\Psi}^m + \vec{r}_\perp^m = 0$ auf dem feineren Gitter $\rightarrow \Delta \vec{\Psi}_m$
7. Orthogonalisiere $\vec{\Psi}(O_V)$:
$$\Delta \vec{\Psi}_\perp^m = \Delta \vec{\Psi}^m - (\Delta \vec{\Psi}^m \cdot \vec{w}_m) \vec{\varphi}_m$$
8. Orthogonalisiere Residuum und korrigiere λ (O_R^λ) :

$$\begin{aligned}\vec{r}_{neu}^m &= F^m \Delta \vec{\Psi}_{\perp}^m + \vec{r}_{\perp}^m \\ \Delta \lambda^m &= \vec{\varphi}^m \cdot \vec{r}^m \\ \vec{r}_{\perp}^m &= \vec{r}_{neu}^m - \Delta \lambda^m \vec{w}^m\end{aligned}$$

9. Restringiere Defekt auf das gröbere Gitter (R_R):

$$\vec{r}^g = R \vec{r}_{\perp}^m$$
10. Löse mit einer direkten Methode das Defektproblem auf größerem Gitter (L_+):

$$\begin{aligned}F^g \Delta \vec{\Psi}^g + \Delta \lambda^g \vec{w}^g + \vec{r}^g &= 0 \\ \Delta \vec{\Psi}^g \cdot \vec{w}^g &= 0 \\ \rightarrow \Delta \vec{\Psi}^g, \Delta \lambda^g\end{aligned}$$
11. Prolongiere Korrektur zum mittleren Gitter (P_K):

$$\Delta \vec{\Psi}^{m,g} = P \Delta \vec{\Psi}^g$$
12. Orthogonalisiere Korrektur $\Delta \vec{\Psi}(\mathcal{O}_K)$:

$$\Delta \vec{\Psi}^m = \Delta \vec{\Psi}^{m,g} - \left(\Delta \vec{\Psi}^{m,g} \cdot \vec{w}^m \right) \vec{\varphi}^m$$
13. Addiere Korrektur zum genäherten Lösungsvektor (+):

$$\Delta \vec{\Psi}_1^m = \Delta \vec{\Psi}_{alt}^m + \Delta \vec{\Psi}_{alt}^{m,g}$$
14. „Glätten“ (G):
Führe mehrere Iterationsschritte mit $\Delta \vec{\Psi}^m$ in $F^m \Delta \vec{\Psi}^m + \vec{r}_{\perp}^m$ auf dem feineren Gitter $\rightarrow \Delta \vec{\Psi}^m$
15. Prolongiere Korrektur zum feinsten Gitter (P_K):

$$\Delta \vec{\Psi}^f = P \Delta \vec{\Psi}^m$$
16. Orthogonalisiere Korrektur $\Delta \vec{\Psi}(\mathcal{O}_K)$:

$$\Delta \vec{\Psi}^f = \Delta \vec{\Psi}^{f,m} - \left(\Delta \vec{\Psi}^{f,m} \cdot \vec{w}^f \right) \vec{\varphi}^f$$

17. Addiere Korrektur zum genäherten Lösungsvektor (+):

$$\vec{\Psi}_{neu}^f = \vec{\Psi}_{alt}^f + \Delta \vec{\Psi}^f$$

18. „Glätten“ (G):

Führe mehrere Iterationsschritte mit $\vec{\Psi}_{neu}^f$ in $F^f \vec{\Psi}_{neu}^f - \vec{h}^f$ auf dem feineren Gitter $\rightarrow \vec{\Psi}_{neu}^f$

19. Orthogonalisiere $\vec{\Psi}(O_V)$:

$$\vec{\Psi}_{\perp}^f = \vec{\Psi}^f - \left(\vec{\Psi}_{alt}^f \cdot \vec{w}^f \right) \vec{\phi}^f$$

20. Orthogonalisiere Residuum und korrigiere $\lambda (O_R^\lambda)$:

$$\vec{r}^f = F^f \vec{\Psi}^f - \vec{h}^f$$

$$\lambda = \vec{\varphi} \cdot \vec{r}^f$$

$$\vec{r}_{\perp}^f = \vec{r}^f - \lambda \vec{w}$$

Kapitel 6

Ergebnisse

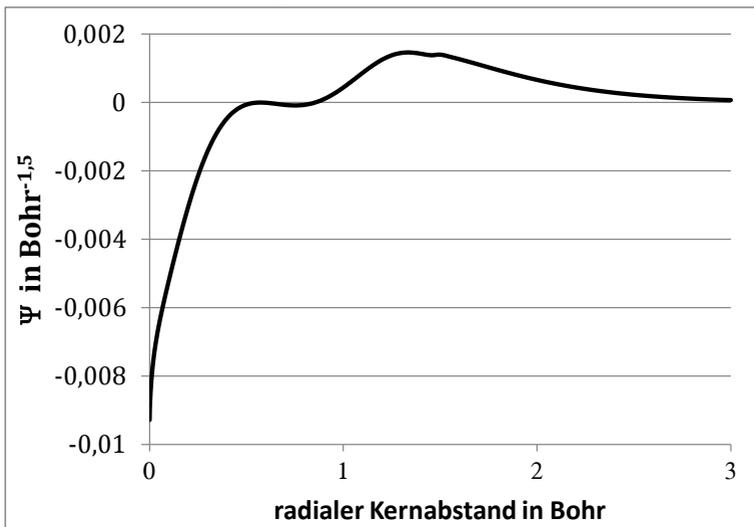
Zum Testen des Programms wurden folgende Systeme verwendet: als Atome Be, N und Ne, als Moleküle LiH und HF. Da OEP und KLI für 1-Niveau-Systeme (wie He, H₂ im Grundzustand) mit Hartree-Fock identisch sind, wurden als einfachste Testsysteme die 2-Niveausysteme Be als Atom und LiH als (gebundenes) Molekül verwendet. Das Stickstoff-Atom als spinpolarisiertes System wird zum Testen des KLI/OEP-Unterschieds verwendet. Als Testsystem mit mehr Niveaus (insbesondere auch für π -Orbitale) wurde das Ne Atom verwendet. Außerdem wird das HF-Molekül mit numerischen Werten für Gesamtenergie und Ionisationspotential vorgestellt.

6.1 Atome

6.1.1 Beryllium

Das Beryllium Atom wurde mit der direkten Berechnung des Potentials laut Gl. 5.30 berechnet. Es wurden Finite Elemente 8. Ordnung verwendet, weil es bei Elementen 4. Ordnung Konvergenzprobleme gab. Dies dürfte daran liegen, dass bei der Berechnung des Potentials Ableitungen berechnet werden müssen, was die FE-Approximationsordnung verschlechtert.

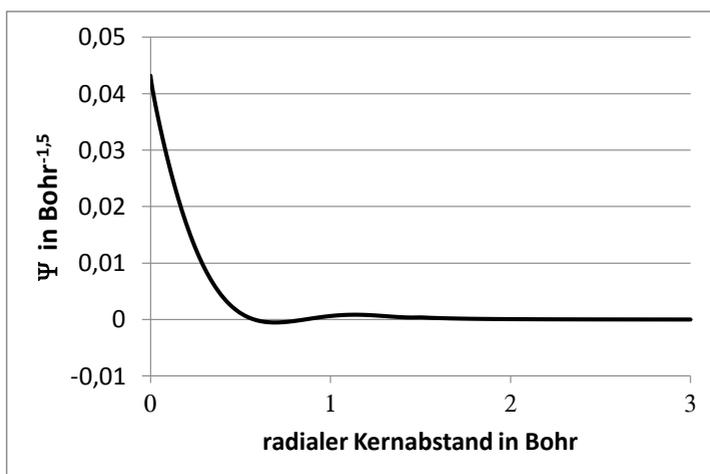
Abbildung 6.1: Orbitalkorrektur 1s



Die Orbitalkorrekturen im selbstkonsistenten Falle sind in

den Diagrammen 6.1 und 6.2 angegeben. Die erste Orbitalkorrektur Ψ_1 hat wegen ihrer Orthogonalität zum 1s-Orbital vergleichbare positive und negative Werte. Dagegen hat die zweite Orbitalkorrektur Ψ_2 , die zum 2s-Orbital orthogonal ist, überwiegend positive Werte. Der schnelle Abfall von Ψ_2 gegenüber Ψ_1 liegt an der Eigenschaft, dass die Orbitalkorrektur zum höchsten Eigenwert den gleichen exponentiellen Abfall wie das Orbital zum zweithöchsten Eigenwert hat, während alle anderen Orbitalkorrekturen wie das Orbital zum höchsten Eigenwert abfallen[53].

