

**Genauere Berechnung
der
totalen Energien
für kleine
Moleküle und Atomcluster
mit
der Dirac–Fock–Slater Methode**

Inaugural–Dissertation
zur Erlangung der
Doktorwürde der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Universität Gesamthochschule Kassel

von
Dipl. Phys. **Turgut Baştuğ**
aus Kırşehir/Türkei

Januar 1994

1. Gutachter: Prof. Dr. B. Fricke
2. Gutachter: Prof. Dr. D. Kolb

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 1994

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Einführung	3
2.2	Hartree-Fock-Slater-Gleichungen	4
2.3	Dichtefunktional-Theorie	7
2.4	Dirac-Fock-Slater-Gleichungen	8
2.5	Lösung der Dirac-Fock-Slater-Gleichungen	10
2.6	Konstruktion der Symmetrie-Orbitale	11
3	Approximationen der DFS-Methode	14
3.1	Berechnung der direkten Coulomb-Potentiale	14
3.1.1	Self-Consistent-Charge Näherung	15
3.1.2	Least Square Fit der Dichte	16
3.2	Berechnung der totalen Energie	18
4	Verbesserung der Approximationen	20
4.1	Fit der Dichte, die den Fehler der Energie minimiert	20
4.2	Variationale Konsistenz des Energiefunktionals	21
4.3	Vergleich des Fehlers in der totalen Energie	24
5	Integration der Matrixelemente	30
5.1	Raumaufteilung	30
5.1.1	Bestimmung des Integrationsraumes	31
5.1.2	Aufteilung des Raumes in atomare Zellen (Voronoy Zellen) . .	33
5.1.3	Aufteilung der atomaren Zellen in weitere Teilräume (atomare Kugel und Pyramidenstümpfe)	34
5.2	Integration in den Teilräumen	35
5.2.1	Integration über die atomare Kugel	35
5.2.2	Integration über die Pyramidenstümpfe	36
5.2.3	Integration im Außenraum	37
5.3	Ausnutzung der Symmetrie	37
5.4	Test der Genauigkeit	37

6	Frozen–Core Näherung (FC)	41
6.1	Orthonormierung der Core–Valenz Zustände	42
6.2	FC Näherung	44
6.3	Berechnung der totalen Energie in der FC Näherung	45
6.4	Vergleich von All–Elektronen und FC–Rechnungen	50
7	Ergebnisse	52
7.1	Studie der Basisabhängigkeit	52
7.2	Untersuchung des relativistischen Effektes	55
7.3	Berechnung der Molekülstrukturen	56
7.3.1	Potentialenergiekurven für zweiatomige Moleküle	57
7.3.2	Potentialenergieflächen für dreiatomige Moleküle	60
7.4	Berechnung der Anregungs– und Ionisationsenergien	65
8	Zusammenfassung und Ausblick	66

Abbildungsverzeichnis

4.1	PostScripttest	25
4.2	PostScripttest	26
4.3	PostScripttest	27
4.4	PostScripttest	28
4.5	PostScripttest	29
5.1	testfigure	32
5.2	testfigure	33
5.3	testfigure	34
6.1	PostScripttest	51
7.1	PostScripttest	53
7.2	PostScripttest	54
7.3	PostScripttest	58
7.4	PostScripttest	59
7.5	PostScripttest	61
7.6	PostScripttest	62
7.7	PostScripttest	63
7.8	PostScripttest	64

Tabellenverzeichnis

5.1	testtable	38
5.2	testtable	39
5.3	testtable	40
5.4	testtable	40
7.1	table1	55
7.2	testtable	56
7.3	testtable	56
7.4	testtable	65

Kapitel 1

Einleitung

In der Natur beobachten wir, daß sich physikalische Systeme in fast allen Fällen in den Zustand begeben, dessen totale Energie minimal ist. Dies gilt auch im Mikrokosmos und ist damit ebenfalls ein brauchbares Prinzip in der Quantenmechanik. Da die totale Energie eine so wichtige physikalische Größe ist, muß sich die Theorie bemühen, diese totalen Energien möglichst gut zu berechnen. Zwar gelingt es in den seltensten Fällen, auch in der Quantenmechanik die absoluten Werte der totalen Energien anzugeben, aber die Differenz der totalen Energien zweier Zustände genügt oft bereits, um das Verhalten der Systeme zu beschreiben.

In dieser Arbeit wurde versucht, eine möglichst gute Berechnung derartiger Differenzen totaler Energien für Atome und kleine Moleküle zu erreichen. Dabei kommt uns zu gute, daß die grundlegende Näherung zur quantenmechanischen Beschreibung dieser Systeme, die Hartree–Fock–Näherung, bereits das Minimierungsprinzip für die totale Energie implizit enthält.

Die grundlegenden Gleichungen in der Form der Dirac–Fock–Slater Gleichungen, die sogar mehr Aussagekraft besitzen als die Dirac–Fock–Gleichungen selbst, sowie prinzipielle Lösungsmöglichkeiten dazu werden in Kapitel 2 dargestellt. Die Näherungen bei der konkreten Lösung dieser Gleichungen sowie die Diskussion des dadurch entstehenden Fehlers in der totalen Energie werden in Kapitel 3 beschrieben. In Kapitel 4 folgt der eigentliche Kernpunkte dieser Arbeit, der erstens darin besteht, diesen Fehler minimal werden zu lassen und zweitens die durch die Näherungslösung bei der Berechnung des elektronischen Potentials verlorengegangene variationale Konsistenz wiederherzustellen. Kapitel 5 beschreibt das Verfahren der Integration, mit dem die in den Rechnungen auftauchenden Matrixelemente möglichst genau berechnet werden. Da für große internukleare Abstände die Core–Zustände der Atome im Molekül rein atomar bleiben, ist es wichtig, das Programm in der Frozen–Core Näherung laufen zu lassen, da dadurch oft ohne Verlust der Genauigkeit der rechentechnische Aufwand drastisch reduziert werden kann. Dies wird in Kapitel 6

beschrieben.

In Kapitel 7 werden die Ergebnisse für zwei- und drei-atomige Moleküle mit der hier entwickelten Methode vorgestellt. Die Arbeit endet mit einem Ausblick auf zukünftige Ergänzungen und Erwartungen.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Einführung

Die Quantenmechanik ist eine Theorie, die eine Beschreibung für Atome, Moleküle und Festkörper ermöglicht. Es ist bekannt, daß es in praxi eine exakte Lösung des Vielteilchenproblems nicht gibt. Daher ist man auf zuverlässige und brauchbare Approximationen angewiesen. Die Erforschung solcher Methoden setzt sich bis heute fort und wird sich noch stark mit den ansteigenden Rechenmöglichkeiten und -techniken über viele Jahre fortsetzen. Ziel ist es, die Approximationen bei der Lösung konkreter quantenmechanischer Systeme weiter in Richtung der exakten Lösung zu verbessern.

Ein konkretes Beispiel dafür ist die quantenmechanische Beschreibung von Molekülen. Das System besteht aus Kernen und Elektronen. Die erste Näherung hierfür ist die Separation von Kern- und Elektronenbewegung. Wegen des großen Massenverhältnisses von Kern- und Elektronenmasse ist die Kernbewegung relativ zur elektronischen Bewegung sehr viel langsamer. In dieser Näherung bewegen sich die Elektronen in einem dreidimensionalen fixierten positiven Ladungsfeld. Das ist die Born-Oppenheimer Näherung [1]. Die Kerne bewegen sich auch in diesem Feld, aber diese Arbeit beschränkt sich auf die elektronische Bewegung. Der quantenmechanische Hamiltonoperator für das betrachteten System lautet dann¹

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^M \frac{Z_n}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{n > m=1}^M \frac{Z_n Z_m}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|} \quad (2.1)$$

Hier ist N die Anzahl der Elektronen, M die Anzahl der Kerne und Z die Kernladungszahl, \vec{r} Abstand des Elektrons und \vec{R} Abstand des Kernes vom Ursprung.

¹Wir benutzen hier atomare Einheiten

Der erste Term gibt den kinetischen Energieoperator und der zweite den attraktiven Elektron–Kern Coulomb–Wechselwirkungsoperator an. Der repulsive Elektron–Elektron und Kern–Kern Coulomb–Wechselwirkungsoperator werden jeweils im dritten und vierten Term präsentiert.

Im Folgenden nehmen wir an, daß sich die Elektronen in einem Feld von fixierten Kernen bewegen.

2.2 Hartree–Fock–Slater–Gleichungen

Der Hamiltonoperator (2.1) stellt ein Eigenwertproblem dar, dessen Eigenwerte und die dazugehörigen Eigenfunktionen bestimmt werden müssen. Das ist zwar ein lineares Problem, hängt aber von $3N$ Variablen (Koordinaten des Systems) ab. Ohne drastische vereinfachende Annahmen ist eine vollständige Lösung dafür nicht vorhanden. Eine der ersten Näherungen ist von Hartree [2] vorgeschlagen worden. Nach dieser Annahme bewegt sich ein Elektron in einem mittleren klassischen Feld von allen anderen Elektronen und Kernen. Die Gesamtwellenfunktion ist ein Produkt von Einteilchen–Wellenfunktionen.

Bei der Verbesserung dieser Näherung wurden zwei physikalische Feststellungen von Fock [3] und Slater [4] ausgenutzt. Eine davon ist das Pauli–Prinzip. Da das beschriebene System aus Fermionen (Spin $1/2$ Teilchen) besteht, muß die Gesamtwellenfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ mit einem antisymmetrisierten Produkt von Einteilchen–Wellenfunktionen $\psi_i(\vec{r}_j)$ dargestellt werden. Die einfachste Form ist die Slater Determinante

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.2)$$

Mit $\psi_i(\vec{r}_j)$ ist das Elektron j an der Stelle \vec{r}_j im i -ten besetzten Zustand bezeichnet. Hier ist implizit immer auch die Spinvariable mitgemeint. Diese Wellenfunktionen erfüllen die Orthonormierungsbedingung

$$\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij}. \quad (2.3)$$

Auf der anderen Seite wird das Variationsprinzip ausgenutzt. Nach diesem Prinzip führt der Grundzustand der Wellenfunktion zu einem Minimum der Energie; der Erwartungswert des Hamiltonoperators für die richtige Grundzustandswellenfunktion ist kleiner als für alle anderen Wellenfunktionen. Mit den orthonormierten

Wellenfunktionen (2.2) kann der Erwartungswert des Hamiltonoperators in (2.1) folgendermaßen ausgedrückt werden.

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{H} \rangle &= \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \mathcal{H} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N \\
&= \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\vec{r}_i) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{n=1}^M \frac{Z_n}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \right) \psi_i(\vec{r}_i) d^3 r_i \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int \int \psi_i^*(\vec{r}_i) \psi_j^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_i(\vec{r}_i) \psi_j(\vec{r}_j) d^3 r_i d^3 r_j \\
&- \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int \int \psi_i^*(\vec{r}_i) \psi_j^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_j(\vec{r}_i) \psi_i(\vec{r}_j) d^3 r_i d^3 r_j \\
&+ \sum_{n>m=1}^M \frac{Z_n Z_m}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|} \quad . \quad (2.4)
\end{aligned}$$

Der Energieerwartungswert soll nach der Variation der Einteilchenwellenfunktionen unter der Nebenbedingung der Orthonormalität dieser Wellenfunktionen minimal werden. Die Nebenbedingung (2.3) wird durch die Einführung der Lagrange'schen Multiplikatoren ε_{ij} in die Variationsgleichung berücksichtigt. Die Forderung ist daher

$$\delta \left(\langle \mathcal{H} \rangle - \sum_{i,j=1}^N \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d^3 r \right) = 0 \quad . \quad (2.5)$$

Daraus erhält man die Hartree-Fock-Gleichungen

$$H(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \psi_j(\vec{r}) \quad , \quad i = 1, 2, \dots, \quad . \quad (2.6)$$

Mit einer geeigneten Transformation innerhalb des Raumes der besetzten Zustände [5] läßt sich die Matrix ε_{ij} auf Diagonalform bringen. Damit werden die Hartree-Fock-Gleichungen zu

$$H(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad . \quad (2.7)$$

H ist der Fock-Operator mit

$$H(\vec{r}) = h(\vec{r}) + V_{HF}(\vec{r}) \quad (2.8)$$

und für $h(\vec{r})$ gilt

$$h(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \Delta - \sum_{n=1}^M \frac{Z_n}{|\vec{r} - \vec{R}_n|} \quad . \quad (2.9)$$

h ist der Hamiltonoperator eines Elektrons, das sich im Feld von M Kernen bewegt, und

$$V_{HF}(\vec{r}) = V^c(\vec{r}) + V^{\text{ex}}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

ist das Hartree-Fock-Potential, mit dem die anderen Elektronen auf das i -te Elektron wirken. Dabei ist

$$V^c(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \int \psi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}') d^3r' \quad (2.11)$$

das direkte Coulombpotential. Es stellt die Wechselwirkung des i -ten Elektrons mit einer aus allen Elektronen bestehenden Ladungsverteilung dar.

$$V^{ex}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = - \sum_{j=1}^N \int \psi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}') d^3r' \psi_j(\vec{r}) \quad (2.12)$$

ist das nichtlokale Austauschpotential. Mit dieser Näherung wird das $(3N)$ dimensionale Problem auf N dreidimensionale Integro-Differentialgleichungen reduziert. Der nichtlokale Charakter des Austauschpotentials macht die Lösung schwieriger. Im Falle des freien Elektronengases haben die Hartree-Fock Gleichungen (2.7) eine exakte Lösung und das Austauschpotential läßt sich lokal ausdrücken. Deswegen wird für das Austauschpotential in Vielteilchensystemen die Näherung des freien Elektronengases, die Slater Näherung [6], gemacht. Diese Näherung sieht wie folgt aus

$$V^{ex}(\vec{r}) = -3X_\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.13)$$

Hierbei ist

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \psi_j^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) \quad (2.14)$$

die durch alle Elektronen verursachte Gesamtladungsdichte am Ort \vec{r} . Slater hat den Parameter X_α als einen Parameter eingefügt. Gaspar [7] hat gezeigt, daß $X_\alpha = 1$ mit dem Variationsprinzip konsistent ist. Die Berechnung des Austauschpotentials für das freie Elektronengas ergibt $X_\alpha = 2/3$. Daher liegt X_α zwischen $2/3$ und 1 . Atomare selbstkonsistente Rechnungen [8] liefern generell die besten Ergebnisse für X_α im Bereich von 0.7 . In dieser Arbeit wird generell $X_\alpha = 0.7$ angenommen.

Mit der Einführung der Slater'schen Näherung für das Austauschpotential in die Gleichung (2.12) erhält man die Hartree-Fock-Slater (HFS) Gleichungen. Da nach Gleichung (2.10) die Kenntnis des Hartree-Fock Potentials V_{HF} schon die Kenntnis der Lösung voraussetzt, kann die Lösung der Hartree-Fock-Slater Gleichungen nur iterativ erfolgen.

Durch Einsetzen der Lösung der HFS Gleichungen (2.7) in das Energiefunktional (2.1) erhält man die totale Energie. Diese läßt sich mit Hilfe der Gleichungen (2.7 – 2.14) in folgenderweise umschreiben

$$E^t = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) V^c(\vec{r}) d^3r - \frac{1}{4} \int \rho(\vec{r}) V^{ex}(\vec{r}) d^3r + \sum_{m>n=1}^M \frac{Z_n Z_m}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|}. \quad (2.15)$$

2.3 Dichtefunktional-Theorie

Eine andere exakte Formulierung des Vielteilchenproblems ist die Dichtefunktional-Theorie (DFT). In ihrer ersten Arbeit haben Hohenberg und Kohn [9] (HK) zwei Theoreme bewiesen, welche eine grundsätzliche Bedeutung in der ganzen DFT haben.

Im ersten Theorem wurde gezeigt, daß die Grundzustandsenergie eines Vielteilchensystems in einem äußeren Potential $V(\vec{r})$ ein eindeutiges Funktional der elektronischen Dichte ist

$$E[\rho] = \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r + F[\rho] \quad . \quad (2.16)$$

Hier ist $F[\rho]$ ein unbekanntes, aber universelles Funktional der Dichte ρ und unabhängig von $V(\vec{r})$.

Im zweiten Theorem wurde bewiesen, daß $E[\rho]$ für die Grundzustandsdichte minimal ist.

Die Arbeit von Kohn und Sham [10] geht von diesem Funktional aus. Sie haben gezeigt, daß dieses Funktional für den Grundzustand des Systems selbstkonsistente Gleichungen in Analogie zu den Hartree-Fock Gleichungen liefert.

Der Ausgangspunkt dafür ist das zweite HK Theorem. Dieses fordert ein Minimum für die richtige Dichtefunktion $\rho(\vec{r})$. Zu diesem Zweck ist $F[\rho]$ separiert worden

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + T_0[\rho] + E_{ex}[\rho] \quad . \quad (2.17)$$

Mit dem ersten Term wird die repulsive Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen angegeben. Wegen des Vielteilcheneffekts ist die Berechnung der richtigen kinetischen Energie des Systems sehr schwer. Aus diesem Grund wird mit $T_0[\rho]$ die kinetische Energie eines nicht wechselwirkenden Systems dargestellt. Der übrig gebliebene Term $E_{ex}[\rho]$ beinhaltet die restliche kinetische Energie sowie Austausch- und Korrelationsenergie. Das zweite Theorem von HK setzt eine Variation nach der Dichte voraus. Diese Variation soll die Nebenbedingung, daß die totale Anzahl der Elektronen erhalten bleibt, erfüllen. Die Hartree-Fock-Slater Gleichungen (2.7) können also auch erhalten werden mit einem Austausch-Korrelationspotential

$$V^{ex}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{ex}[\rho]}{\delta \rho} \quad . \quad (2.18)$$

Das Hauptproblem in diesem Verfahren ist es, das Funktional für die totale Energie bzw. die Austausch-Korrelationsenergie zu finden. Bei der Anwendung dieser Theorie werden über den Term für das freie Elektronengas hinausgehende Approximationen gemacht. Damit wurde gezeigt, daß die HFS oder die Slater'sche X_α Methode auch zur DFT-Familie gehört.