Abbildung 6.2: Orbitalkorrektur 2s



Ergebnisse bei Gitterpunktzahlen von 500 bis 4000 (alle Gitter

4. Ordnung finden sich im Anhang A angegeben, für 8. Ordnung müssen jeweils 4 Dreiecke zu einem zusammengefaßt werden) werden in Tabelle 6.1 für KLI und Tabelle 6.2 für OEP angegeben. Die höhere Stellenzahl bei den KLI-Werten spiegelt die bessere scf-Konvergenz wieder: Bei den KLI-scf-Iterationen verbessern sich die Werte stetig: Die Gesamtenergie ist nach 9-10 Iterationen bis auf etwa 10^{-6} genau, die Eigenwerte nach 12-13 Iterationen auf etwa 10^{-6} . Die Gesamtenergie bei OEP(Start: KLI selbstkonsistent) braucht dazu noch weitere 8-9 Iterationen, die Eigenwerte mindestens 16. Die in Klammern angegebenen Werte sind die noch nicht konvergierte Stelle.

Tabelle 6.1: Be (direkt, 8. Ordnung) KLI

Punkte	Gesamtenergie	ϵ_{1s}	ϵ_{2s}
545	-14,57220192	-4,16699	-0,308853
1089	-14,57226450	-4,16682	-0,308853
2113	-14,57228234	-4,16684	-0,308853
4225	-14,57228237	-4,16684	-0,308853
Kümmel[13]	-14,5723	-4,1668	-0,3089
Makmal[16]	-14,57228(3)	-4,1668(3)	-0,3088(5)

Tabelle 6.2: Be (direkt, 8. Ordnung) OEP

Punkte	Gesamtenergie	ϵ_{1s}	ϵ_{2s}
545	-14,5723554(2)	-4,1270(4)	-0,30923(5)
1089	-14,5724147(4)	-4,1256(5)	-0,30922(8)
2113	-14,572432(4)	-4,1256(6)	-0,30922(7)
4225	-14,5724325(6)	-4,1257(0)	-0,30922(8)
Kümmel[13]	-14,5724	-4,1257	-0,3092
Makmal[16]	-14,5724(3)	-4,1257(1)	-0,3092(3)

Die Gesamt- und Orbitalenergien nähern sich sowohl bei

KLI-Näherung als auch bei exaktem OEP einem Grenzwert. Dieser stimmt sowohl mit dem von Kümmel und Perdew[13] als auch mit dem von Makmal et al.[16] jeweils bis zur letzten gültigen Stelle überein. Dabei ist die OEP-Genauigkeit des 1s-Eigenwerts gleich, bei dem 2s-Eigenwert eine Stelle besser. Die OEP-Gesamtenergie hat 2-3 Stellen mehr als bei Makmal et al. Dies könnte an dem hier verwendeten direkten Mixing liegen, das Gleichung 3.11 exakt erfüllt, während das von Makmal et al. verwendete C-Mixing nur eine Näherung ist. Ein Problem des hier verwendeten direkten Mixings ist die schlechte scf-Konvergenz des Austauschpotentials. Dies könnte dazu führen, dass die konvergierte Gesamtenergie nicht das exakte scf-Minimum erreicht. In diesem Fall wäre die konvergierte Gesamtenergie dann als Näherung nur obere Grenze der exakten Gesamtenergie. Es ist zu beachten, dass die Energie schon für 2113 Punkte auf 10^{-7} genau ist und die Eigenwerte auch schon auf die volle Stellenzahl genau sind, während Makmal et al. für ihre Werte ca. 4000 Punkte brauchen. Dies verweist auf die schnellere Konvergenz über die Punktzahl, die FEM gegenüber dem FD-Code hat, den Makmal et al. benutzen.

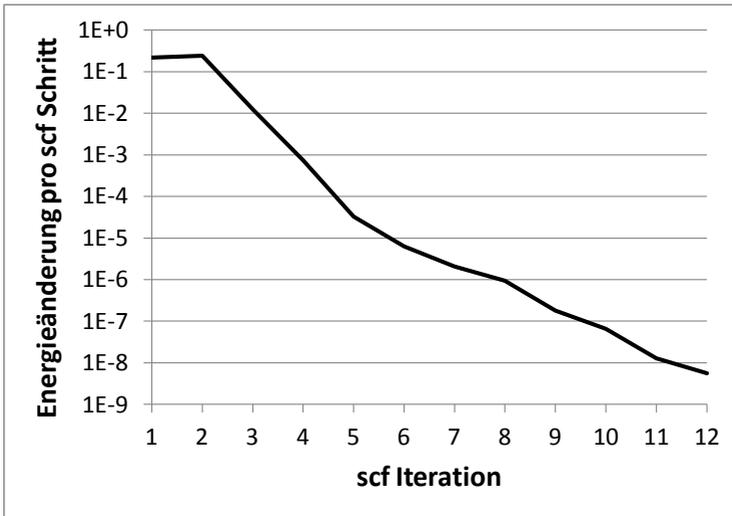
6.1.2 Stickstoff

Für das Stickstoff-Atom ($1s\sigma^2 2s\sigma^2 2p\sigma\downarrow^1 2p\pi\downarrow^2$) wurden für Punktzahlen von 545 bis 16641 Berechnungen durchgeführt.

In Diagramm 6.3 ist die Energieänderung pro scf-Schritt angegeben. Für den Mixingparameter p_{mix} wurde 0,7 gewählt. Es ergibt sich eine schnelle Konvergenz, bis zum 5. Schritt verkleinert sich die Energieänderung um etwa eine Größenordnung, danach um den Faktor 4. Das bedeutet, dass man erwarten darf, dass der restliche scf-Fehler kleiner ist als die letzte Energieände-

zung. Dabei wird die Gesamtenergie im Bereich des steilen Abfalls kleiner, im Bereich des flachen Abfalls wieder größer. Dies weist darauf hin, dass letzterer vom Fehler des Coulombproblems beherrscht wird. Denn nur dort kann durch Fehler des Potentials die Gesamtenergie kleiner als der selbstkonsistente Wert werden. Dies könnte auch damit zusammenhängen, dass die Austauschpotentiale V_{ij} anders als das Hartreepotential V_H direkt aus den Austauschdichten n_{ij} ohne Verwendung von Modelldichten bestimmt werden.

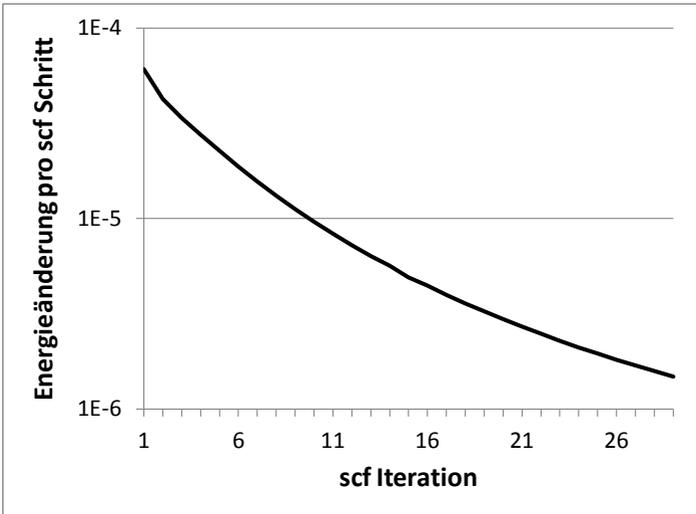
Abbildung 6.3: N: Energieänderung pro scf-Schritt bei KLI



Bei OEP wurden 30 scf-Iterationen durchgeführt. Dabei konnte aber wegen der zunehmend langsamer werdenden scf-Konvergenz

nicht die gleiche Genauigkeit erreicht werden. Für die letzten scf-Iterationen verringerten sich die Energieänderungen um nur noch 5%. In Diagramm 6.4 ist die scf-Konvergenz für OEP bei C-Mixing mit $c_{mix} = 2,5$ angegeben. Hierbei ist die Energieänderung pro scf-Schritt anfangs schon klein, wird aber später nur noch langsam kleiner. Dieses Verhalten dürfte eine Schwäche dieser Mixing-Methode sein. Bei ihr wird davon ausgegangen, dass die Differenz zwischen dem genäherten und dem exakten OEP-Potential durch $S_{\sigma}^{OEP} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \Psi_{i\sigma}^* \varphi_{i\sigma}$ gegeben ist. Dies ist wohl für spätere Iterationen immer weniger der Fall.

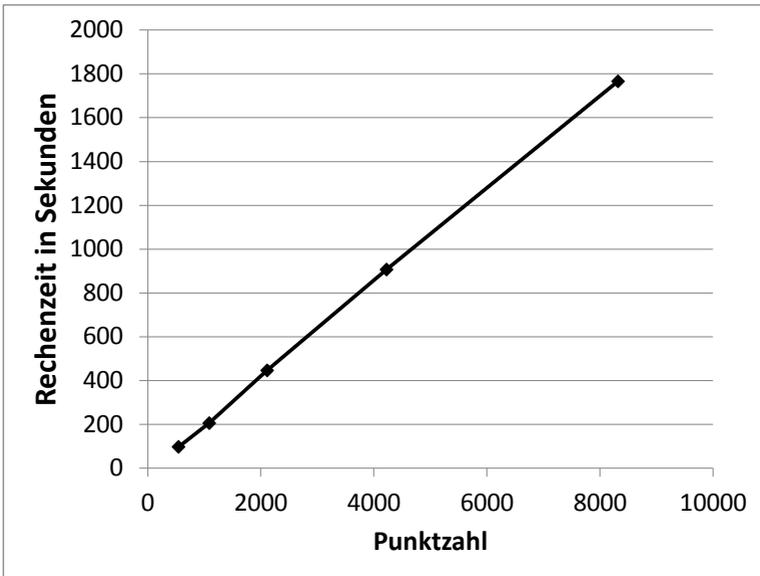
Abbildung 6.4: N: Energieänderung pro scf-Schritt bei OEP



In Diagramm 6.5 ist die Rechenzeit für verschiedene Git-

ter für jeweils eine vollständige OEP-Rechnung (KLI selbstkonsistent/30 scf-Zyklen OEP) angegeben. Man sieht die lineare Abhängigkeit der Rechenzeit von der Punktzahl, wie es für ein Mehrgitterverfahren typisch ist. Ein scf-Zyklus für OEP dauerte dabei 4-5 mal so lang wie für KLI. Insgesamt brauchte ein OEP Rechnung wie oben etwa 13mal so lang wie eine KLI-Rechnung.

Abbildung 6.5: Zeitdauer für OEP-Rechnung für verschiedene Punktzahlen



Die Ergebnisse für die Gesamtenergie und den obersten Eigenwert sind in Tabelle 6.3 angegeben. Wegen der schlechten

scf-Konvergenz ist aber die letzte Stelle unsicher und deshalb in Klammern gesetzt. Schon bei 2000 Punkten für ϵ_{max} und 4000 für E_{tot} ist der Gitterfehler kleiner als 10^{-5} Hartree.

Tabelle 6.3: N: Gesamtenergie und höchster Eigenwert

Punkte	E_{tot}		ϵ_{max}	
	KLI	OEP	KLI	OEP
545	-54,40082	-54,4011(9)	0,570481	-0,5712(0)
1089	-54,40287	-54,4032(4)	0,570469	-0,5711(7)
2113	-54,40303	-54,4033(8)	0,570469	-0,5711(6)
4225	-54,40304	-54,4034(0)	0,570469	-0,5711(6)
8321	-54,40304	-54,4034(0)	0,570469	-0,5711(6)
16641	-54,40304	-54,4034(0)	0,570469	-0,5711(6)
Grabo[53]	-54,4030	-54,4034	0,5705	-0,5712

Eine Größe, bei der die KLI-Näherung den OEP-Wert sehr schlecht wiedergibt, ist die Magnetisierungsdichte $\zeta = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n}$. Während dort der OEP-Wert mit $921,5 \cdot 10^{-6}$ sehr nahe beim Hartree-Fock-Wert $910,8 \cdot 10^{-6}$ liegt, hat KLI mit $-1623 \cdot 10^{-6}$ nicht nur das falsche Vorzeichen sondern auch noch einen großen Betrag. Deshalb ist es interessant, inwiefern von KLI startend dies Ergebnis erreicht wird.

Das Ergebnis ist in Tabelle 6.4 angegeben. Für OEP sind die Spindichten in der letzten Stelle nicht völlig sicher und deshalb in Klammern gesetzt. Aus den Spindichten werden die Differenzdichten $\Delta n = n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$ und die Gesamtdichte $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ und damit die Magnetisierungsdichte ζ berechnet. Die Differenzdichte Δn und die Magnetisierungsdichte ζ aus der Literatur sind wegen umgekehrter Spinpolarisierung hier mit umgekehrtem Vorzeichen wiedergegeben.

Tabelle 6.4: N: Spindichten und Magnetisierung am Kern

Punkte		n_{\uparrow}	n_{\downarrow}	n	Δn	$\zeta/10^{-6}$
545	KLI	100,57723	100,25279	200,83002	0,32444	1615,6
	OEP	100,435(7)	100,619(6)	201,055(3)	-0,183(9)	-914,7
1089	KLI	102,16775	101,83620	204,00395	0,33155	1625,2
	OEP	102,024(4)	102,209(2)	204,233(6)	-0,184(8)	-904,8
2113	KLI	102,89050	102,55688	205,44738	0,33362	1623,9
	OEP	102,745(7)	102,934(7)	205,680(4)	-0,189(0)	-918,9
4225	KLI	102,96303	102,62923	205,59226	0,33380	1623,6
	OEP	102,818(1)	103,007(5)	205,825(6)	-0,189(4)	-920,2
8321	KLI	102,98234	102,64849	205,63083	0,33385	1623,5
	OEP	102,837(4)	103,026(9)	205,864(3)	-0,189(5)	-920,5
16641	KLI	102,98372	102,64986	205,63358	0,33386	1623,6
	OEP	102,838(8)	103,028(3)	205,867(1)	-0,189(5)	-920,4
Li[84]	KLI			205,636	0,3338	
	OEP			205,869	-0,1897	
Grabo[53]	KLI					1623,
	OEP					-921,5

Dabei sieht man, dass die Dichte am Kern sowohl für KLI als auch für OEP wesentlich langsamer über die Punktzahl konvergiert als Gesamtenergie oder Eigenwert. Ein Grund dafür könnte sein, dass die Finite-Element-Methode integrale Größen wie die Gesamtenergie besser behandelt als punktweise Größen wie die Dichte an einem Ort. Dies gilt in diesem Fall besonders, da bei sphärisch-prolaten Koordinaten die Punktdichte zum Kern immer größer wird und damit das Gewicht eines Knotenpunkts am Kernort gegen 0 geht. Daraus ergibt sich häufig ein Überschießen des Ansatzpolynoms am Kernort, so dass ganz in Kernnähe die 1s-Orbitale und damit die Dichte wieder abnehmen. Versuche,

dies mit anderen Koordinatensystemen zu verbessern, schlugen bisher fehl. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die Verbesserung der lokalen Eigenschaften am Kernort die Verschlechterung der integralen Eigenschaften nicht kompensieren kann.

Die Gesamtdichten konvergieren somit langsam, erreichen die Werte von Li et al.[84] aber noch nicht. Die Differenzdichten scheinen gegen einen Wert zu konvergieren, der sich in der letzten Stelle etwas von den von Li et al. angegebenen Werten unterscheidet. Dies könnte an der nicht ganz erreichten scf-Konvergenz liegen. Dasselbe gilt damit auch für die Magnetisierungsdichten, die mit den Werten von Grabo et al.[53] verglichen werden, die sie aus den Werten von Li et al. berechnet haben.