2.4 Dirac–Fock–Slater–Gleichungen

Die direkten und indirekten „relativistischen Effekte“ wie Spin–Bahn Aufspaltung, die relativistische Kontraktion der Wellenfunktionen und Verschiebung der elektronischen Niveaus spielen eine sehr wichtige Rolle bei der Bestimmung der elektronischen Strukturen von molekularen Systemen. Die experimentellen Arbeiten über Bindungsenergien und Anregungsspektren von Molekülen und Clustern mit schweren Atomen zeigen, daß diese Effekte nicht als kleine Störung angenommen werden können. Daher ist eine nicht–störungstheoretische Behandlung der relativistischen Effekte notwendig.

Die erste relativistische Beschreibung quantenmechanischer Systeme geht auf die Dirac’sche Formulierung [11] zurück. Nach Dirac hat Breit die nach ihm benannte Theorie der relativistischen Vielteilchenwechselwirkung aufgestellt [12]. Wenn zwei Elektronen sich mit einer mit der Lichtgeschwindigkeit c vergleichbaren Geschwindigkeit v bewegen, taucht neben der üblichen Coulombwechselwirkung noch eine weitere relativistische Zweiteilchenwechselwirkung auf. Bei einer voll relativistischen Behandlung von Vielteilchensystemen wird nicht nur die Ausnutzung der Dirac’schen Formulierung, sondern auch eine relativistische Vielteilchenwechselwirkung benötigt. Da die Lösung der Vielteilchensysteme bereits sehr schwer ist, wird die relativistische Lösung noch sehr viel schwieriger. Daher wurde in den ersten relativistischen Rechnungen [13]–[14] die Breitwechselwirkung nur in erster Ordnung Störungsrechnung mitgenommen.

Wie Berechnungen des relativistischen Effektes zeigen, stellt die Breitwechselwirkung im Bereich kleiner und mittlere Systeme nur einen Promille–Effekt dar. Aus diesem Grund kann die Berechnung dieses Effektes vernachlässigt werden.

Eine relativistische Verallgemeinerung der HFS Methode zur Dirac–Fock–Slater - (DFS) Methode wurde erst von Lieberman et al. [15] für Atome durchgeführt. Rosén und Ellis [16] haben diese Methode für molekulare Systeme entwickelt. In dieser Arbeit wird von der Einteilchen-Dirac-Gleichung ausgegangen und ein variationaler Formalismus der DFS Methode präsentiert. Wenn sich das Teilchen in einem skalaren Potential A_0 und einem Vektor-Potential \vec{A} befindet, kann die Dirac-Gleichung für das Teilchen als

$$h = c\vec{\alpha} [\vec{p} - \vec{A}] + \beta + A_0 \quad (2.19)$$

geschrieben werden.

Hier ist \vec{p} der Impulsoperator, $\vec{\alpha}$ und β sind die 4x4 Matrizen

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

mit I den 2x2 Einheitsmatrix und $\vec{\sigma}$ den Pauli Spinmatrizen. c ist die Lichtgeschwindigkeit, wobei in atomaren Einheiten [a.u.] $\hbar = c = m_e = 1$ gilt.

Die Lösung der zeitunabhängigen Gleichung $(h - \varepsilon_n)\psi_n = 0$ führt zu vierkomponentigen Wellenfunktionen mit positiven (Elektron) und negativen (Positron) Energieeigenwerten ε_n . Durch Einsetzen für $\vec{A} = 0$ und $A_0 = V$ kann der relativistische Hamiltonoperator für ein Vieleilchensystem mit N Elektronen zu

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[\vec{\alpha} p_i + \beta - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j \neq i=1 \\ j=1}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{n>m=1}^M \frac{Z_n Z_m}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|} \quad (2.21)$$

geschrieben werden. Gegenüber dem nichtrelativistischen Hamiltonoperator (2.7) ist nur der Einteilchenoperator abgeändert. Wenn, wie im nichtrelativistischen Fall, die Vielteilchen-Wellenfunktion durch eine aus vierkomponentigen Einteilchen-Wellenfunktionen aufgebaute Slater-Determinante genähert und die Variation der totalen Energie durchgeführt wird, erhält man die Dirac-Fock Gleichungen. Mit der lokalen Slater-Näherung für das Austauschpotential ergeben sich die Dirac-Fock-Slater Gleichungen.

$$\left[\left\{ \vec{\alpha} p_i + \beta - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \right\} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' - 3X_\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad , \quad (2.22)$$

wobei die Einteilchenwellenfunktionen jetzt die Vierer-Dirac-Spinoren sind und die Dichte geschrieben werden kann als

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \psi_j^\dagger(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) \quad . \quad (2.23)$$

Die relativistische Formulierung der DFT wurde von Rajagopal und Callaway [17] gegeben. Sie haben gezeigt, daß die relativistischen Einteilchen KS-Gleichungen analog zu (2.19) werden. In dieser Arbeit ist das Vektorpotential

$$\vec{A}(\vec{r}) = \int \frac{\vec{J}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \quad (2.24)$$

mit der Stromdichte

$$\vec{J}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \psi_j^\dagger(\vec{r}) \vec{\alpha} \psi_j(\vec{r}) \quad . \quad (2.25)$$

Dieser Stromterm stellt die transversale Selbstwechselwirkung dar. Dies korrigiert die Coulombabstoßung und reduziert sich im Grenzfall auf die Breitwechselwirkung [18]. Die Breitwechselwirkung wird aus den oben erwähnten Gründen aber in dieser Arbeit vernachlässigt.

2.5 Lösung der Dirac–Fock–Slater–Gleichungen

Die Lösung der Dirac–Fock–Slater–Gleichungen (2.22) erfolgt hier durch die Basisentwicklungsmethode (Linear Combination of Atomic Orbitals: LCAO). Die gesuchten Einteilchenwellenfunktionen (Molekül–Orbitale: MO) werden nach bekannten Atomorbitalen (AO) entwickelt. Eine geschickte Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften des Moleküles führt zu einer wesentlichen Vereinfachung der Rechnungen. In dieser Arbeit wird sie hauptsächlich bei der Konstruktion der Symmetrieorbitale und bei der Integration der Matrixelemente ausgenutzt. Diese beiden Themen werden in den Kapiteln 2.6 und 5.3 behandelt.

Aus Symmetriegründen wird vor der eigentlichen Rechnung eine symmetriespezifische Basis (Symmetrie Orbitale: SO) aus Linearkombinationen der Atomorbitale konstruiert. Diese SO sind die Basisfunktionen von irreduziblen Darstellungen der molekularen Symmetrie–Punktgruppen.

Da die Basisfunktionen der unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen orthogonal zueinander sind, werden die Matrixelemente der Fock– und Überlappmatrix der Basisfunktionen für unterschiedliche Darstellungen Null sein. Damit wird die Dimensionalität des Problems erheblich verkleinert.

Aus diesem Grund werden die MO erst als Linearkombinationen von SO angesetzt

$$\psi_i^\eta(\vec{r}) = \sum_j c_{ij}^\eta \chi_j^\eta(\vec{r}) \quad . \quad (2.26)$$

Hier bezeichnet η einen Symmetrieblock der irreduziblen Darstellung der aktuellen Symmetriegruppe. Die Symmetrie–Orbitale $\chi_j^\eta(\vec{r})$ sind selbst Linearkombinationen der atomaren Orbitale

$$\chi_j^\eta(\vec{r}) = \sum_{a,m} b_{j(n\kappa),am}^\eta \xi_a^{n\kappa m}(\vec{r}) \quad , \quad (2.27)$$

wobei die b_{jam}^η Elemente einer unitären Transformation sind. Daraus folgt

$$\sum_j b_{j,am}^{\eta*} b_{j,a'm'}^\eta = \delta_{aa'} \delta_{mm'} \quad . \quad (2.28)$$

Die atomaren Basis-Funktionen $\xi_a^{n\kappa m}(\vec{r})$ sind Vierer Dirac-Spinoren. Sie sind gegeben durch

$$\xi_a^{a,n\kappa m}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} g^{n\kappa}(r_a) & Y_\kappa^m(\theta_a, \varphi_a, s) \\ i f^{n\kappa}(r_a) & Y_{-\kappa}^m(\theta_a, \varphi_a, s) \end{pmatrix} \quad . \quad (2.29)$$

Dabei gilt: Das kugelsymmetrische Koordinaten-System ist an dem a-ten Atom zentriert; $g(r_a)$ und $f(r_a)$ symbolisieren den Radialanteil der Vierer–Dirac–Spinoren bezüglich der großen und kleinen Komponente. Die Hauptquantenzahl n und die Drehimpuls-Quantenzahl κ der atomaren Zustände bestimmen den Radialanteil und die Energie. κ und m sind die üblichen atomaren Drehimpulsquantenzahlen mit

$$\kappa = \begin{cases} -(j + 1/2) & = & -(l + 1) & \text{für } j = l + 1/2 \\ j + 1/2 & = & l & \text{für } j = l - 1/2 \end{cases} \quad . \quad (2.30)$$

Die Y_{κ}^m sind die Spinor-Kugelflächenfunktionen. Die atomaren Orbitale werden mittels eines atomaren Dirac-Fock-Slater Programms von Ros und Ellis [19] berechnet. Die AO der Atome, die das Molekül zusammensetzen, sind von vornherein dem physikalischen Problem gut angepaßt. Die Konstruktion der Symmetrieorbitale wird im nächsten Abschnitt erläutert. Nach Einsetzung der Gl. (2.26) in die DFS Gleichungen (2.22) und die Bildung der Erwartungswerte erhält man das äquivalente generelle Matrix-Eigenwert-Problem

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\varepsilon \quad . \quad (2.31)$$

Dabei bezeichnet \mathbf{H} die Fock-Matrix mit den Matrixelementen

$$H_{ij} = \langle \chi_i | H | \chi_j \rangle \quad (2.32)$$

und \mathbf{S} die Überlappmatrix

$$S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle \quad . \quad (2.33)$$

\mathbf{c} ist die Matrix der Entwicklungskoeffizienten zu den verschiedenen Energieeigenwerten. ε ist die diagonale Eigenwertmatrix.

Durch die Benutzung der Discrete-Variational-Method (DVM) [20] werden die Matrixelemente H_{ij} und S_{ij} berechnet. Dabei wird die Integration durch eine gewichtete Summe der Integranden über eine diskrete Punktverteilung

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \sum_{k=1}^N \omega_k \chi_i^+(\vec{r}_k) H \chi_j(\vec{r}_k) \\ S_{ij} &= \sum_{k=1}^N \omega_k \chi_i^+(\vec{r}_k) \chi_j(\vec{r}_k) \end{aligned} \quad (2.34)$$

ersetzt. Hierbei läuft die Summe über N Punkte der Punkteverteilung und ω_k ist das Integrationsgewicht am Punkt \vec{r}_k . Die Genauigkeit dieser Approximation, mit dem die Matrixelemente gerechnet werden, hängt von der Struktur der Punktverteilung sowie von der Anzahl N der Punkte ab. Im Kapitel 5 wird dies diskutiert. Durch die Konstruktion der MO aus AO wurde die Lösung der Dirac-Fock-Slater-Gleichung auf die Lösung eines Matrix-Eigenwertproblems (2.31) zurückgeführt.

Die Lösung der Gleichung (2.31) wird in zwei Schritten durchgeführt. Im ersten Schritt wird die Überlappmatrix mit der kanonischen Orthonormierungsmethode von Löwdin [22] orthonormiert. Die damit transformierte Fock Matrix wird im nächsten Schritt diagonalisiert. Die Diagonalelemente sind die Energieerwartungswerte.

2.6 Konstruktion der Symmetrie-Orbitale

Mit Hilfe der Gruppentheorie können aus den Symmetrieeigenschaften eines Moleküls Informationen über die Struktur seiner Orbitale gewonnen werden. Ein Sym-

metrieoperator überführt ein Molekül in eine Lage im Raum, die von der Ausgangslage nicht zu unterscheiden ist, die also äquivalent ist. Somit bleibt die Energie des Moleküls unverändert.

Eine Gruppe besteht aus diesen Symmetrie- oder Punktoperationen des Moleküls. Sie wird durch Matrizen dargestellt. Alle diese Darstellungsmatrizen können durch Basistransformationen zu kleineren Untermatrizen reduziert werden, die auf der Hauptdiagonalen liegen. Die dadurch entstehenden kleineren Matrizen, die nicht mehr reduziert werden können, werden irreduzible Darstellungen genannt.

Die Symmetrieorbitale (SO) können nach ihrer Symmetrie einer der irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe zugeordnet werden.

Wie wirkt nun der Symmetrieoperator auf Symmetrieorbitale? Sei $T^{(i)}$ die i -te irreduzible Darstellung des Symmetrieoperators von der molekularen Symmetriegruppe. Dabei sind die Untermengen des Basissystems bezüglich $T^{(i)}$

$$\{|\chi_j^\eta\rangle\}$$

wobei $\eta = (\lambda i)$ die Spalte λ der i -ten Darstellung [25] bezeichnet. Die Elemente der Gruppe sind die Symmetrieoperationen S , deren Effekt auf die SO χ durch

$$\hat{S} |\chi_j^\eta\rangle = \sum_{\eta'} T_{\eta'}^{(i)}(S) |\chi_j^{\eta'}\rangle \quad (2.35)$$

gegeben ist.

Das Verhalten der AO bei der Anwendung der Molekülsymmetrieoperatoren ist bekannt. Weil sie Dreh- oder Spiegelungsoperatoren oder beides zusammen enthalten, können sie durch Rotations-Matrizen dargestellt werden. Als ein Beispiel sei die Anwendung von \hat{S} auf einen Zweier-Pauli-Spinor beschrieben

$$\hat{S} |\xi_a^{nljm}\rangle = (-1)^{\tau_s} \sum_{m'} R_{mm'}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) |\hat{S}\xi_a^{nljm'}\rangle \quad (2.36)$$

$\hat{S}\xi_a^{nljm'}$ gibt die neue Lage des Atoms an und α, β, γ sind die Eulerwinkel des Operators. τ_s ist gegeben durch

$$\tau_s = \begin{cases} 1 & \text{falls } \hat{S} \text{ eine Rauminversion enthält} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.37)$$

$R^{(j)}$ ist die Darstellungsmatrix der Rotationsgruppe aus Ref. [5]

$$R_{mm'}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) = \langle jm | e^{-i\alpha j_x} e^{-i\beta j_y} e^{-i\gamma j_z} | jm'\rangle \quad (2.38)$$

Ein Symmetrie-Orbital χ wird aus den atomaren Zuständen durch die Verwendung eines Projektions-Operators $P^{(i)}$

$$P^{(i)} = \frac{n_i}{h} \sum_S T_{\lambda\nu}^{(i)}(S) \hat{S} \quad (2.39)$$

erzeugt [5]. Dabei ist h die Ordnung der Symmetriegruppe, n_i ist die Dimension der Darstellung i und $T_{\lambda\nu}^{(i)}$ ist das Matrixelement der Spalte λ und Zeile ν der Darstellung des Operators S . Die Wirkung des Projektionsoperators besteht darin, daß er aus den Atomorbitalen die symmetriengepaßten Linearkombinationen herausfiltert (man kann sagen: projiziert). Dann sind die symmetriengepaßten atomaren Linearkombinationen, die SO, gegeben durch

$$P^{(i)} | \xi_a^{nljm} \rangle = \frac{n_i}{h} \sum_S T_{\lambda\nu}^{(i)}(S) \hat{S} | \xi_a^{nljm} \rangle . \quad (2.40)$$

Im Fall des halbzahligen Drehimpulses j entspricht jeder räumlichen Transformation \hat{S} zwei Operationen \hat{S} und $\hat{\tilde{S}}$, die sich durch eine Drehung um 2π unterscheiden. Eine Drehung der Wellenfunktion um 2π ergibt eine Vorzeichenänderung, d.h. $\hat{S} = -\hat{\tilde{S}}$. Die Gruppe, die aus allen Operationen \hat{S} und $\hat{\tilde{S}}$ besteht, wird Doppelgruppe genannt. In der Gleichung (2.39) ist $T^{(i)}$ auf die irreduzible Darstellung der Doppelgruppe zurückzuführen mit

$$T_{\lambda\nu}^{(i)}(\hat{S}) = -T_{\lambda\nu}^{(i)}(\hat{\tilde{S}}) . \quad (2.41)$$

Wie vorher ist h die Ordnung der Einfachgruppe, die nur die Operationen \hat{S} enthält. Also hat die Doppelgruppe die Ordnung $2h$. Die explizite Form der SO, die durch LCAO ausgedrückt wird, ist gegeben durch

$$| \chi_j^\eta \rangle = \sum_{a', m'} b_{ama'm'}^{lj\eta} \xi_{a'}^{nljm'} . \quad (2.42)$$

mit den Symmetriekoeffizienten

$$b_{ama'm'}^{lj\eta} = \sum_S \delta_{a', \hat{S}a} T_{\lambda\nu}^{(i)}(\hat{S}) (-1)^{\tau_s} R_{mm'}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) . \quad (2.43)$$

Zur näheren gruppentheoretischen Erläuterung der Konstruktion der Symmetrieorbitale sei auf die Arbeiten von Frau Meyer verwiesen [23]–[24]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Symmetrisierungskoeffizienten für die Konstruktion der Symmetrieorbitale der verschiedenen Molekülsymmetrieen mit Hilfe des Programms von Frau Meyer ermittelt. Die so erhaltenen Symmetrieorbitale χ_j^η sind nicht orthonormiert.

Kapitel 3

Approximationen der DFS–Methode

3.1 Berechnung der direkten Coulomb–Potentiale

Die Lösung der DFS–Gleichungen setzt die Kenntnis des direkten Coulomb–Potentials voraus. Das Coulomb–Potential wird entweder durch die Berechnung der Integrale (2.11) oder durch die Lösung der äquivalenten Poisson–Gleichung

$$\nabla^2 V^c = -4\pi\rho \quad (3.1)$$

erhalten. Da die Dichte die Summe des Betragsquadrates der Wellenfunktionen ist und die Wellenfunktionen wiederum Linearkombinationen der Basisfunktionen sind, müssen sehr viele Dreizentren–Integrale für das Coulomb–Potential berechnet werden. In diesem Fall ist die Schwierigkeit die dreidimensionale Mehrzentren–Integration. Außerdem erhöht sich die benötigte Rechenzeit drastisch mit steigender Integrationspunktzahl und mit zusätzlichen Basisfunktionen. Deshalb wird versucht, die entsprechende Poisson Gleichung (3.1) zu lösen. Eine genaue Lösung der Poisson–Gleichung ist jedoch sehr aufwendig.