6.1.3 Neon

Beim Neon-Atom wurde für die scf-Konvergenz das S-Mixing (Gl. 5.2) verwendet. Eine möglichst schnelle Konvergenz ergab sich mit $p_{mix} = 0,85$.

Tabelle 6.5: Ne: KLI

Punkte	E_{tot}	ϵ_{1s}	ϵ_{2s}	$\epsilon_{2p\sigma}$	$\epsilon_{2p\pi}$
545	-128,5319156	-30,79807	-1,70711	-0,84945	-0,84945
1089	-128,5434800	-30,80151	-1,70724	-0,84939	-0,84941
2113	-128,5446505	-30,80203	-1,70726	-0,849402	-0,849402
4225	-128,5448286	-30,80209	-1,70726	-0,849402	-0,849402
8321	-128,5448337	-30,80210	-1,70726	-0,849402	-0,849402
Kümmel[12]	-128,5448	-30,8021	-1,7073	-0,8494	-0,8494
Engel[79]	-128,54483				

Dabei ergibt sich für ein genügend großes Gitter volle Übereinstimmung mit den Werten von Kümmel und Perdew[12]. Da-

Tabelle 6.6: Ne: OEP

Punkte	E_{tot}	ϵ_{1s}	ϵ_{2s}	$\epsilon_{2p\sigma}$	$\epsilon_{2p\pi}$
545	-128,5325(5)	-30,81(9)	-1,718(4)	-0,8509(3)	-0,8507(4)
1089	-128,5440(9)	-30,81(9)	-1,718(2)	-0,8507(0)	-0,8507(2)
2113	-128,54523(3)	-30,820(0)	-1,718(1)	-0,8507(1)	-0,8507(1)
4225	-128,54540(9)	-30,820(0)	-1,718(1)	-0,8507(1)	-0,8507(1)
8321	-128,54541(4)	-30,820(0)	-1,718(1)	-0,8507(1)	-0,8507(1)
Kümmel[12]	-128,5454	-30,8200	-1,7181	-0,8507	-0,8507
Engel[79]	-128,54542				

bei ist hier die Gesamtenergie um 1 Stelle genauer, die 1s- und 2s- Orbitalenergien ungenauer als dort. Die dazu notwendige Gittergröße liegt für OEP bei den Eigenwerten bei 1000 oder 2000, bei der Gesamtenergie bei 4000 Punkten. Das liegt an dem relativen Fehler, der für alle Größen bei gegebener Punktzahl ungefähr gleich ist, so dass eine absolute Genauigkeit von 4 Nachkommastellen bei den kleineren Werten zuerst erreicht wird. Die $2p\sigma$ -Orbitale stimmen bei KLI ab 2000 Punkten mit den $2p\pi$ -Orbitalen überein, bei OEP schon ab 1000. Die Gesamtenergie, die Engel et al.[79] angeben, stimmt mit der hier erhaltenen KLI-Näherung genau überein, bei exaktem OEP ergibt sich eine Diskrepanz in der letzten Stelle, die möglicherweise bei Verwendung einer höheren Punktzahl noch verschwindet.

6.2 Moleküle

6.2.1 LiH

Beim LiH Molekül wurde das C-Mixing Gl. 5.1 mit $c_{mix} = 2,5$ verwendet. Die Gesamtenergien konvergieren mit höheren Punktzahlen. Der erreichte KLI-Wert stimmt sowohl mit demjenigen von Engel et al.[79] als auch mit demjenigen von Makmal et al.[16] überein. Bei OEP ergab sich wieder eine schleichende scf-Konvergenz. Deshalb wurde nach 30 scf-Schritten aus dem Quotienten $p = \frac{\Delta E_l}{\Delta E_{vl}}$ der letzten und vorletzten Energieänderungen quasi als Extrapolation eine Abschätzung gemacht. Für eine geometrische Reihe gilt für die Summe der unendlich vielen Restglieder : $\Delta E_{exakt} = E_l \cdot \frac{p}{1-p}$. Damit ergab sich für alle Gitter eine Fehlerabschätzung von etwa $1 \cdot 10^{-5}$. Da aber bei diesen Rechnungen p langsam größer wird, ist diese Abschätzung als eine untere Grenze zu verstehen. Entsprechend wurde die 5. Nachkommastelle als nicht konvergiert gekennzeichnet.

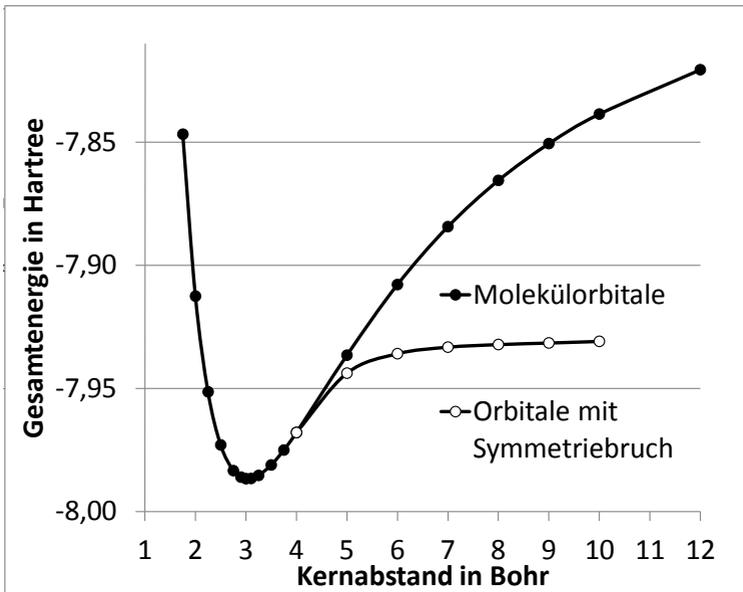
Tabelle 6.7: LiH (R=3,0141)

Punkte	KLI	OEP
545	-7,986.683.8	-7,986.7(9)
1089	-7,986.790.1	-7,986.8(9)
2113	-7,986.806.2	-7,986.9(0)
4225	-7,986.806.9	-7,986.9(0)
8321	-7,986.807.0	-7,986.9(0)
Engel[79]	-7,986.81	
Makmal[16]	-7,98680(8)	-7,98691(9)

Im Rahmen dieser Ungenauigkeiten stimmt das Ergebnis mit dem um eine Stelle genaueren von Makmal et al. überein(unbeschadet

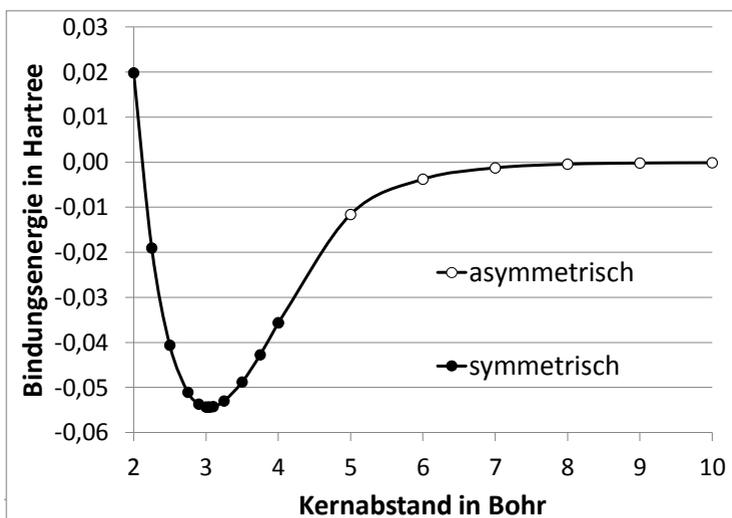
des etwas anderen Kernabstands $R=3,015$ Bohr bei ihnen).

Abbildung 6.6: KLI Gesamtenergie von LIH



Mit 545 Punkten wurden die Gesamtenergien für verschiedene Kernabstände mit dem KLI-Potential berechnet. Diese sind in Diagramm 6.6 als schwarze Punkte angegeben. Da die Gesamtenergie für ein Li-Atom tiefer als $-7,43$ Ha und für ein H-Atom im exakten Fall $-0,5$ Ha ist, wird für R größer als 5 Bohr die Molekülenergie größer als die der getrennten Atome. Dieser

Abbildung 6.7: KLI Bindungsenergie von LiH



schon länger bekannte Effekt, der auch bei Hartree-Fock auftritt, liegt daran, dass die Wellenfunktion als Slaterdeterminante von bezüglich des Spins symmetrischen Molekülorbitalen für große R nicht gegen die jeweiligen atomaren Wellenfunktionen konvergiert, sondern nicht verschwindende ionische Anteile hat. Für den Spindichte-Formalismus läßt sich eine Konvergenz aber durch künstliches Einführen eines Symmetriebruchs erreichen. Dies wurde hier erreicht, indem für einen Kernabstand $R = 10$ Bohr das $2\sigma \uparrow$ -Orbital mit 0,99 besetzt wurde. Die so erhaltenen asymmetrischen Orbitale wurden dann als Startorbitale für

eine selbstkonsistente Berechnung des LiH-Moleküls bei $R=10$ verwendet. Die so erhaltenen Orbitale dienen dann als Startorbitale für $R=9$. Dieses Vorgehen wurde dann bis $R=4$ wiederholt. Für $R=4$ konvergierten die OPrbitale dann zum symmetrischen Zustand. Die damit erhaltenen Gesamtenergien sind in Diagramm 6.6 als weiße Punkte wiedergegeben. Hiermit wird die Dissoziation dann richtig wiedergegeben.

In Diagramm 6.7 ist dann die Dissoziationskurve von LiH wiedergegeben. Zur Berechnung der Gesamtenergie der Atome reichte es häufig aus, diese lediglich bei $R=3$ zu berechnen. Für große R ergäbe das aber positive Werte. Der Grund dafür liegt an dem für große R schlechter werdenden Koordinatensystem. Dies Problem wurde behoben, indem ab $R=4$ die Bindungsenergien aus Atomenergien mit dem gleichen Gitter berechnet werden.

Für die 22 Molekül- und 9 Atomrechnungen wurde insgesamt eine CPU-Zeit von 3 Minuten gebraucht. Da OEP-Rechnungen etwa 13mal mehr Zeit brauchen, kann der CPU Zeitaufwand für eine entsprechende OEP-Rechnung auf 40 min geschätzt werden.

6.2.2 HF

Das HF-Molekül wurde in seiner Grundzustandskonfiguration $1s\sigma^2 2s\sigma^2 2p\sigma^2 2p\pi^4$ mit dem experimentellen Abstand $R=1,7329$ Bohr[79, 81] gerechnet. Dabei wurden bei S-Mixing(Gl. 5.2) mit $p_{mix}=0,7$ Gitter von 500 bis 8000 Punkten verwendet, so dass für die Gesamtenergie eine Genauigkeit von 10^{-5} für KLI und 10^{-4} Hartree für OEP erreicht wurde. Dabei wurden für KLI 19 und das anschließende OEP 30 scf-Iterationen benötigt.

Der in Tabelle 6.8 angegebene KLI-Energiewert stimmt mit dem numerischen Ergebnis von Grabo et al[53] auf alle vier von

ihm angegebenen Stellen überein. Der Unterschied zu Engel et al.[79] sollte an der Ungenauigkeit der dort verwendeten Basissatzmethode liegen. So erhalten sie für das zu HF isoelektronische Neon einen um 0,17 mHa kleineren Wert als bei ihrer Finite-Differenzen Rechnung. Für die OEP Ergebnisse gibt es meiner Wissens bis heute keine geeigneten Vergleichswerte: Die beiden mit Basissatzmethoden erhaltenen Ergebnisse von Ivanov et al.[81] und Hamel et al.[83] liegen beide sogar höher als der KLI-Wert. Dagegen muß der exakte OEP-Wert tiefer als der KLI-Wert liegen, weil das exakte OEP-Potential dasjenige lokale Potential ist, das die Gesamtenergie als Funktional der KS-Orbitale minimiert.

Tabelle 6.8: HF, R=1,7329

Punkte	Gesamtenergie	
	KLI	OEP
545	-100,053.577.55	-100,054.7
1089	-100,065.735	-100,066.9
2113	-100,067.255	-100,068.36
4225	-100,067.521	-100,068.6
8321	-100,067.531.7	-100,068.6
Engel[79]	-100,067.67	
Grabo[53]	-100,067.5	
Hamel[83]		-100,051.9
Ivanov[81]		-100,056.51

In Tabelle 6.9 sind die obersten Eigenwerte für die verschiedenen Punktzahlen angegeben. Nur diese Eigenwerte haben eine direkte physikalische Bedeutung als negatives Ionisationspotential. Bei KLI ergibt sich wieder volle Übereinstimmung mit den 4 Stellen von Grabo et al.[53]. Bei OEP ergibt sich eine

schnelle Konvergenz über die Punktzahl, so dass der Diskretisierungsgrenzwert bereits erreicht ist. In eV umgerechnet ist dieser Grenzwert in Tabelle 6.9 angegeben. Dabei beträgt der Fehler wegen der begrenzten Stellenzahl umgerechnet etwa 0,1-0,2 meV.

Tabelle 6.9: HF, R=1,7329

Punkte	ϵ_{max}	
	KLI	OEP
545	-0,645.33	-0,649.58
1089	-0,645.29	-0,649.56
2113	-0,645.28	-0,649.55
4225	-0,645.28	-0,649.55
8321	-0,645.28	-0,649.55
Grabo et al.[53]	-0,645.3	
Ionisationspot.(eV)		
diese Arbeit		17,6750
Hamel[83]		17,70
Görling[62]		17,4

Damit sind die hier erreichten Werte um 2 Größenordnungen genauer als die bisherigen von Hamel et al.[83]. Der Unterschied zwischen beiden Werten könnte aber auch am kleineren von ihnen verwendeten Kernabstand R=1,706 bei ihnen liegen. Der Wert von Görling et al.[62] ist noch deutlich schlechter. Dies ist nicht überraschend, da Görling et al. selbst auf die starke Abhängigkeit von der Basis mit möglichen Verschiebungen bis zu 1 eV hinweisen.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Bei dem Beryllium-Atom wurde gezeigt, dass sowohl die Gesamtenergien als auch die Energieniveaus der einzelnen Elektronen sowohl für die KLI-Näherung als auch für die volle OEP-Rechnung mit den numerischen Ergebnissen von Kümmel und Perdew[13] sowie den Werten von Makmal et al. [16] auf alle angegebenen mindestens 4 Stellen übereinstimmen. Bei der Gesamtenergie waren diese Werte um mindestens 2 Stellen, bei den Orbitalenergien um bis zu 1 Stelle besser. Diese Genauigkeit erforderte für diese FEM höherer Ordnung auch weniger Punkte. Bei dem Stickstoff-Atom wurde gezeigt, dass, während KLI recht schnell und kontinuierlich konvergiert, die C-Mixing-Methode immer schlechter wird und sich zwischen 10^{-5} und 10^{-6} totläuft. Außerdem wurde der lineare Zusammenhang zwischen verwendeter Punktzahl und Rechenzeit aufgezeigt. Dabei

wurde bei einer Punktzahl von 4000 Punkten bereits die maximale Genauigkeit erzielt. Diese schnelle Konvergenz war dagegen für die Ladungsdichte nicht gegeben, wo die Genauigkeit von Li et al. nicht ganz erreicht wurde. Die Magnetisierungsdichte in KLI-Näherung wurde genau, die in OEP-Rechnungen mit geringen Diskrepanzen wiedergegeben. Bei dem Neon-Atom stimmten ebenfalls Gesamtenergie und Energieniveaus mit den Ergebnissen von Engel et al.[79] sowie Kümmel und Perdew auf alle gültigen 3-5 Dezimalen überein. Somit kann das Programm dieser Arbeit auch Moleküle mit π -Elektronen berechnen.