Aus diesem Grund wird V^c in den praktischen DFS–Rechnungen genähert. Bisher wurde mit zwei unterschiedlichen Potentialnäherungen gearbeitet: Die Discrete–Variational Self–Consistent–Charge (DV–SCC) Methode [25], und die Methode des Least–Square–Fit der Dichte, (Discrete–Variational Linear–Combination of Atomic Orbitals (DV–LCAO)) [26]. Im nächsten Kapitel werden diese Approximationen vorgestellt und die Vor– und Nachteile diskutiert. Aus der Minimierung der Fehler bei der Berechnung der totalen Energie ergibt sich eine dritte Modelldichte und das dazugehörige Potential, das schließlich in dieser Arbeit verwendet wurde.

3.1.1 Self-Consistent-Charge Näherung

Aus der Mulliken-Analyse [27] kann man die Ladungsdichte erhalten. Die Ladungsdichte oder Ladungsverteilungs-Funktion ist nach (2.23) gegeben durch

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \psi_j^+(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) \quad . \quad (3.2)$$

Setzt man nun für die Einteilchenwellenfunktionen den Ansatz (2.27) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \sum_{kl} \sum_i (c_{ki}^* \chi_k^+(\vec{r}) c_{li} \chi_l(\vec{r})) \\ &= \sum_{kl} P_{lk} [\chi_k^+(\vec{r}) \chi_l(\vec{r})] \quad . \end{aligned} \quad (3.3)$$

Dabei ist

$$P_{lk} = \sum_i c_{ki}^* c_{li} \quad .$$

Um die totale Ladung im Molekül zu erhalten, wird nach Mulliken [27] die Gesamtladungsdichte über den ganzen Raum integriert. Diese Integration ergibt sich zu

$$\begin{aligned} \int \rho(\vec{r}) d^3 r &= \sum_{kl} P_{lk} \int \chi_k^+(\vec{r}) \chi_l(\vec{r}) d^3 r \\ &= \sum_{kl} P_{lk} S_{lk} \\ &= \sum_{kl} Q_{lk} \quad . \end{aligned} \quad (3.4)$$

Dabei sind S_{lk} die Überlapp-Matrixelemente der Symmetrie-Orbitale. Der Wert der totalen Ladung setzt sich aus den einzelnen Produkten $S_{lk} P_{lk}$ zusammen.

Wenn die gegebenen Basisfunktionen orthonormiert sind, d.h. $S_{lk} = \delta_{lk}$, treten in Gleichung (3.4) nur noch die Diagonalterme P_{kk} auf. Diese Terme geben die Besetzungszahl des i -ten Atomorbitals (net population) an. Die Nebendiagonalelemente treten in Paaren auf: $S_{lk} P_{lk} = S_{kl} P_{kl}$. Ihre Summation ist gegeben durch

$$Q_{kl} = 2P_{kl} S_{kl}$$

Diese Summation ist ein Maß für die Elektronenverteilung zwischen den Atomen k und l (overlap population). Nun wird die totale Ladung in zwei Teile geteilt; ein Teil besteht aus einzelnen Basisfunktionen, der andere Teil aus Paaren von Basisfunktionen

$$\sum_k P_{kk} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{kl \\ k < l}} (Q_{kl} - Q_{lk}) = N \quad . \quad (3.5)$$

Die Ladungsdichte wird weiter dadurch genähert, daß man sie als Superpositionen von endlich vielen kugelsymmetrischen Ladungsdichten annimmt. Sei $\xi(r)$ der Radialanteil der Wellenfunktion χ . Dann kann damit die Gesamtladungsdichte durch

$$\rho(\vec{r}) \simeq \rho_{sl} = \sum_{kli} P_{lk}^i \xi_{lk}^*(r_i) \xi_{lk}(r_i)$$

beschrieben werden. Mit dieser Näherung hat man erreicht, daß sich die Ermittlung des Potentials

$$V^c(r) \simeq \tilde{V}^c(r) = \int \frac{\rho_{sl}(r')}{|r - r'|} dr' \quad (3.6)$$

auf die Berechnung eines eindimensionalen Integrals vereinfacht. Dieses Verfahren wird in der Literatur "Discrete Variational-Self Consistent Charge Approximation (DV-SCC)" genannt.

3.1.2 Least Square Fit der Dichte

Der Vorteil des DV-SCC Verfahrens ist die Benutzung der atomaren Wellenfunktionen als variationale Basisfunktionen. Da die numerischen Basisfunktionen an das molekulare System insbesondere im Bereich der inneren Schalen sehr gut angepaßt sind, kann diese Methode leicht bei größeren Molekülen verwendet werden. Die Methode gestattet aber nur, den radialsymmetrischen Anteil (Monopol) des Potentials zu berücksichtigen.

Höhere Multipol-Anteile werden in der Discrete Variational-Linear Combination of Atomic Orbital (DV-LCAO) Methode von Baerens, Ellis und Ros [26] benutzt. Sie haben die Slater-Typ-Orbital (STO) als atomare Basis genommen. Die Ladungsdichte wird als eine Linearkombination von jedem Produkt der Orbitalpaare gebildet. Die Entwicklungskoeffizienten werden aus einer Least-Square-Fit Prozedur erhalten. Mit diesem Verfahren kann eine sehr hohe Genauigkeit erzielt werden. Allerdings braucht man dafür sehr große Basissätze. Daher wird die Anwendung dieser Methode für größere bzw. schwere Moleküle unpraktisch.

Delley und Ellis haben in ihre Arbeit [28] einen Mittelweg zwischen den beiden Methoden vorgeschlagen. In dieser Methode geht man davon aus, daß das Potential aus eindimensionalen Integralen gebildet werden kann. Dafür wird eine Modelldichte als eine Multipolentwicklung definiert

$$\rho_{model}(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{ilm} g_{lm}^i(r_i) Y_{lm}(\Omega_i) \quad (3.7)$$

Hier ist \vec{r}_i der Vektor zu dem Punkt \vec{r} von i-ten Zentrum. Man kann diesen Ausdruck in eine solche Form bringen, daß die molekulare Symmetrie und die variationale

Struktur der Modelldichte in folgender Weise dargestellt werden kann

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_k^m d_k g_k(\vec{r}) \quad . \quad (3.8)$$

Hier ist g_k die k -te Ladungsbasisfunktion vom symmetrieäquivalenten atomaren Zentrum. Diese Basisfunktion hat einen partiellen Wellenfunktionscharakter. Mit $k \equiv (I, l, N)$ kann g_k geschrieben werden als

$$g_k(\vec{r}) = \sum_i^l \sum_{lm} C_{li}^m f_N(r_i) Y_{lm}(\Omega_i) \quad . \quad (3.9)$$

Hier ist $\vec{r}_i = \vec{r} - \vec{t}_i$ die lokale Koordinate bezüglich der Zentren \vec{t}_i . Die Summe läuft über symmetrieäquivalente Zentren und die Y_{lm} sind die Kugelflächenfunktionen. Die Symmetriekoeffizienten sind aus der vollsymmetrischen Darstellung der Symmetriepunktgruppe zu erhalten. In dieser Arbeit wird nur der Monopolanteil von (3.9) benutzt.

Die Dichte-Basisfunktionen werden in zwei Klassen eingeteilt. In der ersten Klasse werden sie aus atomaren Wellenfunktionen zusammengesetzt. In dieser Klasse sind die Dichte-Basisfunktionen das Betragsquadrat der numerischen atomaren Wellenfunktionen. Diese Funktionen sind in vielen Fällen ausreichend, um die molekulare Dichte zu beschreiben. In diesem Fall besteht der Unterschied gegenüber dem SCC Verfahren nur die Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten. Um die Genauigkeit zu steigern, wird die Dichte-Basis mit der zweiten Klasse der Basissätze erweitert. In dieser Klasse der Dichte-Basisfunktionen werden parabolische Funktionen benutzt

$$f_N(r) = (a + br + cr^2)/r \quad . \quad (3.10)$$

Diese Funktionen werden in dem radialen Intervall von $r_N < r < r_{N+1}$ definiert und haben die folgenden Eigenschaften: Sie sind punktweise stetig, analytisch integrierbar und sie haben eine skalierbare Amplitude.

Da mit der ersten Klasse von Dichte-Basisfunktionen die Dichte gut beschrieben werden kann, ist der die Genauigkeit steigernde Aufwand verträglich. Das ist der Vorteil dieses Verfahrens.

Die Entwicklungskoeffizienten werden mit einem Least-Square-Fit der Ladungsdichte erhalten

$$\delta_{d_k} D = \delta_{d_k} \int \left(\rho(\vec{r}) - \sum_k d_k g_k(\vec{r}) \right)^2 d^3 r = \min. \quad (3.11)$$

Die physikalische Forderung für die Modelldichte ist die Erhaltung der totalen Elektronenzahl. Das heißt, daß die Integration der Modelldichte auch die Gesamtanzahl der Elektronen ergibt

$$N = \sum_k d_k \int g_k(\vec{r}) d^3 r \quad . \quad (3.12)$$

Diese Nebenbedingung wird durch einen Lagrange'schen Multiplikator λ in die Variation eingefügt. Die Variation des Funktionals (3.11) unter der Nebenbedingung (3.12) ergibt das Gleichungssystem

$$\sum_k \langle g_k g_{k'} \rangle - \lambda \int g_{k'} d^3r = \langle \rho g_{k'} \rangle \quad . \quad (3.13)$$

Die simultane Lösung dieses Gleichungssystems mit Gleichung (3.12) ergeben die Koeffizienten d_k , $k = 1, \dots, M$ (M ist die Anzahl der Basisfunktionen der Dichte). Nachdem man die Modelldichte so gerechnet hat, kann für das direkte Coulomb-Potential die Standard-Multipolentwicklungsformel

$$v_{Nlm}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{2l+1} Y_{lm}(\Omega) \left[\frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+1} f_N(r') + r^l \int_r^\infty \frac{1}{r'^{l-1}} f_N(r') \right] \quad (3.14)$$

angewandt werden. Das gesamte direkte Coulomb-Potential ist dann

$$V^c(\vec{r}) \simeq \tilde{V}^c(\vec{r}) = \sum_k \sum_i \sum_{lm} C_{li}^m v_{Nlm}(\vec{r}) \quad (3.15)$$

Dieses Verfahren ist effizienter als die DV-LCAO Potentialmethode.

3.2 Berechnung der totalen Energie

Die totale Energie eines Moleküls hat die folgende Form:

$$\begin{aligned} E^t &= \sum_i \langle \psi_i | t + V^n + V^c + V^{ex} | \psi_i \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \int \rho V^c d^3r - \frac{1}{4} \int \rho V^{ex} d^3r \\ &\quad + \sum_{m>n=1}^M \frac{Z_n Z_m}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|} \quad . \end{aligned} \quad (3.16)$$

In den Diplomarbeiten von J. Freudenstein-Sattler [29] und T. Baştuğ [30] wurde für die totale Energie dieser Ausdruck benutzt. Dieser Ausdruck ist dann richtig, wenn keine weiteren Näherungen in der DFS-Methode gemacht werden. Das ist in den praktischen Rechnungen aber nicht der Fall. Das direkte elektronische Coulomb-Potential wird in der Mulliken Näherung oder durch einen Least-Square-Fit der Dichte berechnet. Daher muß in diesem Ausdruck das direkte Coulomb-Potential V^c durch ein genähertes Potential \tilde{V}^c ersetzt werden. Es wird anstelle der exakten totalen Energie E^t deshalb eine genäherte Energie

$$\begin{aligned} \tilde{E}_1^t &= \sum_i \overbrace{\langle \psi_i | t + V^n + \tilde{V}^c + V^{ex} | \psi_i \rangle}^{\tilde{\epsilon}_i} \\ &\quad - \frac{1}{2} \int \rho \tilde{V}^c d^3r - \frac{1}{4} \int \rho V^{ex} d^3r \end{aligned} \quad (3.17)$$

berechnet. Im Folgenden wird ein Zusammenhang zwischen der exakten totalen Energie E^t und der genäherten totalen Energie \tilde{E}_1^t gegeben. Man kann das exakte Potential als

$$V^c = \tilde{V}^c + V_{rest}^c \quad (3.18)$$

schreiben. Der erste Term \tilde{V}^c definiert das Modellpotential und der zweite Term V_{rest}^c die Abweichung des Modellpotentials vom exakten Potential. Wenn dieser Ausdruck in Gleichung (2.15) eingesetzt wird, erhält man

$$\begin{aligned} E^t &= \sum_i \tilde{\varepsilon}_i - \frac{1}{2} \int \rho \tilde{V}^c d^3r - \frac{1}{4} \int \rho V^{ex} d^3r + \frac{1}{2} \int \rho V_{rest}^c d^3r \\ &= \tilde{E}_1^t + \overbrace{\frac{1}{2} \int \rho V_{rest}^c d^3r}^{E_1^{rest}} \quad . \end{aligned} \quad (3.19)$$

In den bisherigen Rechnungen wurde der Term E_1^{rest} vernachlässigt. Das bedeutet einen Fehler erster Ordnung in V_{rest}^c . Die Rechnungen zeigen, daß dieser Fehler nicht vernachlässigbar klein ist. Daher muß er weiter verkleinert werden.

In den Potentialberechnungen wurde gezeigt, daß für das Modellpotential eine Modelldichte definiert werden kann, aus der das Modellpotential hergeleitet wird. Daher kann die exakte Dichte ähnlich wie die Gleichung (3.18) geschrieben werden

$$\rho^c = \tilde{\rho}^c + \rho_{rest}^c \quad . \quad (3.20)$$

Hier stellen $\tilde{\rho}^c$ die Modelldichte und ρ_{rest}^c die Abweichung der Modelldichte von der exakten Dichte dar. Wenn man diese Gleichung in Gleichung (3.19) einsetzt, erhält man

$$\begin{aligned} E^t &= \sum_i \tilde{\varepsilon}_i - \frac{1}{2} \int \tilde{\rho} \tilde{V}^c d^3r - \frac{1}{4} \int \rho V^{ex} d^3r \\ &\quad - \frac{1}{2} \int \rho_{rest} V^c d^3r + \frac{1}{2} \int \rho V_{rest}^c d^3r + \frac{1}{2} \int \rho_{rest} V_{rest}^c d^3r \quad . \end{aligned} \quad (3.21)$$

Hier nutzt man die Beziehung

$$\int \tilde{\rho} V^c d^3r = \int \rho \tilde{V}^c d^3r \quad (3.22)$$

aus und damit erhält man für die totale Energie

$$E^t = \underbrace{\sum_i \tilde{\varepsilon}_i - \frac{1}{2} \int \tilde{\rho} \tilde{V}^c d^3r - \frac{1}{4} \int \rho V^{ex} d^3r}_{\tilde{E}^t} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \rho_{rest} V_{rest}^c d^3r}_{E^{rest}} \quad . \quad (3.23)$$

Die Berechnung von ρ_{rest} setzt die exakte Berechnung der Coulomb-Integrale bzw. die Lösung der Poisson-Gleichung voraus. Da dies in den praktischen DFS Rechnungen nicht leicht ist, wird jetzt der letzte Term in Gleichung (3.23) vernachlässigt. Damit wird gezeigt, daß sich der Fehler in der totalen Energie auf quadratische Ordnung in ρ_{rest} reduziert.

Im Kapitel 4.3 wird ein Vergleich des Fehlers in der totalen Energie bei den berechneten Bindungsenergien durchgeführt.

Kapitel 4

Verbesserung der Approximationen

In Kapitel 3.1 wurden die Näherungen bei der Berechnung des direkten Potentials erläutert. Als Folge dieser Näherungen ergibt sich ein Fehler in zweiter Ordnung in ρ_{rest} bei der Berechnung der totalen Energie. Solange das Potential als eine Näherung berechnet wird, ist dieser Fehler in der totalen Energie nicht zu vermeiden. Was man aber machen kann, ist die Reduzierung dieser Fehler auf einen minimalen Wert. In diesem Kapitel wird eine Potentialnäherung vorgestellt, in dem dieser Fehler in zweiter Ordnung minimal wird.

4.1 Fit der Dichte, die den Fehler der Energie minimiert

Bei der Potentialberechnung aus dem gewöhnlichen Least-Square-Fit der Dichte wird das Funktional D , Gleichung (3.11), variiert. Ein besseres Variationsfunktional D' zur Bestimmung der Modelldichte wurde von Dunlap, Connolly und Sabin [31] vorgeschlagen

$$\begin{aligned} D' &= \int \rho_{rest} V_{rest}^c d^3r = \int \int (\rho(\vec{r}) - \tilde{\rho}(\vec{r})) (V^c(\vec{r}) - \tilde{V}^c(\vec{r})) d^3r \\ &= \int \int (\rho(\vec{r}) - \tilde{\rho}(\vec{r})) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} (\rho(\vec{r}') - \tilde{\rho}(\vec{r}')) d^3r d^3r' . \end{aligned} \quad (4.1)$$

Dieser Ausdruck ist der Fehler in der elektronischen Coulomb Energie und stellt die Selbstenergie einer Ladungsverteilung ρ_{rest} dar. Daher ist D' positiv definit. In der Arbeit von Dunlap et al. wurde das Funktional D' bezüglich der Koeffizienten d_k (3.8) variiert.

In dieser Arbeit wurde der Vorschlag von Dunlap et al. verfolgt und das Variationsfunktional D' , unter Annahme radialsymmetrischer numerischer Basisfunktionen der Dichte (das Betragsquadrat des Radialanteils von numerischen atomaren Orbitalen) variiert. Es wurde auch gezeigt, daß diese Wahl der Potentialbestimmung zu einer variationsmäßig konsistenten totalen Energie führt. Zu diesem Zweck wurde erst die Nebenbedingung, Gleichung (3.12) aus der Modelldichte explizit eliminiert. Die Zwangsbedingung auf die Modelldichte bedeutet die lineare Abhängigkeit der Entwicklungskoeffizienten d_k , Gleichung (3.8). Wenn ein bestimmter Koeffizient (z.B. d_m) bezüglich aller anderen ($m - 1$) Koeffizienten d_k ausgedrückt wird, erhält man

$$\begin{aligned}\tilde{\rho} &= \sum_{k=1}^{m-1} d_k \left(f_k(r) - \frac{\int f_k(r') dr'}{\int f_m(r') dr'} f_m(r) \right) + \frac{N f_m(r)}{\int f_m(r') dr'} \\ &= \sum_{k=1}^{m-1} d_k g_k(r) + h(r) \quad .\end{aligned}\quad (4.2)$$

Die restlichen ($m - 1$) Koeffizienten sind jetzt linear unabhängig.