Für das LiH-Molekül wurde gezeigt, dass die Gesamtenergie bei KLI-Näherung mit dem numerischen Wert von Engel et al. sowie Makmal et al. auf 5 Stellen übereinstimmt. Für OEP ergab sich eine Übereinstimmung der 4 konvergierten Stellen. Damit ist auch für Moleküle gezeigt, dass OEP-Ergebnisse erreicht werden. Es wurde außerdem gezeigt, dass eine KLI-Dissoziationskurve erstellt werden konnte, die sehr wenig Rechenzeit braucht, so dass auch für das aufwendige OEP dies schnell durchführbar sein sollte. Für HF ergab sich eine Genauigkeit von 4 Dezimalenstellen, die bei KLI durch einen Vergleich bestätigt werden konnten. Außerdem wurde das Ionisationspotential etwa zwei Größenordnungen (bis auf etwa 0,2 meV) besser als Rechnungen mit Basissätzen bestimmt.

Hier wurde gezeigt, dass man mit der Finite-Elemente-Mehrgitter-Methode sowohl Atome als auch 2-atomige Moleküle genau berechnen kann. Dabei sind im Prinzip wegen der Konvergenz der FE-Methode mit der Punktzahl noch höhere Genauigkeiten erreichbar. Dies ist wegen der immer langsameren scf-Konvergenz bei der Lösung der OEP-Gleichungen nur bis zu einer gewissen Grenze erreichbar. Da diese aber kleiner als 0,1 mHa ist, kann die hier vorgestellte Methode benutzt werden,

um nicht nur bei Atomen, bei denen man die entstehenden 1-dimensionalen OEP-Gleichungen schon länger lösen kann, sondern auch bei 2-atomigen Molekülen Benchmark-Rechnungen durchzuführen.

Eine Verbesserung der Genauigkeit müßte über eine Verbesserung der OEP-Iteration gehen. Diese könnte von einem Vergleich mit genauen 1D-OEP-Rechnungen profitieren. Zur Verbesserung der Spindichten am Kern wäre ein andres Koordinatensystem zu versuchen. Die hier vorgestellte Methode kann wegen ihrer allgemeinen Formulierung problemlos auf andere Austausch- und Korrelationsfunktionale (Hybridfunktionale oder mit EXX kompatible Korrelation) erweitert werden. Dazu ist kein wesentlich größerer Programmieraufwand nötig als z.B. der Einbau eines neuen GGA-Funktional. Außerdem ist wegen der großen Geschwindigkeit (Mehrgitter!) auch eine Erweiterung für schwerere Moleküle, bei denen größere Punktzahlen nötig sind, möglich. Dazu gehört auch speziell eine Erweiterung ins Relativistische, weil es bereits ein ähnliches FEM-Programm zur Lösung der Dirac-Fock-Slater-Gleichungen gibt[85].

Literaturverzeichnis

- [1] H. Eschrig, *The Fundamentals of Density Functional Theory*, Teubner, Stuttgart-Leipzig, 1996
- [2] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999)
- [3] J.P. Perdew, K. Schmidt, in *Density Functional Theory and its Applications to Materials*, herausgegeben von V. Van Doren et al. (American Institute of Physics, 2001)
- [4] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993)
- [5] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993)
- [6] J. Tao, *J. Chem. Phys.* **116**, 2335 (2002)
- [7] M. Jain, J. R. Chelikowsky, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 216806 (2011)
- [8] X. Ren et al., *Phys. Rev. Lett.* **106**, 153003 (2011)
- [9] A. Makmal, S. Kümmel, L. Kronik, *Phys. Rev. A.* **83**, 062512 (2011)

- [10] J.B. Krieger, Y. Li, G.J. Iafrate, Phys. Rev. A **46**, 5453 (1992)
- [11] J.B. Krieger, Y. Li, G.J. Iafrate, in *Density Functional Theory*, herausgegeben von R.M. Dreizler und E.K.U. Gross (Plenum Press, New York, 1995), S.191
- [12] S. Kümmel, J.P. Perdew, Phys. Rev. Lett. **90**, 43004 (2003)
- [13] S. Kümmel, J.P. Perdew, Phys. Rev. B **68**, 35103 (2003)
- [14] M. Cinal, A. Holas, Phys. Rev. A **83**, 062515 (2011)
- [15] J. J. Fernandez et al., Phys. Rev. A **85**, 012512 (2012)
- [16] A. Makmal, S. Kümmel, L. Kronik, J. Chem. Theory Comput. **5**, 1731 (2009)
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964)
- [18] W. Kohn, I.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)
- [19] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89 (1928)
- [20] J. Eichler, U. Wille, Phys. Rev. Lett. **33**, 56 (1974)
- [21] A. Nagy, Phys. Reports **298**, 1 (1998)
- [22] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980)
- [23] U. von Barth, L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972)
- [24] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980)
- [25] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. A **47**, 2800 (1993)

- [26] J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids 91*, herausgegeben von P. Ziesche und H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin, 1991), S. 11
- [27] J. P. Perdew et al., Phys. Rev. B **46**, 6671 (1991)
- [28] A. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988)
- [29] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
- [30] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **104**, 1040 (1996)
- [31] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, J. Chem. Phys. **105**, 9982 (1996)
- [32] J. P. Perdew, M. Levy, Phys. Rev. B **56**, 16021 (1997)
- [33] J. Tao et al., Phys. Rev. A **63**, 032513 (2001)
- [34] V. N. Staroverov et al., J. Chem. Phys. **119**, 12129 (2003)
- [35] F. Cora et al., Struct. Bonding (Berlin), **113**, 171
- [36] J. Paier et al., J. Chem. Phys. **124**, 154709; **125**, 249901(E) (2006)
- [37] T. Bally, G. N. Sastry, J. Phys. Chem. A **101**, 7923 (1997)
- [38] G. Orlova, J. D. Goddard, Mol. Phys. **100**, 483 (2002)
- [39] C. di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, Phys. Rev. Lett. **97**, 166803 (2006)
- [40] P. J. Hay et al., J. Chem. Phys. **125**, 034712 (2006)

- [41] J. Jaramillo, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **118**, 1068 (2003)
- [42] A. V. Arbuznikov, Chem. Phys. Lett. **440**, 160 (2007)
- [43] P. Mori-Sanchez, A. J. Cohen, W. Yang, J. Chem. Phys. **124**, 091102 (2006)
- [44] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **119**, 2972 (2003)
- [45] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **122**, 064101 (2005)
- [46] A. Görling, M. Levy, Phys. Rev. B **47**, 13105 (1993)
- [47] A. Görling, M. Levy, Phys. Rev. A **50**, 196 (1994)
- [48] A. Görling, M. Levy, Int. J. Quantum Chem. **29**, 93 (1995)
- [49] I. Grabowski et al., J. Chem. Phys. **116**, 4415 (2002)
- [50] I. Grabowski et al., J. Chem. Phys. **135**, 114111 (2011)
- [51] S. Grimme, J. Chem. Phys. **124**, 034108 (2006)
- [52] S. Kümmel, L. Kronik, Rev. Mod. Phys. **80**, 3 (2008)
- [53] T. Grabo, T. Kriebich, S. Kurth, E.K.U. Gross, in *Strong Coulomb Correlations in Electronic Structure: Beyond the Local Density Approximation*, herausgegeben von V. I. Anisimov (Gordon & Breach, Tokyo, 1998), S.1
- [54] E. Engel, in *A Primer in Density Functional Theory*, herausgegeben von F. N. C. Fiolhais und M. Marques (Springer Verlag, Berlin, 2003), S.56

- [55] S. J. A. Van Gisbergen et al., Phys. Rev. Lett. **83**, 694 (1999)
- [56] S. Kümmel, L. Kronik, Comput. Mater. Sci. **35**, 321 (2006)
- [57] S. Kümmel, J. Comput. Phys. **201**, 333 (2004)
- [58] T. Körzdörfer, M. Mundt, S. Kümmel, Phys. Rev. Lett.**100**, 133004 (2008)
- [59] A. M. Teale, D. J. Tozer, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 2991 (2005)
- [60] J. D. Talman, W. F. Shadwick, Phys. Rev. A**14**, 36 (1976)
- [61] J.B. Krieger, Y. Li, G.J. Iafrate, Phys. Rev. A **45**, 101 (1992)
- [62] A. Görling, Phys. Rev. Lett. **83**, 5459 (1999)
- [63] P. J. Wilson, D. J. Tozer, Chem. Phys. Lett. **337**, 341 (2001)
- [64] A. V. Arbuznikov, M. Kaupp, Chem. Phys. Lett. **386**, 8 (2004)
- [65] W.Hieringer , F. Della Sala, A. Görling Chem. Phys. Lett. **383**, 115 (2004)
- [66] O. B. Lutnaes et al., J. Chem. Theory Comput. **2**, 827 (2006)
- [67] A. M. Teale, A. J. Cohen, D. J. Tozer, J. Chem. Phys. **126**, 074101 (2007)
- [68] M. Fuchs et al., Phys. Rev. B **76**, 115109 (2007)

- [69] A. Dreuw et al., J. Chem. Phys. **119**, 2943 (2003)
- [70] G. K.-L. Chan, J. Chem. Phys. **110**, 4710 (1999)
- [71] M. J. Allen, D. J. Tozer, Mol. Phys. **100**, 433 (2002)
- [72] J.P. Perdew et al., Phys. Rev. Lett. **49**, 1691 (1982)
- [73] D. Heinemann, Dissertation Gh Kassel, 1987
- [74] J. Stoer, R. Bulirsch, Numerische Mathematik 2, Springer, Berlin Heidelberg, 5.Aufl. 2005
- [75] W.L. Briggs, A Multigrid Tutorial, SIAM, Philadelphia, 2.Aufl. 2000
- [76] D. Heinemann, Programm HF(S)MULT Vers. 2.1.1 (1998)(unveröffentlicht)
- [77] A. v. Kopylow, D. Heinemann, D.Kolb, J. Phys. B. **31**, 4743 (1998)
- [78] A. v. Kopylow, D.Kolb, Chem. Phys. Lett. **295**, 439 (1998)
- [79] E. Engel, A. Höck, R.M. Dreizler, Phys. Rev. A **62**, 42502 (2000)
- [80] F. Della Sala, A. Görling, J. Chem. Phys. **115**, 5718 (2001)
- [81] S. Ivanov, S. Hirata, R.J. Bartlett, Phys. Rev. Lett. **83**, 5455 (1999)
- [82] R.P. Muller, M.P. Desjarlais, J. Chem. Phys. **125**, 54101 (2006)

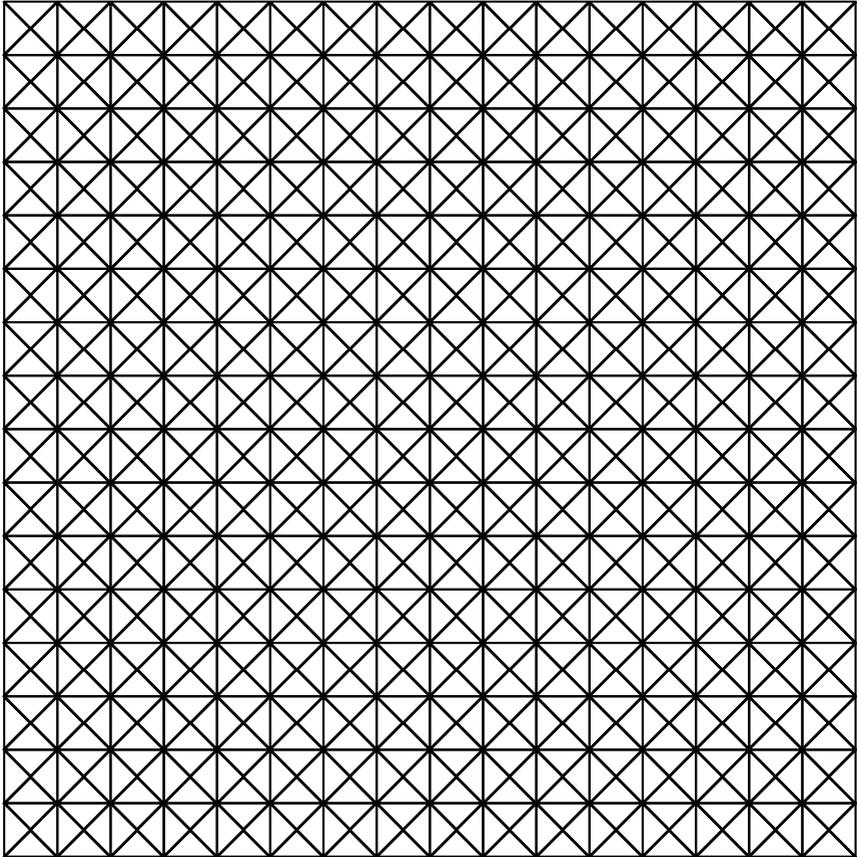
- [83] S. Hamel, M. E. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **116**, 8276 (2002)
- [84] Y. Li, J. B. Krieger, G. J. Iafrate, *Phys. Rev. A* **47**, 165 (1993)
- [85] L.-J. Yang, Dissertation Gh Kassel, 1991

Anhang A

Mehrgitter

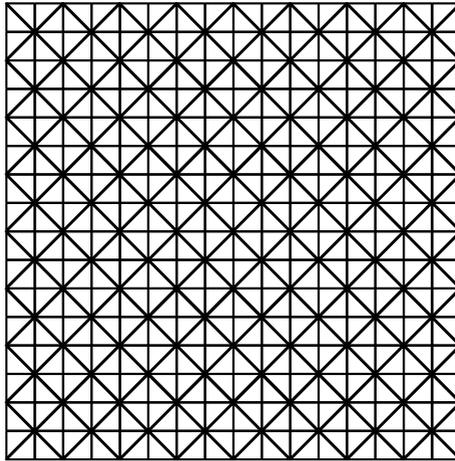
Die Bezeichnungen oberhalb der Gitter beziehen sich auf den Fall des größten in dieser Arbeit verwendeten Gitters. Die Gitter mit weniger Punkten haben entsprechend die kleineren als Untergitter.

feinstes Gitter



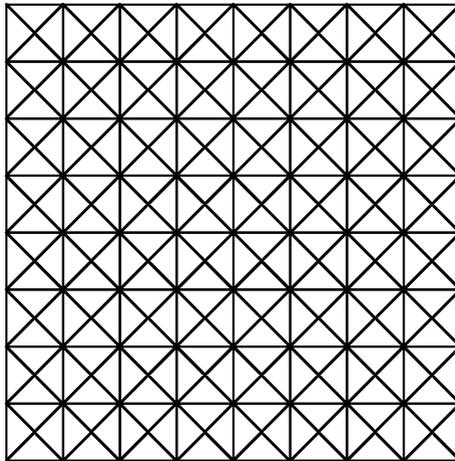
8321 Punkte, 1024 Elemente

2.feinstes Gitter



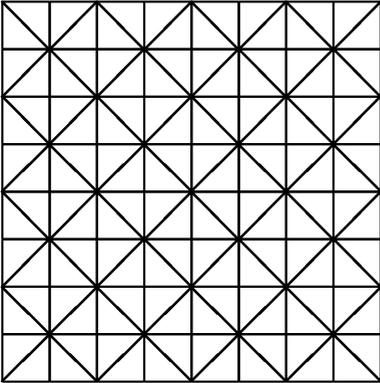
4225 Punkte, 512 Elemente

3.feinstes Gitter



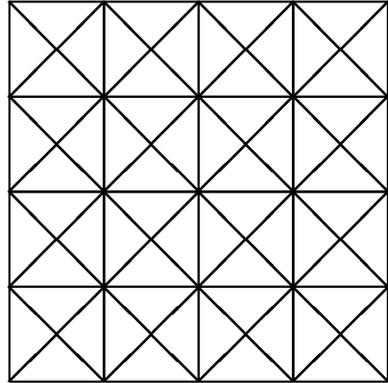
2113 Punkte, 256 Elemente

3.größtes Gitter



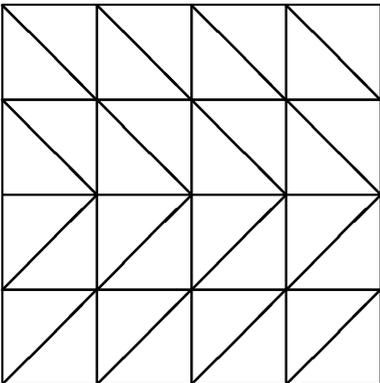
1089 Punkte, 128 Elemente

2. größtes Gitter



545 Punkte, 64 Elemente

größtes Gitter



289 Punkte, 32 Elemente

Anhang B

Erweiterte Matrix F^+

Die erweiterte Matrix F^+ ist gegeben durch:

$$F_{i\sigma}^+ = \begin{pmatrix} F_{i\sigma} & \vec{w}_{i\sigma} \\ \vec{w}_{i\sigma}^T & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

$$\text{mit } F_{i\sigma} = H - \epsilon_{i\sigma} \cdot S \quad (\text{B.2})$$

$$\text{und } \vec{w}_{i\sigma} = S\varphi_{i\sigma} \quad (\text{B.3})$$

Dabei sind H die Energiematrix, S die positiv definite Überlappmatrix. φ_i ist der i-te Eigenvektor und ϵ_i der zugehörige Eigenwert des verallgemeinerten Eigenwertproblems

$$H\varphi_{i\sigma} = \epsilon_{i\sigma} \cdot S\varphi_{i\sigma} \quad (\text{B.4})$$