Die Variation des Funktionals D' bezüglich d_k ergibt das Gleichungssystem

$$\int \int [\rho(\vec{r}) - \tilde{\rho}(\vec{r})] \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} g_k(r') d^3 r d^3 r' = 0 \quad k = 1, \dots, m - 1 \quad (4.3)$$

für die Koeffizienten d_k in $\tilde{\rho}$ Gleichung (3.8). Aus jeder Funktion g_k kann man Potentialfunktionen

$$v_k(\vec{r}) = \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} g_k(r') d^3 r' \quad (4.4)$$

definieren. Mit dieser Definition kann die Gleichung (4.3) zu

$$\int (\rho(\vec{r}) - h(r)) v_k(\vec{r}) d^3 r - \sum_{k'} d_{k'} \int g_{k'}(r) v_k(\vec{r}) d^3 r = 0 \quad k = 1, \dots, m - 1 \quad (4.5)$$

umgeschrieben werden. In dieser Methode werden die Integrale im zweiten Term in der ersten Iteration berechnet und in weiteren Iterationen nicht mehr geändert. Das Gleichungssystem (4.5) wird in jeder DFS Iteration zusätzlich gelöst, und somit ist E^{rest} minimiert.

4.2 Variationale Konsistenz des Energiefunktionals

Im vorherigen Kapitel wurde eine Potentialnäherung vorgestellt, die den Fehler in der totalen Energie auf Grund der Potentialnäherung minimiert. Jetzt soll gezeigt werden, daß diese Näherung variationsmäßig konsistent ist. Das angenommene totale Energiefunktional (2.15) setzt eine exakte Berechnung des direkten Coulomb-Potentials voraus. Wird in den DFS Einteilchengleichungen (2.22) V^c durch \tilde{V}^c

approximiert, so entsteht das Gleichungssystem

$$[t + V^n + \tilde{V}^c + V^{ex}] | \psi_i \rangle = \varepsilon_i | \psi_i \rangle \quad . \quad (4.6)$$

Diese Gleichung ist aber nicht variationsmäßig konsistent. Dies führt zu einem linearen Fehler in V_{rest}^c in den DFS Einteilchengleichungen (2.22) und dieser zu einem linearen Fehler in den Wellenfunktionen ψ_i und damit auch in der Dichtegleichung (2.23). Es soll gezeigt werden, daß dieser Fehler reduziert werden kann. Dazu werden die DFS Einteilchengleichungen des Funktionals

$$\begin{aligned} \tilde{E}^t = & \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | t + V^n | \psi_i \rangle + \frac{3}{4} \int \rho(\vec{r}) V^{ex}(\vec{r}) d^3r + \\ & \underbrace{\int \rho(\vec{r}) \tilde{V}^c(\vec{r}) d^3r - \frac{1}{2} \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V^c(\vec{r}) d^3r}_{E_1} + \sum_{m>n=1}^M \frac{Z_n Z_m}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|} \end{aligned} \quad (4.7)$$

neu hergeleitet. In diesem Funtional wird der quadratische Fehler vernachlässigt. Man kann dieses Funktional aufteilen

$$\begin{aligned} \tilde{E}^t[\psi_i] &= T[\psi_i] + V[\rho[\psi_i], V^c[\rho], V^{ex}[\rho]] + C(\vec{R}) \\ &= T[\psi_i] + V[\rho[\psi_i], V^c[\tilde{\rho}], \tilde{\rho}[\rho], V^{ex}[\rho]] + C(\vec{R}) \quad . \end{aligned} \quad (4.8)$$

Hier ist $T[\psi_i]$ der Operator für den Einteilchenanteil und V enthält den DFS Vielteilchenwechselwirkungsoperator. Die Variation dieses Funktionals liefert

$$(t + V^n + V^{ex} + \tilde{V}^c) | \psi_i \rangle + V_1 | \psi_i \rangle = \varepsilon_i | \psi_i \rangle \quad (4.9)$$

wobei V_1 aus der Variation bezüglich der Modelldichte kommt. Das ist

$$\int V_1 \psi_i \delta \psi_i = \sum_i \int \int \int \int \frac{\delta E_1}{\delta \tilde{V}^c(\vec{r})} \frac{\delta \tilde{V}^c(\vec{r})}{\delta \tilde{\rho}(\vec{r}^j)} \frac{\delta \tilde{\rho}(\vec{r}^j)}{\delta \rho(\vec{r}^j)} \frac{\delta \rho(\vec{r}^j)}{\delta \psi_i(\vec{r}^j)} \delta \psi_i(\vec{r}^j) \quad . \quad (4.10)$$

Die einzelnen funktionalen Ableitungen sind

$$\begin{aligned} \frac{\delta \rho(\vec{r}^j)}{\delta \psi_i(\vec{r}^j)} &= \psi_i(\vec{r}^j) \delta(\vec{r}^j - \vec{r}^j) \\ \frac{\delta \tilde{E}_1}{\delta \tilde{V}^c(\vec{r})} &= \frac{\delta \int d^3r \rho(\vec{r}) \tilde{V}^c(\vec{r})}{\delta \tilde{V}^c(\vec{r})} - \frac{\delta \int d^3r \tilde{\rho}(\vec{r}) \tilde{V}^c(\vec{r})}{\delta \tilde{V}^c(\vec{r})} = \rho(\vec{r}) - \tilde{\rho}(\vec{r}) \\ \frac{\delta \tilde{V}^c(\vec{r})}{\delta \tilde{\rho}(\vec{r}^j)} &= \frac{\delta \int d^3\tilde{r} \tilde{\rho}(\tilde{r}) / |\vec{r} - \tilde{r}|}{\delta \tilde{\rho}(\vec{r}^j)} = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}^j|} \\ \frac{\delta \tilde{\rho}(\vec{r}^j)}{\delta \rho(\vec{r}^j)} &= \underbrace{\sum_k^{m-1} \frac{\delta \tilde{\rho}(\vec{r}^j)}{\delta d_k}}_{g_k(\vec{r}^j)} \frac{\delta d_k}{\delta \rho(\vec{r}^j)} \quad . \end{aligned} \quad (4.11)$$

Dies in (4.10) eingesetzt ergibt

$$\int \left\{ \left[\int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' (\rho(\vec{r}) - \tilde{\rho}(\vec{r})) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} g_k(\vec{r}') \right] \frac{\delta d_k}{\delta \rho(\vec{r}''')} \right\} \psi_i(\vec{r}''') \delta \psi_i(\vec{r}''') d^3r''' . \quad (4.12)$$

Da $\delta \psi_i(\vec{r}''')$ beliebig ist, muß der in geschweiften Klammern stehende Ausdruck V_1 sein. Der Term in eckigen Klammern ist identisch mit der Gleichung (4.3). Wenn die Modelldichte aus Gleichung (4.3) bestimmt wird, wird V_1 in der DFS Differentialgleichung explizit Null. Damit wird

$$\left\{ \left[\int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' (\rho(\vec{r}) - \tilde{\rho}(\vec{r})) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} g_k(\vec{r}') \right] \frac{\delta d_k}{\delta \rho(\vec{r}''')} \right\} \psi_i(\vec{r}''') = 0 . \quad (4.13)$$

Dadurch löst man eine Differentialgleichung, die aus einem gegebenen Funktional mittel eines Varitationsverfahren hergeleitet ist.

4.3 Vergleich des Fehlers in der totalen Energie

In diesem Teil werden die Ergebnisse der Studie vom Fehler in der Berechnung der totalen Energie auf Grund der Potentialnäherung vorgestellt. Diese Studie wurde bei der Berechnung der Potentialenergiekurven für das Al_2 -Molekül durchgeführt. In diesen Rechnungen wurden die $(1s-3p_{3/2})$ Wellenfunktionen des Al-Atoms als minimale Basis gewählt und der Ausdruck (3.19) für die totale Energie benutzt. Dabei wurde der letzte Term nicht berücksichtigt. Abbildung 4.1 gibt die Potentialenergiekurven für das Al_2 -Molekül wieder. Bei diesen Berechnungen wurden die ersten zwei Potentialnäherungen, die DV-SCC Näherung bei der Kurve a) und die DV-LCAO Näherung bei der Kurve b) verwendet. In diesen beiden Potentialnäherungen wurde das Betragsquadrat des Radialanteils der atomaren Wellenfunktionen als Basisfunktionen zur Beschreibung der Dichte benutzt. Die Abbildung zeigt, daß der Fehler, den man durch Vernachlässigung des letzten Terms in (3.19) macht, nicht klein ist.

Mit den gleichen Wellenfunktionen und Dichtebasisfunktionen wurde in Abbildung 4.2 die Rechnung wiederholt. Allerdings wurde der Ausdruck (3.21) für die Berechnung der totalen Energie ohne den letzten Term benutzt. In der Kurve a) ist die DV-SCC- und in Kurve b) die DV-LCAO-Potentialnäherungen benutzt worden. Ein Vergleich der aus Abbildung 4.2 erhaltenen spektroskopischen Parameter mit experimentellen Werte und anderen theoretischen Rechnungen zeigt, daß der Fehler in diesem Fall klein ist [37].

Ein anderer bemerkenswerter Vorteil ist das Konvergenzverhalten dieses Energieausdrucks. In Abbildung 4.3 ist die Differenz der totalen Energie vom auskonvergierten Wert bezüglich der Iterationen dargestellt. In a) wird der Ausdruck (3.21) und in b) der Ausdruck (3.19) für die totale Energie benutzt. Aus diesem Bild kann abgeleitet werden, daß die Konvergenz in (3.21) fünfmal so schnell wie in (3.19) ist.

In den nächsten Rechnungen wurden die Potentialnäherungen, die den Fehler der totalen Energie minimieren, eingesetzt. Der erste Vergleich zeigt die Güte der Potentialnäherungen. In Abbildung 4.4 werden die Potentialenergiekurven a) mit dem den Fehler minimierenden Fit der Potentialnäherung, b) mit der DV-SCC- und c) mit der DV-LCAO-Potentialnäherung benutzt. Dabei wird der totale Energieausdruck (3.21) ohne den letzten Term genommen. Wegen der Näherung für das elektronische Coulombpotential ist die Abschirmung zu schwach, was generell zu etwas zu tiefen Bindungsenergien führt, die am wenigsten tiefen sind die besten. Abbildung 4.4 zeigt die Reihenfolge dieses Fehlers in den totalen Energien und vermittelt einen Eindruck von der Güte dieser Potentialnäherungen.

Mit der Abbildung 4.5 wird auf die variationale Konsistenz des Funtionals hingewiesen. In diesem Bild werden die Potentialenergiekurven a) mit dem Energieausdruck

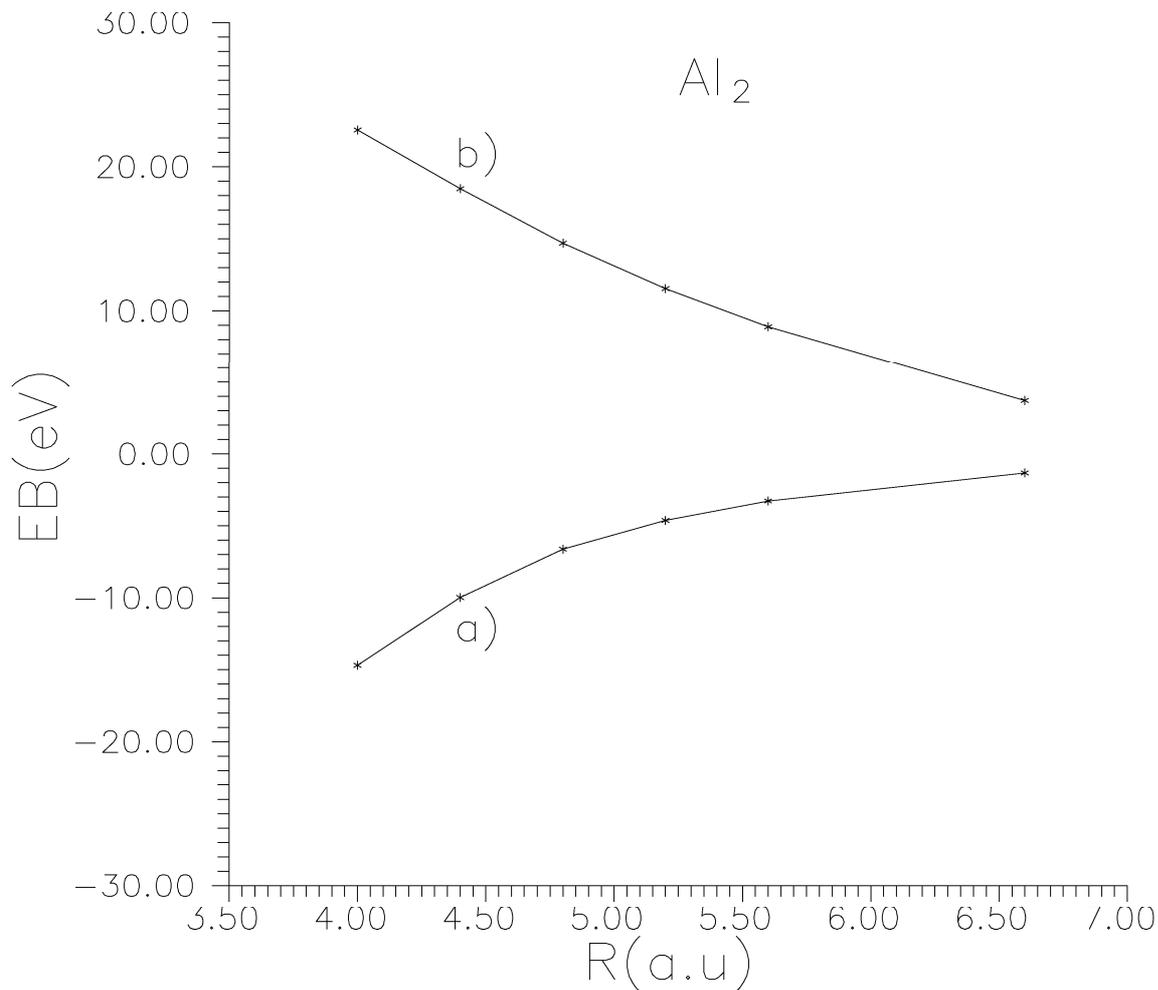


Abbildung 4.1: Potentialenergiekurven für Al_2 . Die totale Energie ist nach (3.19) a) mit DV-SCC-Potentialnäherung, b) mit DV-LCAO-Potentialnäherung berechnet.

(3.19) und b) (3.21) jeweils ohne die letzten Terme benutzt. Das direkte Potential wurde aus dem den Fehler minimierenden Fit der Potentialnäherung erhalten. Obwohl der Fehler in der totalen Energie erster Ordnung in V_{rest}^c auf Grund der Potentialnäherungen DV-SCC und DV-LCAO zu falschen Ergebnissen führt (s. Abbildung 4.1), beträgt die Differenz vom ersten zum zweiten Ordnungsfehler in dieser Potentialnäherung nur 0.25 eV. Damit ist gezeigt, daß diese Potentialbestimmung den ersten Ordnungsfehler auch minimiert. Dieses Bild ist auch ein Hinweis auf die variationale Konsistenz des Funktionals. Hier wird in den beiden Potentialnäherungen nicht nur ein Fehler in erster Ordnung in der totalen Energie gemacht, sondern gleichzeitig eine falsche Differentialgleichungen gelöst. Das hat sicherlich in den Ergebnissen einen fehlerverstärkenden Effekt.

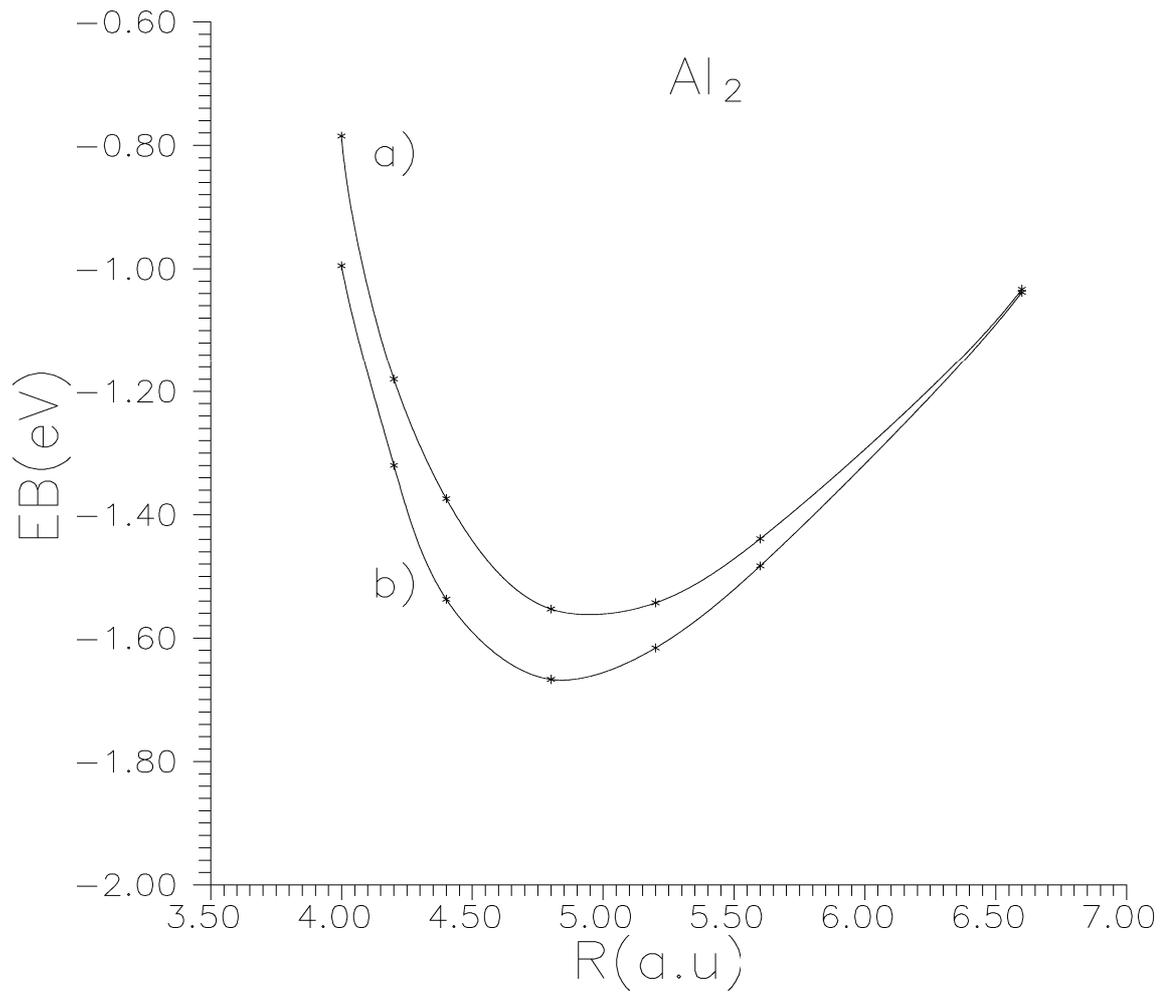


Abbildung 4.2: Potentialenergiekurven für Al_2 . Die totale Energie ist nach (3.21) a) mit DV-SCC-Potentialnäherung, b) mit DV-LCAO-Potentialnäherung berechnet.

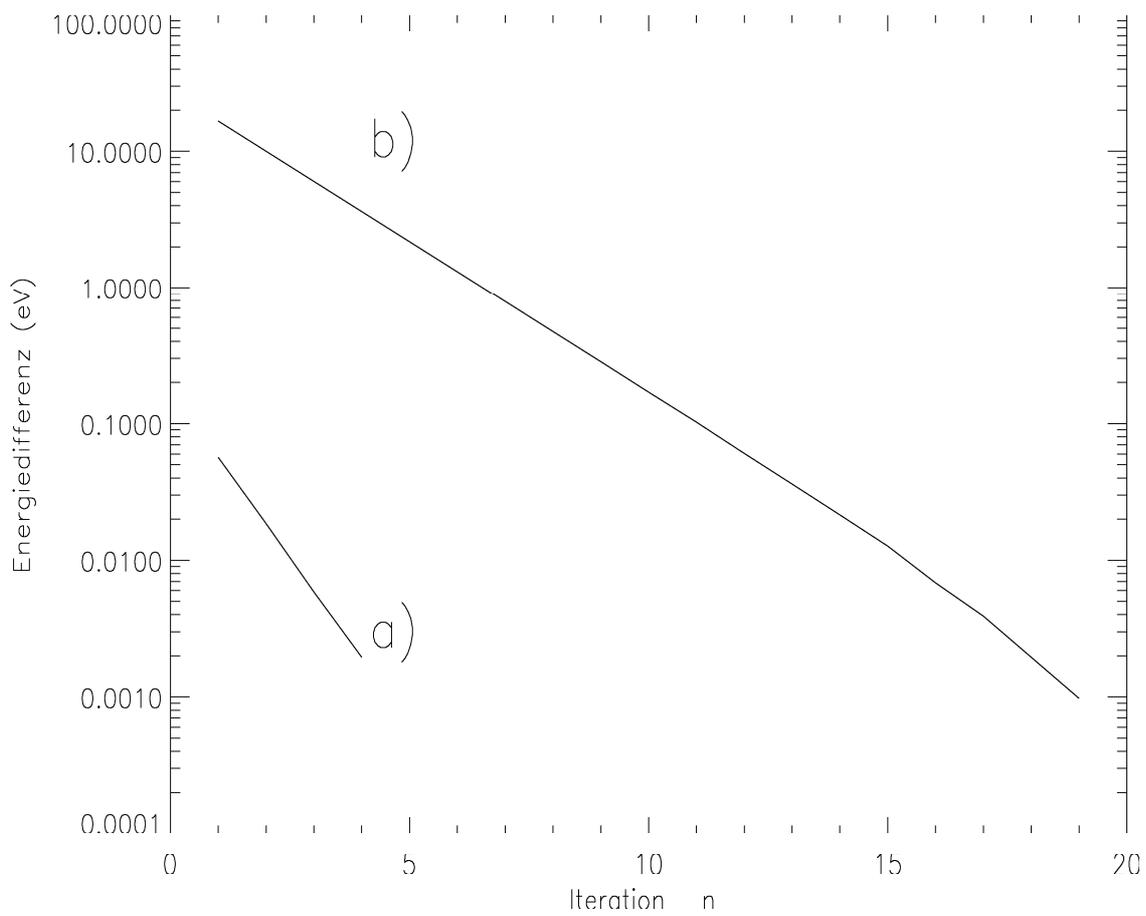


Abbildung 4.3: Die Konvergenz der totalen Energien a) nach (3.21) b) nach (3.19).

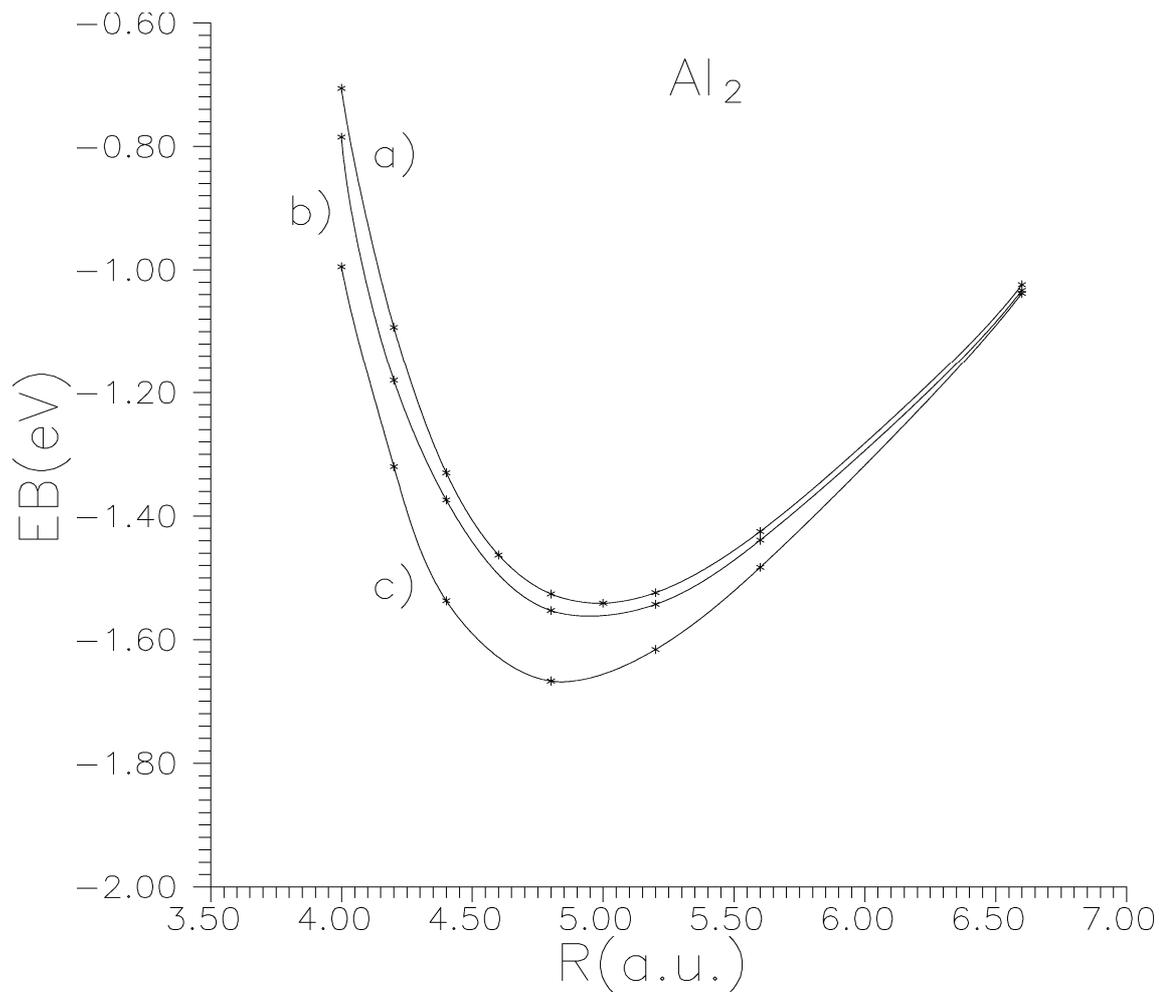


Abbildung 4.4: Potentialenergiekurven für Al_2 . Die totale Energie ist nach (3.21) a) mit der Fit Prozedur, die den Fehler minimiert, für die Potentialnäherung, b) mit DV-SCC-Potentialnäherung, c) mit DV-LCAO-Potentialnäherung berechnet.

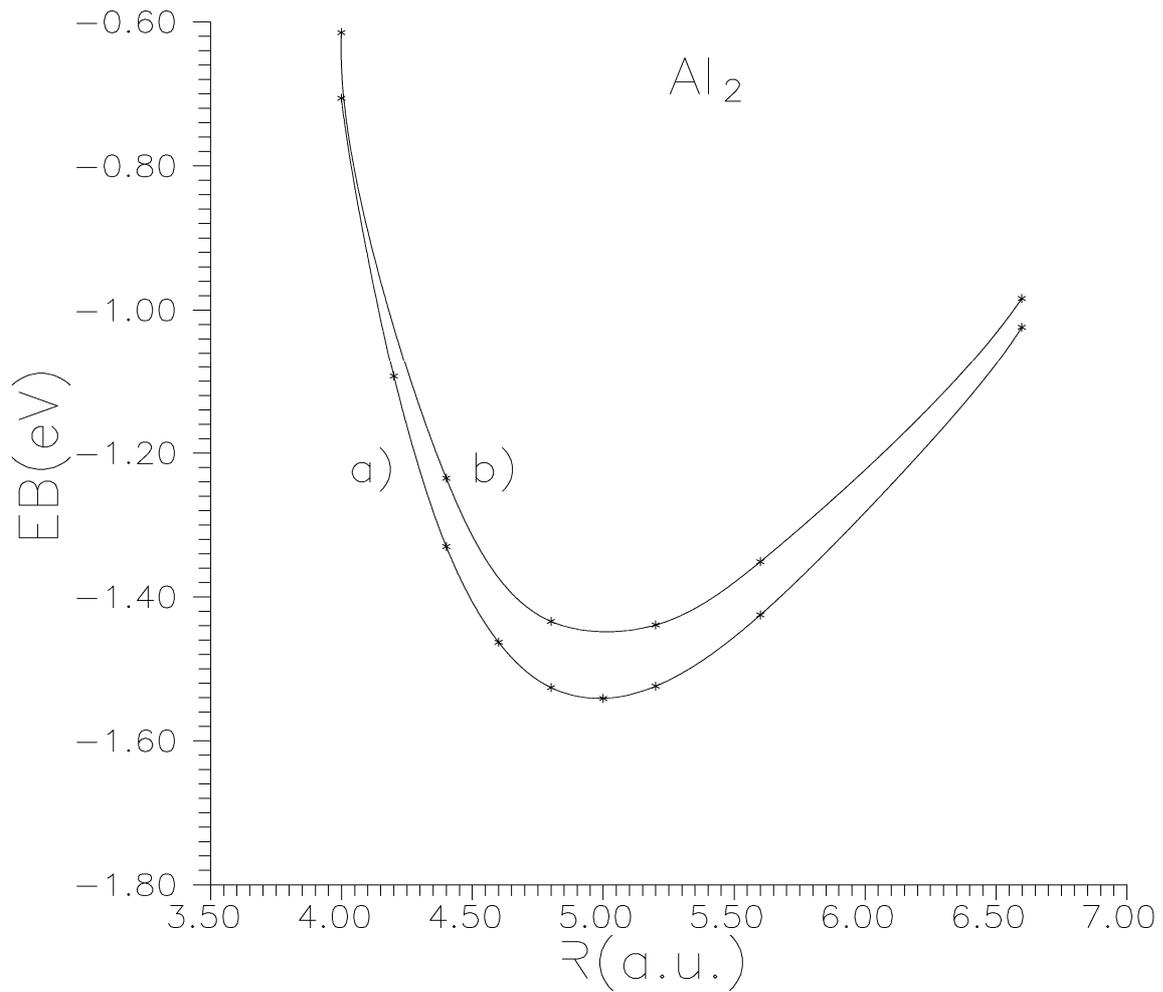


Abbildung 4.5: Potentialenergiekurven für Al_2 . Der den Fehler minimierende Fit für die Potentialnäherung a) in (3.19) b) in (3.21) benutzt.

Kapitel 5

Integration der Matrixelemente

Die DVM-Methode ersetzt die Integrale der Matrixelemente von Fock- und Überlappmatrix durch eine gewichtete Summe von Integranden. Deshalb wird bei dieser Methode eine Integrationsvorschrift benötigt, welche die Integrationsgewichte und -punkte liefert. Eine der ersten derartigen Methoden geht auf die Arbeit von Ellis und Painter [20]–[21] zurück und benutzt die Diophantine-Integrationsmethode. Die Konvergenz in Abhängigkeit von der Anzahl an Integrationspunkte N liegt bei dieser Methode zwischen $1/N$ und $1/\sqrt{N}$. Es ist möglich, mit 300–1000 Integrationspunkten pro Atom eine rel. Genauigkeit im Bereich von ca. 10^{-3} bei der Integration der Matrixelemente zu erreichen. Allerdings schließt das langsame Konvergenzverhalten dieses Verfahrens eine hohe Genauigkeit bei der numerischen Integration aus. Eine Genauigkeit von 10^{-3} reicht für schwere Atome nicht aus und daher ist diese Methode in unserem Fall unbrauchbar.

In dieser Arbeit wurde daher die Integration der Matrixelemente mit den Integrationsroutinen von Te Velde und Baerends [32]–[33] durchgeführt. In den nächsten Abschnitten wird diese Integrationsmethode erläutert.

5.1 Raumaufteilung

Die erste Schwierigkeit bei der dreidimensionalen Integration sind die Coulomb-Singularitäten an den Kernorten. Um diese Singularitäten zu beheben, wird der gesamte Integrationsraum in Teilräume aufgeteilt. Die Teilräume werden so gewählt, daß in ihnen jeweils ein atomares Zentrum liegt. Jeder dieser Teilräume wird dann weiter unterteilt, so daß

$$\int_V dx = \int_{V_1} dx + \int_{V_2} dx + \cdots + \int_{V_N} dx \quad (5.1)$$

gilt und für jedes V_i eine Integrationsvorschrift bekannt ist. Mit der Wahl kugelsymmetrischer Koordinaten im Teilraum V_i , der den Kernort enthält, ist die Coulomb-Singularität behoben. Die Arbeitsweise der Integrationsmethode ist somit ein dreistufiger Prozeß:

- Bestimmung des Integrationsraumes,
- Aufteilung des Raumes in atomare Zellen (Voronoy Zellen),
- Aufteilung der atomaren Zellen in weitere Teilräume.

In den nachfolgenden Unterabschnitten werden die drei Schritte näher erläutert.

5.1.1 Bestimmung des Integrationsraumes

Die folgende Vorschrift gilt für dreidimensionale Moleküle:

Der dreidimensionale Integrationsraum ist ein geschlossenes Volumen, welches alle Atome im Molekül beinhaltet. Es handelt sich somit um eine konvexe Hülle. Im Fall einer dreidimensionalen Molekülstruktur wird aus je drei, nicht auf einer Gerade liegende Atome eine Ebene aufgespannt, auf der sich mindestens drei Atome befinden. Aus den so entstandenen Ebenen werden diejenigen gewählt, bei denen alle übrigen Atome auf einer Seite liegen. Die Ebenen, die diese Forderung nicht erfüllen, werden weggelassen. Die so gewählten Ebenen bilden einen geschlossenen dreidimensionalen Körper.

An den Schnittpunkten mehrerer Ebenen können scharfe Ecken (Vertices) auftauchen. Diese Vertices können Genauigkeitsprobleme verursachen. Um die Vertices zu glätten, werden an diesen Eckpunkten Hilfsebenen definiert. Diese Hilfsebenen sind senkrecht zur Verbindungsachse zwischen dem Eckpunkt (dem Vertex) und dem geometrischen Zentrum. Die Ebenen sowie Hilfsebenen werden von diesem Zentrum aus jeweils um R_∞ und $R_{\infty h}$ nach außen verschoben (Abbildung 5.1). Aus diesen, nach außen verschobenen Ebenen werden nur die Ebenen, gewählt, die dem Zentrum am nächsten liegen. Damit ist gewährleistet, daß eine Glättung nur stattfindet, wenn die geometrische Form des Eckpunktes dies erfordert. Die so gewählten Ebenen definieren den gesamten dreidimensionalen Integrationsraum.

Bei Molekülen mit planarer Struktur wird etwas anders vorgegangen. Es werden zunächst alle Linien zwischen zwei Atomen definiert. Danach werden die Ebenen gesucht, die

- senkrecht zur Molekülebene liegen,

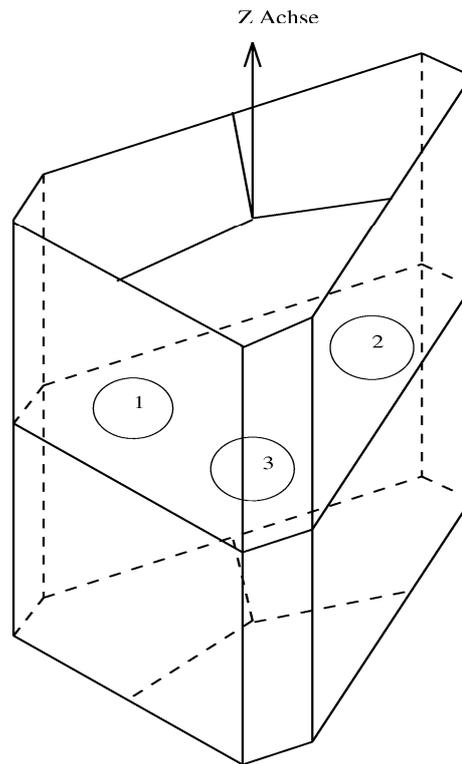


Abbildung 5.1: Der Integrationsraum von einem dreiatomigen Molekül mit C_{3v} -Symmetrie

- deren Schnitt mit der Molekülebene eine der oben definierten Linien trifft.