Die Eigenvektoren $\{\vec{\varphi}_{i\sigma}\}$ sind orthonormal:

$$\vec{\varphi}_{i\sigma}^t S \vec{\varphi}_{j\sigma} = 0 \quad (\text{B.5})$$

Zu dieser erweiterten Matrix gehört eine erweiterte Überlappmatrix S^+ :

$$S^+ = \begin{pmatrix} S & \vec{0} \\ \vec{0}^T & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

Mit ihr bilden die erweiterte Vektoren \vec{v}^+ ihr Skalarprodukt:

$$\langle \vec{a}^+ | \vec{b}^+ \rangle = (\vec{a}^+)^t S \vec{b}^+ \quad (\text{B.7})$$

Es gilt nun:

$$\begin{aligned} F_{i\sigma}^+ \cdot \begin{pmatrix} \vec{\varphi}_{j\sigma} \\ 0 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} F_{i\sigma} & \vec{w}_{i\sigma} \\ \vec{w}_{i\sigma}^T & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{\varphi}_{j\sigma} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{i\sigma} \vec{\varphi}_{j\sigma} \\ \vec{\varphi}_{i\sigma}^t S \vec{\varphi}_{j\sigma} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} (\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{i\sigma}) S \vec{\varphi}_{j\sigma} \\ \delta_{ij} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Für $j \neq i$:

$$F_{i\sigma}^+ \cdot \begin{pmatrix} \vec{\varphi}_{j\sigma} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{i\sigma} & \vec{w}_{i\sigma} \\ \vec{w}_{i\sigma}^T & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{\varphi}_{j\sigma} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.9})$$

$$= (\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{i\sigma}) \begin{pmatrix} S & \vec{0} \\ \vec{0}^T & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{\varphi}_{j\sigma} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.10})$$

Also sind die $\begin{pmatrix} \vec{\varphi}_{j\sigma} \\ 0 \end{pmatrix}$ für $j \neq i$ bezüglich S^+ Eigenvektoren mit dem Eigenwert $\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{i\sigma}$.

Für $j = i$:

$$F_i^+ \cdot \begin{pmatrix} \vec{\varphi}_{i\sigma} \\ 0 \end{pmatrix} = S^+ \begin{pmatrix} \vec{0} \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.11})$$

Außerdem gilt:

$$F_i^+ \cdot \begin{pmatrix} \vec{0} \\ 1 \end{pmatrix} = S^+ \begin{pmatrix} \vec{\varphi}_{i\sigma} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.12})$$

Aus B.11 und B.12 erhält man:

$$F_i^+ \cdot \begin{pmatrix} \vec{\varphi}_{j\sigma} \\ \pm 1 \end{pmatrix} = \pm 1 \cdot S^+ \begin{pmatrix} \vec{\varphi}_{j\sigma} \\ \pm 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.13})$$

Also ergibt sich für F^+ im Unterschied zu F kein Eigenwert gleich 0.

Da die beiden Eigenwerte ± 1 deutlich von 0 verschieden sind ist auch bei Fehlern in $\epsilon_{i\sigma}$ keine Probleme bei der Matrixinversion zu erwarten.

Anhang C

Beschreibung der Eingabedatei

Zeile

```
1. 5 6 0 0 0 1 1 0 1 0 0
2. Test: System: Be; Program Version: Ver_2_0      31.12.97
3. 4.0 1.0 0.0 1.0
4. 1 0.0 0.0 0.0 0.0
5. 3 'HFS' 1 90.7
6. 30 0.90 1.00 1.0 2
7. 50 0.30 10 0.0
8. 1.0E+00 1.0E-3 1.0E-5 1.0E-6
9. 1
10. 3.00 -1.0, 1.0, 0.0, 25.0
11. 2
12. 1, 0, 0, 2.00, -3.7, 1.0E-00
```

```

13.  2, 0, 0, 2.00, -0.2,  1.0E-01
14.  'grid2_p8'
15.  'Be.vct'
16.  14, 0, 1.0E-11,  2
17.  14, 0, 1.0E-11,  2, 0
18.  14, 0, 1.0E-11,  2
19.  99, 99, 'WAV.Be.g2_p8'
20.  99, 99, 'OCO.Be.g2_p8'
21.  0, 0, 'PROTOCOLL'
22.  'ENDE', 'B_1.vct'
23.  'SOEP', 'SOEP.Be.g2_p8'

```

In dieser Version des Programms ist die Eingabedatei in den meisten Positionen wie in Version 2.1.1 des FE-Codes von Heine mann[73]. Es werden deshalb nur die Abweichungen davon erklärt. Zeile 8 geht dabei auf von Kopylow zurück, wird hier aber aufgeführt, weil es für die hier vorgestellten KLI-Rechnungen verwendet wird.

Zeile 5:

Die letzte Zahl in dieser Zeile gibt das verwendete Funktional an. Für Werte unter 1 gibt es den Slaterschen Austauschparameter an. Für größere Werte geben die Einerziffern das Korrelationsfunktional(0 : kein Korrelationsfunktional), die Zehnerziffern das Austauschfunktional an. Hier wird für XX-KLI 60, für XX-OEP 90 eingeführt.

Zeile 7:

In dieser Zeile stehen die Konvergenzparameter für den OEP-Teil. Deshalb kommt sie nur bei OEP-Rechnungen vor. Die erste Zahl gibt die maximale Anzahl der durchzuführenden scf-

Iterationen an. Die zweite Zahl ist der Mixingparameter p_{mix} , da es oft sinnvoll ist, ihn kleiner als bei der KLI-Startrechnung zu wählen. Die dritte Zahl gibt die Anzahl der $V - \Psi$ -Zyklen pro scf-Iteration an. Die vierte Zahl gibt den OEP-Mixingparameter c_{mix} aus Gl. 5.1. Außerdem dient er als Schalter für die direkte V_{OEP} -Berechnung nach Gl. 3.11 ($c_{mix} = 0$) oder für das S-Mixing nach Gl.5.2 ($c_{mix} < 0$).

Zeile 8:

Die erste Zahl gibt bei KLI-Rechnungen an, bis zu welcher relativen Abweichung des Eigenwerts vom höchstliegenden das zugehörige Niveau noch als entartet zu betrachten ist, d.h. nicht bei der Berechnung der KLI-Verschiebungen $\Delta_{i\sigma}$ berücksichtigt wird.

Zeile 20:

Hier werden im OEP-Fall die Orbitalkorrekturen $\Psi_{i\sigma}$ analog zu den Orbitalen in Zeile 19 ausgegeben.

Zeile 23:

Hier können zusätzlich zu den Orbitaldichten $\rho_{i\sigma}$ auch S_{σ}^{OEP} und $V_{KLI/OEP}^{xc}$ an Punkten, die durch eine externe Datei gegeben werden, ausgegeben werden. Die Potentiale werden dabei immer direkt aus den Wellenfunktionen $\varphi_{i\sigma}$ und den Orbitalkorrekturen $\Psi_{i\sigma}$ gemäß Gleichung 3.11 berechnet.

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Dietmar Kolb für die interessante Themenstellung sowie die hilfreichen Diskussionen.