In diesem Fall liegen auf jeder Ebene mindestens zwei Atome. Wie bei der dreidimensionalen Molekülstruktur werden aus diesen Ebenen nur die Ebenen ausgewählt, bei denen alle übrigen Atome auf einer Seite liegen. Um aus diesen Ebenen eine geschlossene Hülle zu erhalten, werden zwei weitere Ebenen parallel zur Molekülebene gebraucht. Damit wird eine geschlossene Hülle definiert.

In diesem Fall können auch an den Schnittpunkten von mehreren Ebenen scharfe Ecken (Vertices) auftauchen. Die Glättung dieser Ecken sowie die Vergrößerung des gesamten Raumes wird wie bei den dreidimensionalen Molekülstrukturen durchgeführt. In Abbildung 5.1 ist als Beispiel der Integrationsraum eines dreiatomigen Moleküls mit C_{3v} -Symmetrie dargestellt.

Im Fall linearer Moleküle wird die Rotationssymmetrie ausgenutzt. Hier werden Atome auf die z -Achse gesetzt und die Integrationspunkte und -gewichte auf der xz -Ebene definiert. Jeweils in Abstand $z = z_1 - d$ und $z = z_2 + d$ verlaufen senkrecht zur Verbindungsachse der Atome die den Integrationsbereich begrenzten Flächen. Dabei ist z_1 die Koordinate des untersten und z_2 die des obersten Zentrums. Ana-

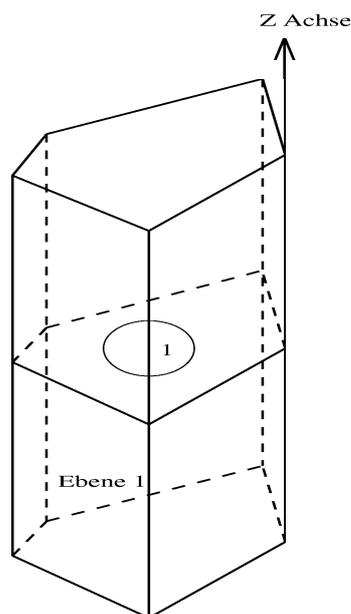


Abbildung 5.2: Eine Voronoy Zelle vom Integrationsraum Abbildung 5.1

log verläuft bei $x = d$ senkrecht zu Molekülebene und parallel zur Verbindungsachse eine weiter begrenzende Fläche.

5.1.2 Aufteilung des Raumes in atomare Zellen (Voronoy Zellen)

Ein großes Problem bei der dreidimensionalen Integration stellt die Coulomb-Singularität an den Kernorten dar. Der erste Schritt zur Aufhebung dieser Singularität ist die Einführung atomarer Voronoy-Zellen.

Eine Voronoy-Zelle um ein Atom herum besteht aus dem Teilraum, der am nächsten zu diesem Zentrum ist. Die Voronoy-Zellen werden durch äußere und innere Ebenen begrenzt (s. Abbildung 5.1).

Die äußeren Ebenen bestimmen die Hülle des gesamten Integrationsraums des Moleküls. Die inneren Ebenen trennen die Atomkerne voneinander ab. Diese Ebenen schneiden die Verbindungslinien zwischen einem Zentrum und allen anderen Zentren senkrecht in der Mitte der Verbindungsgeraden. Die Voronoy-Zellen der einzelnen Zentren überlappen nicht und füllen den gesamten Integrationsraum vollständig und ohne Doppelüberdeckung aus. Eine Voronoy-Zelle im dreidimensionalen regelmäßigen Kristallgitter entspricht der Wigner-Seitz-Zelle.

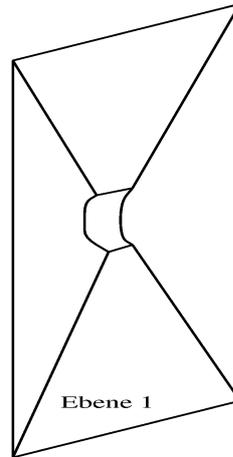


Abbildung 5.3: Eine Pyramide der Voronoy Zelle Abbildung 5.2

5.1.3 Aufteilung der atomaren Zellen in weitere Teilräume (atomare Kugel und Pyramidenstümpfe)

Da die Summation über die atomaren Zellen den gesamten Integrationsraum bildet, wird jetzt nur noch eine bestimmte atomare Zelle als Beispiel für die Funktionsweise der Integration betrachtet (Abbildung 5.2). In diesem Raum wird ein lokales Koordinatensystem definiert, dessen Ursprung das atomare Zentrum ist. Von diesem Zentrum aus wird eine Kugel definiert, die einen Teil der atomaren Zelle ausfüllt (s. Abbildung 5.2). Die Einführung dieser Kugel und die Benutzung von Kugelkoordinaten hat zwei Vorteile: Die Coulomb-Singularität wird total aufgehoben und die lokalisierten Core-Orbitale lassen sich in Kugelkoordinaten besser darstellen. Damit werden die problematischen Eigenschaften des Integranden besser behandelt. Auf die Singularität der relativistischen Wellenfunktionen wird im nächsten Teil näher eingegangen und deren Aufhebung ausführlich diskutiert.

Das Integrationsgebiet wird über die Kugel und über den restlichen Raum aufgeteilt. Der noch verbleibende Teil der Zelle wird auf Pyramidenstümpfe aufgeteilt (Abbildung 5.3). Die Spitzen der Pyramidenstümpfe zeigen zum Atomkern hin und die Grundfläche der Pyramidenstümpfe ist eine der Zellenfläche. Mit der Aufteilung der Zellen kann jetzt das Integral geschrieben werden als

$$\int_{\text{atomare Zellen}} f(\vec{r}) d^3r = \int_{\text{atomare Kugel}} f(\vec{r}) d^3r + \sum_{\text{Flächen}} \int_{\text{Pyramidenstumpf}} f(\vec{r}) d^3r \quad (5.2)$$

In den nächsten Abschnitten werden die Integrationsmethoden in den einzelnen Teilräumen beschrieben.

5.2 Integration in den Teilräumen

In jedem Teilraum wird je nach Geometrie eine unterschiedliche Integrationsmethode benutzt. Deshalb wird die Integrationsmethode in jedem Teilraum erläutert.

5.2.1 Integration über die atomare Kugel

Das Integral über die Kugel wird in einen Winkel- und einen Radialanteil separiert

$$\int_{\substack{\text{atomare} \\ \text{Kugel}}} f(\vec{r}) d^3r = \int_0^R r^2 dr \underbrace{\int_{\text{Kugel fläche}} f(r, \Omega) d\Omega}_{g(r)} . \quad (5.3)$$

Eine Produktformel im Standard-Kugelkoordinatensystem wird für die Winkelintegrale $g(r)$ benutzt und die Radialintegration wird mit einem Legendre-Schema berechnet. r^2 wird in den Integranden eingefügt und $r^2 \times g(r)$ wird dann als neuer Integrand betrachtet. Mit dem Faktor r^2 wird die Coulomb-Singularität aufgehoben. Für den Integranden wird in der Routine ein Satz von Funktionen in der Form $r^n \cdot e^{-\alpha r}$ mit unterschiedlichen Abfallparametern α und Polynomexponenten n angesetzt um die Genauigkeit zu prüfen. Der Vergleich zwischen der numerischen und analytischen Integration ist ein Maß für die erreichbare Genauigkeit. Wenn die geforderte Genauigkeit nicht erreicht wird, wird das Intervall mit einer logarithmischen Skala in zwei (drei, oder sogar vier) Subintervalle unterteilt. Mit dieser Prozedur wird die Integrationspunktzahl verdoppelt, verdreifacht oder vervierfacht. Obwohl mit ansteigender Kernladungszahl die Anzahl der Intervalle bzw. die Integrationspunkte allein in Radialrichtung steigt, ergaben die Molekülrechnungen zunächst nur mit leichteren Atomen gute Ergebnisse.

Solange man mit nicht-relativistischen Basissätzen das molekulare System beschreibt, wird man nur auf Kosten einer sehr hohen Punktzahl die geforderte Genauigkeit erreichen. Bei (stark) relativistischen Systemen ist die oben gewählte Basis nicht gut. Im relativistischen Fall werden die Polynomexponenten n irrational und daher wird der Integrand zumindest in all seiner höheren Ableitungen singular.

In unserem Fall werden die Basisfunktionen mit numerischen Wellenfunktionen dargestellt und sie sind außerdem relativistisch. Mit der oben definierten Prozedur liegt trotz hoher Punktzahl die rel. Genauigkeit in der Größenordnung von $10^{-3} - 10^{-4}$ für die inneren Corezustände. Das ist zwar eine Größenordnung besser als die Diophantine-Integration; die Genauigkeit reicht aber nicht aus. Daher wird in dem Bereich der atomaren Kugeln folgende Transformation durchgeführt

$$\begin{aligned} r &= \frac{1}{2} x^{m(x)} \\ m(x) &= m_1 e^{-\beta_1 x} + m_2 (1 - e^{-\beta_2 x}) . \end{aligned} \quad (5.4)$$

Hier sind $m_1, \beta_1, m_2, \beta_2$ Parameter. Mit der Optimierung dieser Parameter werden die Unterintervalle sogar bei nicht relativistischer Basiswahl nicht mehr gebraucht. Die Optimierung dieser Parameter für ein schweres System wie Au_2 ergibt $m_1 = 6$, $m(x_{max}) = 8$, $\beta_1 = 2.3$ und $\beta_2 = 0.5$. x_{max} wird mit $r_{max} = 20$ bestimmt, wobei r_{max} die maximale Reichweite der Wellenfunktionen ist.

Diese Transformation schiebt die Integrationspunkte zu kleineren r_i und mit den transformierten Integrationsgewichten verbessern sich die analytischen Eigenschaften der relativistischen Wellenfunktionen an den atomaren Zentren. Die spezielle Form dieser Transformation geht auf folgende Überlegung zurück:

Die Integrationsordnung und -güte hängt von den höheren Ableitungen (4–6) des Integranden nach x ab. Die Punktverteilung muß ferner den um Größenordnungen zwischen inneren und äußeren Orbitalen variierenden exponentiellen Abfallfaktoren gerecht werden.

5.2.2 Integration über die Pyramidenstümpfe

Der Restraum einer Voronoy-Zelle besteht aus Pyramiden (Abbildung 5.3), deren zum Zentrum der Zelle liegende Spitzen kugelschalenförmig abgeschnitten sind. Die Pyramidenreste werden nachfolgend als Pyramidenstümpfe bezeichnet. Der Boden dieser Pyramidenstümpfe entspricht den Flächen der atomaren Zelle und sie sind je nach Anzahl der Vertices entweder vier- oder dreieckig.

Eine dreifache Produktformel wird für die Integration der einzelnen Pyramidenstümpfe angewendet. Zuerst werden Hilfskoordinaten in den einzelnen Pyramidenstümpfen eingefügt, um den Raum in kartesischen Koordinaten zu definieren. Danach wird der Raum mittels Transformationen u, v, w zu einem Einheitswürfel transformiert. Das Integral in diesem Raum ist dann:

$$\int_{\text{Pyramidenstumpf}} f(\vec{r}) dx dy dz = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 f(\vec{r}) \mathbf{J}(u, v, w) du dv dw \quad . \quad (5.5)$$

Die abgeschnittene Spitze der Pyramide ist ein Teil der Kugel um das Zentrum. Um diese Flächen in kartesischen Koordinaten auszudrücken, muß man Wurzelfunktionen benutzen. Diese Funktionen führen zu numerischen Ungenauigkeiten, da sich irrationale Integranden nur schlecht durch Polynome approximieren lassen, worauf aber die eingesetzten Gaußschen Integrationsregeln beruhen. Dies ist z.Z. noch ein wesentlicher Schwachpunkt der Integrationsmethode, der die erforderliche Integrationspunktzahl stark in die Höhe treibt.

5.2.3 Integration im Außenraum

Zuerst wird in dieser Routine ein Außenraum definiert. Dieser Raum wird durch eine Parallelverschiebung der den Außenbereich begrenzenden Flächen erhalten. Die Integration wird hier mit einer zweifachen Produktformel durchgeführt.

5.3 Ausnutzung der Symmetrie

Die Ausnutzung der Symmetrie reduziert den Zeitaufwand bei der Integrationen erheblich. Die Voraussetzung dafür ist, eine symmetrische Integrationsformel zu finden. Symmetrisch bedeutet in diesem Fall :

- die generierten Punkte sind eine Untermenge der gesamten Punktmenge
- die verbleibenden Punkte können nicht mehr durch eine Symmetrieoperationen ineinander überführt werden
- die Anwendung von Symmetrieoperationen erzeugt alle andere Integrationspunkte

Wenn der Integrand wie die irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe transformiert werden kann, ergibt die Integration über asymmetrische Integranden den Wert Null. Daher kann die Integration der symmetrischen Integranden über die symmetriereduzierten Punkte durchgeführt werden. Damit wird insbesondere beim hochsymmetrischen Systemen sehr viel Zeit gespart.

Mit Anwendung der Symmetrieoperationen der Molekülsymmetrie wird der Gesamt- raum auf einen Teilraum reduziert.

5.4 Test der Genauigkeit

Es gibt viele Möglichkeiten die Genauigkeit des Codes zu testen. Die primitivste ist die Berechnung des gesamten Integrationsvolumens. Das Volumen hängt vom Parameter *FRANGE* ab. Dieser Parameter gibt die maximale Reichweite des Integranden an. Um diesen Test durchführen zu können, wird das Volumen für ein lineares Molekül berechnet.

Das Volumen eines linearen Moleküls kann aus einem Zylindervolumen nach $V = 2\pi r^2 h$ analytisch berechnet werden. Hier sind $r = FRANGE$, $h = FRANGE + R/2$ und R ist der internukleare Abstand. Die analytische Rechnung ergibt für $FRANGE = 20 \text{ a.u.}$ ein Volumen $V = 52778.756581 \text{ a.u.}^3$. Bei der numerischen Berechnung des Volumens werden die Genauigkeitsparameter in verschiedenen geometrischen Bereichen (atomare Kugel, Pyramidenstümpfe, Außenbereich) variiert,

Volumen	Punktzahl in Bereichen				relative Genauigkeit	Abweichung
	I	II	III	Ges.		
51874.232524	38	146	97	281	0.983	$1.7 \cdot 10^{-2}$
51874.232524	80	146	97	323	0.983	$1.7 \cdot 10^{-2}$
51874.232524	38	286	97	421	0.983	$1.7 \cdot 10^{-2}$
52188.583718	38	146	160	344	0.989	$1.1 \cdot 10^{-2}$
52363.343574	38	146	232	416	0.992	$8.0 \cdot 10^{-3}$
52470.498037	38	146	314	498	0.994	$6.0 \cdot 10^{-3}$
52589.702816	38	146	533	717	0.996	$4.0 \cdot 10^{-3}$
52624.867461	38	146	723	907	0.997	$3.0 \cdot 10^{-3}$
52739.391474	38	146	1451	1635	0.9992	$8.0 \cdot 10^{-4}$
52768.796734	38	146	2909	3093	0.9998	$2.0 \cdot 10^{-4}$
.....
52778.354213	38	146	14543	14727	0.99995	$5.0 \cdot 10^{-5}$
52778.655833	38	146	29078	29262	0.999998	$2.0 \cdot 10^{-6}$
52778.731348	38	146	58162	58346	0.9999995	$5.0 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 5.1: Berechnung des Integrationsvolumens in Abhängigkeit der Integrationspunktzahl in den Teilräumen I, II und III. Die Bereiche I, II und III sind die atomare Kugel, die Pyramidenstümpfe und der Außenbereich.

um auf diese Weise das Konvergenzverhalten und die Genauigkeit zu studieren. Die Abhängigkeit von diesen Parametern wird in Tabelle 5.1 dargestellt.

Die Tabelle 5.1 zeigt, daß die Genauigkeit des Volumens von der Punktzahl im Außenbereich abhängt. Da dieser Raumbereich die Valenzorbitale enthält, ist die sehr hohe Genauigkeit nicht erforderlich. Eine relative Genauigkeit von $10^{-2} - 10^{-3}$ ist in diesem Bereich ausreichend. Dies kann mit niedrigen Punktzahlen erreicht werden. Da die Integranden nicht aus konstanten Zahlen sondern aus Matrixelementen bestehen, muß der Genauigkeitstest auf die Matrixelemente angewandt werden. Im nächsten Test wird der Genauigkeitstest an den Diagonalmatrixelementen der Überlappmatrix von Hg_2 durchgeführt. In Tabelle 5.2 wird die Genauigkeit der Überlappmatrixelemente in Abhängigkeit der Änderung der Punktzahl in verschiedenen Raumbereichen angegeben.

Punktzahl in Bereichen				1-S _{ii}			E ^t (eV)
Ges.	I	II	III	$\langle 1s 1s \rangle$	$\langle 5p_{1/2} 5p_{1/2} \rangle$	$\langle 6s 6s \rangle$	
643	152	322	169	-0.116D-02	0.114D-03	0.112D-04	-1069998.2432
679	188	322	169	-0.110D-03	0.109D-04	-0.936D-05	-1070013.9587
753	262	322	169	-0.536D-06	-0.183D-05	-0.116D-04	-1070000.1156
897	406	322	169	-0.109D-09	-0.814D-06	-0.114D-04	-1070000.5577
1147	656	322	169	-0.420D-08	-0.779D-06	-0.114D-04	-1070000.5312
1643	1152	322	169	-0.434D-08	-0.787D-06	-0.114D-04	-1070000.5404
991	406	416	169	-0.109D-09	-0.374D-07	-0.114D-04	-1070000.5563
1081	406	506	169	-0.109D-09	-0.127D-07	-0.114D-04	-1070000.5560
1163	406	588	169	-0.109D-09	-0.174D-07	-0.114D-04	-1070000.5560
1281	406	706	169	-0.109D-09	-0.213D-07	-0.114D-04	-1070000.5558
878	406	338	134	-0.109D-09	-0.206D-06	0.148D-04	-1070000.4811
913	406	338	169	-0.109D-09	-0.206D-06	-0.113D-04	-1070000.5547
952	406	338	208	-0.109D-09	-0.206D-06	-0.130D-05	-1070000.5388
987	406	338	243	-0.109D-09	-0.206D-06	0.701D-07	-1070000.5358
1022	406	338	278	-0.109D-09	-0.206D-06	0.515D-07	-1070000.5358

Tabelle 5.2: Die Genauigkeit der Überlappmatrixelemente (1-S_{ii}) und der totalen Energie E^t in Abhängigkeit der Integrationspunktzahl in den Teilräumen I, II und III. S_{ii} sind die Diagonalelemente der Überlappmatrix und die Bereiche I, II und III sind die atomare Kugel, die Pyramidenstümpfe und der Außenbereich.

Aus Tabelle 5.2 sind folgende Schlußfolgerungen zu ziehen:

- Mit 150 – 200 Integrationspunkten pro atomarer Kugel kann bei der Berechnung der Überlappmatrix der Core-Orbitale mit der Transformation (5.4) eine Genauigkeit von $10^{-9} - 10^{-10}$ erzielt werden.
- Die Berechnung im Teilraum der Pyramidenstümpfe ist stabil und mit einer Genauigkeitsanforderung von rel. $10^{-4} - 10^{-5}$ für dieses Gebiet kann eine Gesamtgenauigkeit von $10^{-6} - 10^{-7}$ erzielt werden. In dreidimensionalen Molekülstrukturen wird in diesem Teilraum je nach Anzahl der Zellenflächen bzw. Pyramidenstümpfen der größte Anteil der Integrationspunkte gebraucht.
- Die Parameter, die das äußere Teilgebiet und dessen Genauigkeit bestimmen, spielen eine entscheidende Rolle bei der Berechnung der totalen Energie. In diesem Bereich wird eine Genauigkeit von mindestens von $10^{-4} - 10^{-5}$ erforderlich, um eine meV-Genauigkeit in der totalen Energie zu erhalten.

Im nächsten Test wird die Genauigkeit bei der Berechnung von dreidimensionalen Molekülstrukturen durchgeführt. In diesem Fall wird das Molekül Hg₂ zwei- und

R(au)	2D-Int		3D-Int		Differenz (eV)
	N	$E^t(\text{eV})$	N	$E^t(\text{eV})$	
5.0	1037	22012.709	9531	22012.721	0.012
6.2	941	22013.182	10436	22013.207	0.025
6.6	943	22013.197	10851	22013.204	0.007

Tabelle 5.3: Die Totale Energie des Hg_2 Moleküls ($1s - 5p_{3/2}$ eingefroren)

Int. mit Sym.(?)	Punktzahl in Bereichen				$E^t(\text{eV})$	Differenz (eV)
	I	II	III	Ges.		
	C _{2v} -Symmetrie					
Ja	2069	3556	3193	8818	-19727.891810	
Nein	3990	6995	4682	15667	-19727.891522	-0.000288
	C _{3v} -Symmetrie					
Ja	1993	3945	2968	8906	-19727.891261	
Nein	3990	6995	4682	15667	-19727.891821	0.000560
	D _{3h} -Symmetrie					
Ja	739	1221	1229	3189	-19727.892236	
Nein	3990	6995	4682	15667	-19727.891468	-0.000868

Tabelle 5.4: Berechnung der totalen Energie vom Al_3 Molekül mit den internuklearen Abständen $R = 4.8 \text{ a.u.}$ in C_{2v} , C_{3v} und D_{3h} Symmetrie. Die Integrationen wurden mit und ohne Ausnutzung der Symmetrie durchgeführt.

dreidimensional berechnet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 5.3 dargestellt.

Als letzter Test wird die Ausnutzung der Symmetrie studiert. In diesem Fall wird das etwas leichtere Molekül Al_3 bei konstanten internuklearen Abständen ($R = 4.8 \text{ a.u.}$), aber bei unterschiedlicher Symmetrie berechnet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 5.4 dargestellt.

Die Tabelle 5.4 verdeutlicht die Rolle der Symmetrie bei der Integration. Die Anzahl der Integrationspunkte reduziert sich mit steigender Symmetrie. Die Differenzen zwischen Rechnungen mit verschiedenen Symmetrien und der Integration mit oder ohne Symmetrieausnutzung zeigen die Größe des numerischen Fehlers.

Kapitel 6

Frozen–Core Näherung (FC)

Eine Frozen–Core (FC) Rechnung nennt man eine Rechnung bei der nur die wenigen aktiven äußeren Elektronen im Molekül explizit betrachtet werden. Die molekulare Bindung entsteht im wesentlichen aus der Bindung der Valenzorbitale der jeweiligen Atome im Molekül. Sie bestimmen die molekularen Eigenschaften. Die Zustände der atomaren Core–Elektronen bleiben in guter Näherung unverändert. Daher werden in einer Frozen–Core Rechnung zur Darstellung der molekularen Core Zustände atomare Core Zustände benutzt.

Umgekehrte Verhältnisse herrschen bei der totalen Energie. In einem schweren Molekül wie z.B. Au_2 , oder Hg_2 ist der Beitrag zur Gesamtenergie der Coreorbitale im keV Bereich, wohingegen die Energie der Valenzorbitale im eV Bereich liegt. Deshalb ist es sinnvoll, die an der Bindung nur unwesentlich oder gar nicht beteiligten Coreorbitale "einzufrieren" und nur über die Valenzorbitale zu iterieren.

Im Kapitel 6.3 wird gezeigt, daß die Aufteilung der totalen Energie in einer FC–Rechnung einen rein konstanten Core–Anteil, einen internuklearen abstandabhängigen Core–Anteil und einen Valenz–Anteil aufweist. Dabei ist die Core–Valenz Wechselwirkungsenergie unter Mitnahme aller Elektronen im DFS Potential in dem Energieausdruck für die Valenz–Anteile schon berücksichtigt. Die Berechnung der physikalisch relevanten Größen wie z.B. der Bindungsenergie, der Anregungsenergie oder der Ionisationsenergie ergibt sich aus der Differenz totaler Energien. Dabei kann der konstante Core–Anteil, der rein atomaren Charakter hat, in der totalen Energie direkt aus einer eindimensionalen atomaren Rechnung übernommen werden. Der nicht konstante Anteil wird in der Frozen–Core Rechnung berechnet. Bei dieser Aufteilung muß berücksichtigt werden, daß die Valenzorbitale orthogonal zu allen Coreorbitalen sein müssen, da sonst die tiefsten Valenzorbitale immer die Symmetrie von 1s–Orbitalen hätten.

In diesem Kapitel werden die Orthonormierungsprozedur der Core–Core, und Valenz–

Valenz Orbitale sowie die Orthogonalisierungsbedingung der Core-Valenz Orbitale angegeben. Die Aufteilung der totalen Energie in die Core-Core, Core-Valenz und Valenz-Valenz Anteile wird auch aufgeführt.

6.1 Orthonormierung der Core-Valenz Zustände

Die Überlappmatrix in der SO Basis hat die Struktur

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} CC & CV \\ CV & VV \end{pmatrix} & 0 & 0 \\ 0 & \begin{pmatrix} CC & CV \\ CV & VV \end{pmatrix} & 0 \\ \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \begin{pmatrix} CC & CV \\ CV & VV \end{pmatrix} \end{pmatrix}. \quad (6.1)$$

Da die irreduziblen Darstellungen orthogonal zueinander sind, ist der Überlapp der Basisfunktionen zu unterschiedlichen Blöcken null. Deshalb wird die Orthonormierung bzw. die Orthogonalisierungsprozedur blockweise durchgeführt. In einer irreduziblen Darstellung ist ein Block der Überlappmatrix gegeben durch

$$S = \begin{pmatrix} S_{cc} & S_{cv} \\ S_{vc} & S_{vv} \end{pmatrix}. \quad (6.2)$$

Um die Säkulargleichung (2.31) zu lösen, wird bei einer All-Elektronen Rechnung erst die Überlappmatrix orthonormiert. Dieser Prozeß geschieht bei einer Frozen-Core Rechnungen in drei Stufen. In einem ersten Schritt werden die Coreorbitale unter sich orthonormiert. In einem zweiten Schritt werden die Valenzorbitale auf den Coreorbitalen orthogonalisiert und schließlich werden die Valenzorbitale unter sich orthonormiert. Wenn U die Transformationsmatrix ist, ist die Anwendung auf (6.1)

$$USU^+ = I. \quad (6.3)$$

Bei dieser Orthonormierung wird die Transformationsmatrix U aus drei Matrizen zusammengesetzt und hat die Struktur

$$U = \begin{pmatrix} U_{cc} & 0 \\ U_{vc} & U_{vv} \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & U_{vv} \end{pmatrix}}_{U_3} \overbrace{\begin{pmatrix} I & 0 \\ U_{vv}^{-1}U_{vc}U_{cc}^{-1} & I \end{pmatrix}}^{U_2} \underbrace{\begin{pmatrix} U_{cc} & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix}}_{U_1}. \quad (6.4)$$

Die Matrizen U_{cc} , U_{vv} orthonormieren die Überlappmatrix der Coreorbitale und

der Valenzorbitale. Diese Matrizen sind aus der kanonischen Transformation [22] zu erhalten. Die Matrix U_{vc} orthogonalisiert die Valenzorbitale auf den Corezuständen. Die Gleichung (6.3) ist mit dieser Transformation dann

$$USU^+ = U_3 \underbrace{U_2 U_1 S U_1^+ U_2^+}_{S'} U_3^+ = I \quad . \quad (6.5)$$

Die einzelnen Schritte sind im folgenden durchgeführt:

Der erste Schritt liefert

$$\begin{aligned} S' &= U_1 S U_1^+ \\ &= \begin{pmatrix} U_{cc} S_{cc} U_{cc}^+ & U_{cc} S_{cv} \\ S_{vc} U_{cc}^+ & S_{vv} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & S'_{cv} \\ S'_{vc} & S_{vv} \end{pmatrix} \quad . \end{aligned} \quad (6.6)$$

Die transformierten Wellenfunktionen sind dann nach dem ersten Schritt

$$|\psi'\rangle = \begin{pmatrix} |\psi'_c\rangle \\ |\psi'_v\rangle \end{pmatrix} = U_1 \begin{pmatrix} |\psi_c\rangle \\ |\psi_v\rangle \end{pmatrix} = U_1 |\psi\rangle$$

mit

$$\begin{aligned} |\psi'_c\rangle &= U_{cc} |\psi_c\rangle \\ |\psi'_v\rangle &= |\psi_v\rangle \quad . \end{aligned} \quad (6.7)$$

Die Core-Core Überlappmatrix S_{cc} ist bei chemischen Abständen in sehr guter Näherung schon orthonormal, sodaß der erste Schritt nicht durchgeführt werden muß ($U_1 = I$). Bei Rechnungen mit kleinen internuklearen Abständen ist dieser Schritt jedoch wichtig.

Im zweiten Schritt will man dann die restlichen Anteile auf die Struktur

$$S'' = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & S''_{vv} \end{pmatrix} \quad (6.8)$$

bringen, wo die Valenzorbitale zu den Coreorbitalen explizit orthogonal sind. Die Anwendung der Matrix U_2 auf die Matrix S' ergibt (mit $\tilde{U}_{vc} = U_{vv}^{-1} U_{vc} U_{cc}^{-1}$)

$$\begin{aligned} S'' &= U_2 S' U_2^+ \\ &= \begin{pmatrix} I & 0 \\ \tilde{U}_{vc} & I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & S'_{cv} \\ S'_{vc} & S_{vv} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & \tilde{U}_{vc}^+ \\ 0 & I \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} I & \tilde{U}_{vc}^+ + S'_{cv} \\ \tilde{U}_{vc} + S'_{vc} & \tilde{U}_{vc} \tilde{U}_{vc}^+ + \tilde{U}_{vc} S'_{cv} \\ & + S'_{vc} \tilde{U}_{vc}^+ + S_{vv} \end{pmatrix} \quad . \end{aligned} \quad (6.9)$$

Die Bedingung für die Core-Valenz Orthogonalisierung ist also

$$\tilde{U}_{vc} + S'_{vc} = 0 \quad .$$

Die gesuchte Transformationsmatrix, die die Coreorbitale zu den Valenzorbitalen orthogonal macht, ist also

$$\tilde{U}_{vc} = -S'_{vc} = -S_{vc}U_{cc}^+ \quad .$$

Diese Matrix transformiert die Valenzorbitale so, daß sie zu den Coreorbitalen orthogonal sind. Die Einsetzung \tilde{U}_{vc} in (6.9) ergibt S'' mit dem Valenzanteil

$$S''_{vv} = S_{vv} - S_{vc}S_{cc}^{-1}S_{cv} \quad .$$

Die transformierten Wellenfunktionen sind dann nach dem zweiten Schritt

$$\begin{aligned} |\psi''\rangle &= U_2 |\psi'\rangle \\ |\psi''_c\rangle &= |\psi'_c\rangle = U_{cc} |\psi_c\rangle \\ |\psi''_v\rangle &= \tilde{U}_{vc} |\psi'_c\rangle + |\psi'_v\rangle = |\psi_v\rangle - S_{vc}S_{cc}^{-1} |\psi_c\rangle \quad . \end{aligned} \quad (6.10)$$

Hier sind ψ_c und ψ_v jeweils Core und Valenzorbitale. Das ist die Vororthonormierung bzw. -Orthogonalisierung der Core-Core und Core-Valenz Orbitale.

Als dritter Schritt wird die Valenz-Valenz Orthonormierung der Matrix S''_{vv} wie in der All-Elektronen Rechnung durchgeführt. Mit diesem letzten Schritt wird die Säkulargleichung (2.31) auf die transformierte Form gebracht

$$\bar{H}\bar{c} = \bar{c}\varepsilon \quad (6.11)$$

mit

$$H = UHU^+ \quad , \quad \bar{c} = U\bar{c} \quad .$$

Damit wird bei einer Frozen-Core Rechnung die Nebenbedingung der Orthogonalität im Variationsproblem gewährleistet.

6.2 FC Näherung

In einer FC Rechnung wird in der Überlappmatrix gegenüber der All-Elektronen Rechnung keine Näherung gemacht. Die Näherung wird in der Fock-Matrix durchgeführt.

Die Anwendung der Transformationsmatrix U auf die Fockmatrix H ergibt :

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \begin{pmatrix} U_{cc} & 0 \\ U_{vc} & U_{vv} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{cc} & H_{cv} \\ H_{vc} & H_{vv} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{cc}^+ & U_{vc}^+ \\ 0 & U_{vv}^+ \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} U_{cc}H_{cc}U_{cc}^+ & U_{cc}H_{cc}U_{vc}^+ + U_{cc}H_{cv}U_{vv}^+ \\ U_{vc}H_{cc}U_{cc}^+ + U_{vv}H_{vc}U_{cc}^+ & U_{vc}H_{cc}U_{vc}^+ + U_{vc}H_{cc}U_{vv}^+ + \\ & U_{vv}H_{vc}U_{vc}^+ + U_{vv}H_{vv}U_{vv}^+ \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6.12)$$

Diese Matrix kann als Summe der drei Matrizen zusammengesetzt werden. Diese sind:

$$\bar{H} = \begin{pmatrix} \bar{H}_{cc} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \bar{H}_{vv} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \bar{H}_{cv} \\ \bar{H}_{vc} & 0 \end{pmatrix} . \quad (6.13)$$

Die Terme sind die Core–Core, Valenz–Valenz und Core–Valenz Anteile. Der Core Anteil $|\psi_c\rangle$ der Wellenfunktion gibt in jeder Iteration einen konstanten Beitrag zur Dichte und damit zum Potential, da alle im Core besetzt sind. Eine Änderung von \bar{H}_{cc} kommt hier dadurch zustande, daß man mit der Änderung der Valenzorbitale das Gesamtpotential ändert. Die molekularen Bindungseigenschaften werden wesentlich durch den zweiten Term \bar{H}_{vv} beschrieben. Dieser Teil ändert sich in jeder Iteration. Der letzte Term ist die eigentliche Näherung in einer FC–Rechnung. Um die Valenzorbitale von den Coreorbitalen abzukoppeln muß dieser Term vernachlässigt werden. Dann entsprechen \bar{H}_{cc} und \bar{H}_{vv} zwei entkoppelten Säkular–Gleichungen für die Core– und die Valenzanteile. Diese Gleichungen wiederum entsprechen einer Projektion der Differentialgleichungen auf den Core– bzw Valenzraum.

6.3 Berechnung der totalen Energie in der FC Näherung

Der eigentliche Grund der FC Rechnungen ist nicht nur, die molekularen Corezustände durch atomare zu ersetzen, sondern darüber hinaus die Anteile der totalen Energie aufzuteilen. Der Zweck dieser Aufteilung ist, die Anteile des molekularen Cores aus einer atomarer Rechnung zu übernehmen. Der LCAO–Ansatz (2.26) kann expliziter geschrieben werden als

$$|\psi_i\rangle = \sum_j v_{ij} \underbrace{\sum_k \frac{\delta_{jk}}{\sqrt{s_k}} \sum_p u_{kp} \sum_{qs_q} b_{pqsq} |\xi_{qs_q}\rangle}_{x'_k} . \quad (6.14)$$

Hier ist $|\xi_{qs_q}\rangle$ das s_q -te Orbital des Atoms q , und χ_p die SO-Basis. χ'_k und χ''_k bezeichnen jeweils die orthogonalisierten und orthonormalisierten SO's. Im vorherigen Kapitel wurde die Orthonormalisierung der Überlappmatrix erläutert und es wurde darauf hingewiesen, daß die Überlappmatrix der Coreorbitale insbesondere für chemische Abstände in sehr guter Näherung schon orthonormal sind. Das bedeutet, die Transformation $U_{cc} = I$. Ist $|\psi_i\rangle$ ein Coreorbital, fällt die Summe über j, k, p zusammen. Damit kann die Ersetzung des molekularen Coreorbitales durch Symmetrie-Coreorbitale bzw. atomaren Orbitale begründet werden. Die MO's sind gegeben durch

$$|\psi_i\rangle = \begin{cases} |\psi_c\rangle = |\chi_c\rangle & i \in \text{Core} \\ |\psi_v\rangle & i \in \text{Valenz} \end{cases} \quad (6.15)$$

Die elektronische Dichte ist

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_i |\psi_i|^2 \\ &= \sum_c |\psi_c|^2 + \sum_v |\psi_v|^2 \\ &= \rho^c + \rho^v \end{aligned} \quad (6.16)$$

Dabei sind ρ^c und ρ^v die elektronischen Dichten der jeweiligen Core- und Valenzorbitale. Wenn man den Ansatz (2.27) für die Coredichten einsetzt, kann man die Dichte für die Coreelektronen als Summe über alle Atome der Form

$$\begin{aligned} \rho^c &= \sum_c \sum_{jj's_j s'_j} b_{cjs_j} b_{cj's'_j} \xi_{js_j}^* \xi_{j's'_j} \\ &= \sum_{\substack{j \in \text{alle} \\ \text{Atome}}} \sum_{\substack{s_j \in \text{alle} \\ \text{core}}} \xi_{js_j}^* \xi_{j's'_j} \\ &= \sum_{\substack{j \in \text{alle} \\ \text{Atome}}} \rho_j^c \end{aligned} \quad (6.17)$$

dargestellen. Hierbei wird die Gleichung (2.28) ausgenutzt und ρ_j^c stellt die elektronische Dichte der Coreorbitale des Atoms j dar. Da die elektronische Coulombwechselwirkung linear in der Gesamtdichte ist, kann das direkte Coulombpotential analog aufgeteilt werden

$$\begin{aligned} V^c &= V_c^c + V_v^c \\ &= \sum_{\substack{j \in \text{alle} \\ \text{Atome}}} v_{c,j}^c + V_v^c \end{aligned} \quad (6.18)$$

Hier sind V_c^c bzw. $v_{c,j}^c$ die Coreanteile des elektronischen Coulombpotentials jeweils des Moleküls bzw. der einzelnen Atome. Mit V_v^c wird der Valenzanteil des Coulombpotentials vom Molekül bezeichnet. Unter diesen Annahmen kann jetzt die totale

Energie (3.21) wie folgt aufgeteilt werden

$$E^t = \sum_i \tilde{\varepsilon}_i - \frac{1}{2} \int \tilde{\rho} \tilde{V}^c d^3r - \frac{1}{4} \int \tilde{\rho} V^{ex} d^3r + O(\Delta\rho^2) . \quad (6.19)$$

Im weiteren wird der quadratische Term vernachlässigt. Durch Einsetzen der Gleichungen (6.16) und (6.18) in (6.19) erhält man eine Aufteilung der totalen Energie nach Valenz, Core und Core-Valenz Anteilen

$$\begin{aligned} E^t &\approx \sum_{\substack{c \in \text{Core} \\ \text{Niveaus}}} \langle \psi_c | t + V^n + V_c^c + \tilde{V}_v^c + V^{ex} | \psi_c \rangle \\ &+ \sum_{\substack{v \in \text{val.} \\ \text{Niveaus}}} \overbrace{\langle \psi_v | t + V^n + V_c^c + \tilde{V}_v^c + V^{ex} | \psi_v \rangle}^{\tilde{\varepsilon}_v} \\ &- \frac{1}{2} \int (\rho^c + \tilde{\rho}^v) (V_c^c + \tilde{V}_v^c) d^3r - \frac{1}{4} \int (\rho^c + \tilde{\rho}^v) V^{ex} d^3r . \end{aligned} \quad (6.20)$$

Eine Umordnung ergibt

$$\begin{aligned} E^t &\approx \sum_{\substack{c \in \text{Core} \\ \text{Niveaus}}} \overbrace{\langle \psi_c | t + V^n + V_c^c + V^{ex} | \psi_c \rangle}^{\bar{\varepsilon}_c} + \sum_{\substack{v \in \text{val.} \\ \text{Niveaus}}} \tilde{\varepsilon}_v \\ &- \frac{1}{2} \int \rho^c V_c^c d^3r - \frac{1}{2} \int \tilde{\rho}^v \tilde{V}_v^c d^3r - \frac{1}{4} \int \tilde{\rho} V^{ex} d^3r . \end{aligned} \quad (6.21)$$

Wegen $|\psi_c\rangle = |\chi_c\rangle$ (6.15) kann die Summe $\sum_{\substack{c \in \text{Core} \\ \text{Niveaus}}}$ aus den Gleichungen (2.27) und (2.28) durch $\sum_{\substack{j \in \text{alle} \\ \text{Atome}}} \sum_{\substack{c_j \in \text{core} \\ \text{Atom}_j}}$ ersetzt werden. Zudem ist

$$V^n + V_c^c = \sum_{\substack{j' \in \text{alle} \\ \text{Atome}}} (v_{j'}^n + v_{c,j'}^c) ,$$

wobei v_j^n das Elektron-Kern Coulombwechselwirkungspotential für das j -te Atom bezeichnet. Damit läßt sich die erste Summe aus Gleichung (6.21) wie folgt umschreiben

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}_c &= \sum_{\substack{c \in \text{Core} \\ \text{Niveaus}}} \langle \psi_c | t + V^n + V_c^c + V^{ex} | \psi_c \rangle \\ &= \sum_{\substack{j \in \text{alle} \\ \text{Atome}}} \sum_{\substack{c_j \in \text{core} \\ \text{Atom}_j}} \langle \xi_{c_j} | t + \sum_{\substack{j' \in \text{alle} \\ \text{Atome}}} v_{j'}^n + \sum_{\substack{j' \in \text{alle} \\ \text{Atome}}} v_{c,j'}^c + V^{ex} | \xi_{c_j} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bar{\varepsilon}_c &= \sum_{\substack{j \in \text{alle} \\ \text{Atome}}} \sum_{\substack{c_j \in \text{core} \\ \text{Atom}_j}} \overbrace{\langle \xi_{c_j} | t + v_j^n + v_{c,j}^c + v_{c,j}^v + v_j^{\text{ex}} | \xi_{c_j} \rangle}^{\varepsilon_{c_j}} \\
&\quad - \sum_{\substack{j \in \text{alle} \\ \text{Atome}}} \int \rho_j^c v_{c,j}^v d^3r - \sum_{\substack{j \in \text{alle} \\ \text{Atome}}} \int \rho_j^c v_j^{\text{ex}} d^3r \\
&\quad + \sum_{\substack{jj' \\ j \neq j'}} \int \rho_j^c (v_{j'}^n + v_{c,j'}^c) d^3r + \int \rho^c V^{\text{ex}} d^3r \tag{6.22}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\substack{j \in \text{alle} \\ \text{Atome}}} \sum_{\substack{c_j \in \text{core} \\ \text{Atom}_j}} \varepsilon_{c_j} - \sum_{\substack{j \in \text{alle} \\ \text{Atome}}} \int \rho_j^c v_{c,j}^v d^3r \\
&\quad + \sum_{\substack{jj' \\ j \neq j'}} \int \rho_j^c (v_{j'}^n + v_{c,j'}^c) d^3r + \sum_{\substack{j \in \text{alle} \\ \text{Atome}}} \int \rho_j^c (V^{\text{ex}} - v_j^{\text{ex}}) d^3r \tag{6.23}
\end{aligned}$$

Um den atomaren Core-Energieerwartungswert ε_{c_j} vom Atom j zu erhalten, wird im ersten Term in Gleichung (6.22) der atomare Valenzanteil des direkten Coulombpotentials $v_{c,j}^v$ und das atomare Austauschpotential v_j^{ex} vom j -ten Atom als Hilfsgröße eingefügt und in der nächsten Zeile wieder subtrahiert. Einsetzen der Gleichung (6.23) in Gleichung (6.21) liefert

$$\begin{aligned}
E^t &\approx \sum_{\substack{j \in \text{alle} \\ \text{Atome}}} \sum_{\substack{c_j \in \text{core} \\ \text{Atom}_j}} \varepsilon_{c_j} - \sum_{\substack{j \in \text{alle} \\ \text{Atome}}} \int \rho_j^c v_{c,j}^v d^3r \\
&\quad + \sum_{\substack{jj' \\ j \neq j'}} \int \rho_j^c (v_{j'}^n + v_{c,j'}^c) d^3r + \sum_{\substack{j \in \text{alle} \\ \text{Atome}}} \int \rho_j^c (V^{\text{ex}} - v_j^{\text{ex}}) d^3r \\
&\quad + \sum_{\substack{v \in \text{val.} \\ \text{Niveaus}}} \tilde{\varepsilon}_v - \frac{1}{2} \int \tilde{\rho}^v \tilde{V}_v^c d^3r \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{j,j'} \int \rho_j^c v_{c,j'}^c d^3r - \frac{1}{4} \int \tilde{\rho} V^{\text{ex}} d^3r \ . \tag{6.24}
\end{aligned}$$

Eine Umformung nach den Energien ergibt

$$\begin{aligned}
E^t &\approx \sum_{\substack{j \in \text{core} \\ \text{Atom}_j}} \sum_{\substack{c_j \in \text{core} \\ \text{Atom}_j}} \varepsilon_{c_j} \frac{1}{2} \sum_j \int \rho_j^c v_{c,j}^c d^3r - \\
&\quad - \sum_{\substack{j \in \text{alle} \\ \text{Atome}}} \int \rho_j^c v_{c,j}^v d^3r - \sum_j \int \rho_j^c v_j^{\text{ex}} d^3r \\
&\quad + \sum_{\substack{v \in \text{val.} \\ \text{Niveaus}}} \tilde{\varepsilon}_v - \frac{1}{2} \int \tilde{\rho}^v \tilde{V}_v^c d^3r - \frac{1}{4} \int \tilde{\rho} V^{\text{ex}} d^3r \\
&\quad + \sum_{\substack{jj' \\ j \neq j'}} \int \rho_j^c (v_{j'}^n + \frac{1}{2} v_{c,j'}^c) d^3r + \frac{3}{4} \sum_j \int \rho_j^c V^{\text{ex}} d^3r \ . \tag{6.25}
\end{aligned}$$

Die Terme in der ersten und zweiten Zeile von Gleichung (6.25) sind im einzelnen:

- die Summe der Energieerwartungswerte für die Corezustände,
- die elektronische Coulombwechselwirkungsenergie der atomaren Corezustände untereinander,
- die elektronische Coulombwechselwirkungsenergie der atomaren Corezustände mit dem Valenzanteil des atomaren Coulombpotentials am gleichen Zentrum,
- die Wechselwirkungsenergie der atomaren Corezustände mit dem atomaren Austauschpotential.

Die oben aufgeführten Anteile haben in der FC-Näherung rein atomaren Charakter und sind abstandsunabhängig. Sie heben sich bei der Berechnung von Ionisations- und Anregungsenergien als Differenz von totalen Energien gänzlich heraus. Sie brauchen somit nicht explizit bestimmt zu werden. Die dritte und vierte Zeile in Gleichung (6.25) beinhaltet nun die totale Energie der aktiven Elektronen im Molekül. Der letzte Term ist die Wechselwirkungsenergie der Coreelektronen mit dem molekularen Austauschpotential. Der erste Term in der letzten Zeile in Gleichung (6.25) gibt die Wechselwirkungsenergie zwischen den Core-Elektronen vom Zentrum j mit den Core-Elektronen von anderen Zentren und deren Kerne an. Da die Ladungsverteilung für Core-Elektronen vom Zentrum j und j' als disjunkt angenommen werden kann, kann dieser Term in guter Näherung als die Coulombwirkungsenergie der Punktladung Z_j^c mit dem abgeschirmten Potential $\frac{(Z_{j'} - \frac{1}{2}Z_{j'}^c)}{R_{ij}}$ betrachtet werden. Daher kann man näherungsweise

$$\sum_{\substack{jj' \\ j \neq j'}} \int \rho_j^c(v_{j'}^n + \frac{1}{2}v_{c,j'}^c) d^3r \approx \sum_{\substack{jj' \\ j \neq j'}} \frac{Z_j^c(Z_{j'} - \frac{1}{2}Z_{j'}^c)}{R_{ij}}$$

setzen. Hier ist $Z_j = Z$ die Ladung des j -ten Kernes, Z_j^c ist der Beitrag der elektronischen Ladung für den j -ten Atomcore und $R_{ij} = |R_i - R_j|$ ist der internukleare Abstand. In den Ergebnissen wird gezeigt, daß der Fehler bei dieser Energieaufteilung gegenüber den physikalischen Effekten vernachlässigbar klein ist.

Im nächsten Abschnitt werden die Ergebnissen der Testrechnungen in FC-Näherung dargestellt.

6.4 Vergleich von All-Elektronen und FC-Rechnungen

Der Vergleich von All-Elektronen- und FC-Rechnung wurde an einem Beispiel von Potentialenergiekurven des Au_2 Moleküls durchgeführt. Bei diesen Rechnungen wurden die $(1s-6p_{3/2})$ Wellenfunktionen vom Au Atom als Basis genommen. Die Bindungsenergie des Moleküls ist aus der Differenz der Energien des Moleküls und der Atome berechnet. Die totale Energie der Atome wurde mit dem Molekül-Code berechnet. Bei All-Elektronen Rechnungen wurden die totale Energie mit dem Ausdruck (3.21) berechnet und der letzte Term E^{rest} vernachlässigt. Da die konstanten Anteile bei der Differenzbildung wegfallen, wurde bei FC-Rechnungen die totale Energie nur für die aktiven Elektronen und abstandsabhängigen Anteile berechnet (s. Kapitel 6.3). In den beiden Rechnungen wurde das direkte Coulombpotential aus dem die Energie minimierenden Fit berechnet. In FC-Rechnungen wurden das volle Coulombpotential genommen. In diesem Fall wurden die Fit-Koeffizienten der Basisfunktionen der Modelldichte für die Core Anteile aus den atomaren Core-Besetzungen erhalten. Um die Bindungsenergien in FC-Näherung zu berechnen, wurden die totale Energien der Atome auch mit dem Molekül-Code berechnet. Die Ergebnisse werden in Abbildung 6.1 dargestellt. In den FC-Rechnungen ist es möglich, die Core-Orbitale nach Belieben zu definieren. In diesen Rechnungen wurden für die Core-Orbitale die erste und zweite Schale ($1s-2p_{3/2}$ Orbitale) vom Au-Atom angenommen und damit die Potentialenergiekurven berechnet. Die Unterschiede zwischen der All-Elektronen- und der FC-Rechnung sind in diesem Fall sehr gering (Abbildung 6.1). Im nächsten Schritt wurden die Core-Orbitale auf die dritte und vierte Schale erweitert und die Rechnungen wiederholt. Die Rechnungen ergeben in diesem Fall ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung mit All-Elektronen Rechnungen. Als nächstes wurde nicht die gesamte fünfte Schale auf einmal eingefroren, sondern einzelne Orbitale Schritt für Schritt als Core-Orbitale definiert. Die Abbildung 6.1 zeigt, daß die Definition der $1s-5p$ Orbitale als Core-Orbitale berechtigt ist. Da die $5d$ Orbitale sich an der molekularen Bindungen beteiligen, können sie vernünftigerweise nicht als Core-Orbitale definiert werden. Die Berechnung der Potentialenergiekurven mit dieser Core-Definition liefert falsche Ergebnisse.

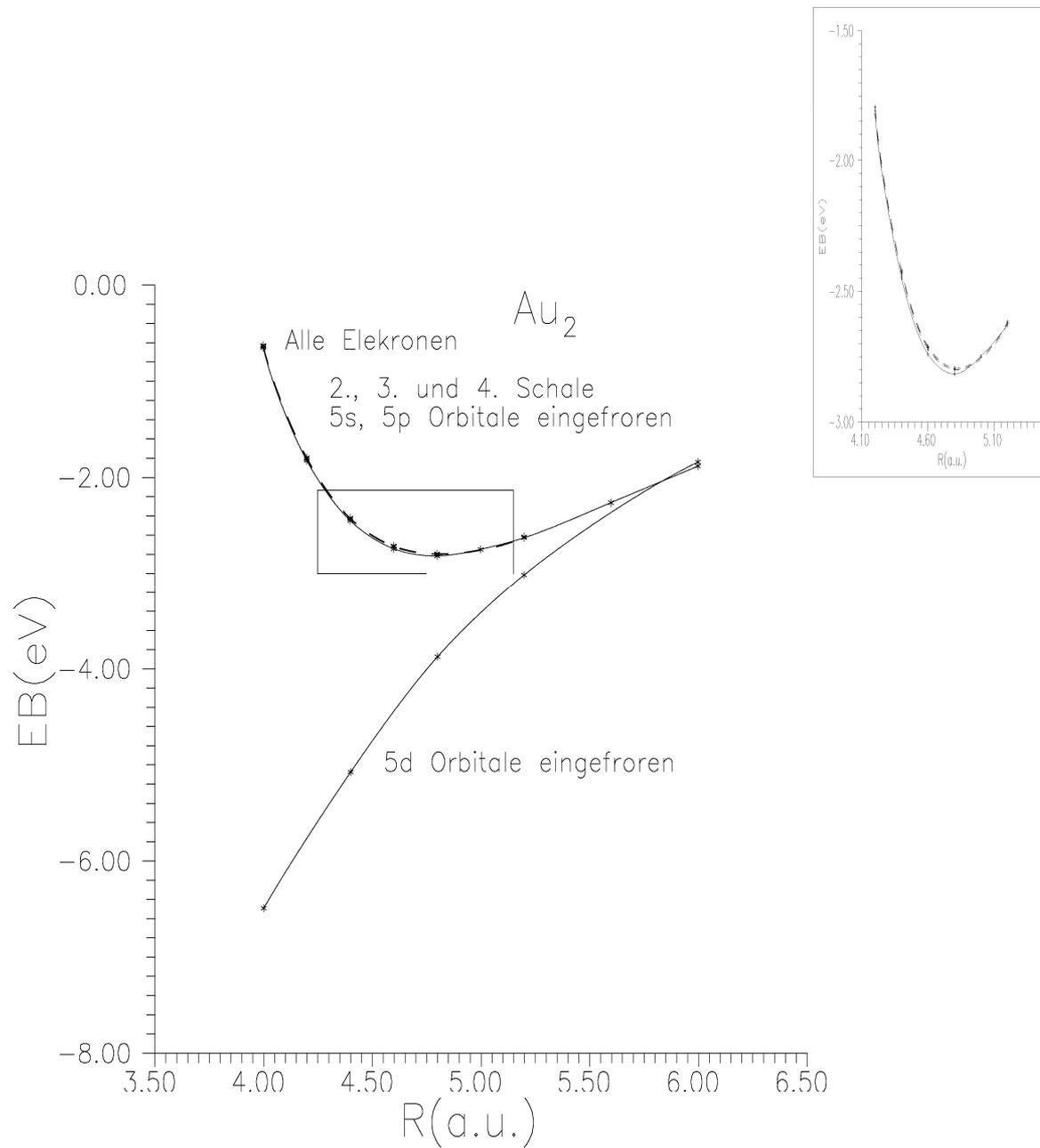


Abbildung 6.1: Potentialenergiekurven für Au_2 . Mit und ohne FC-Näherung (s. Text)

Kapitel 7

Ergebnisse

7.1 Studie der Basisabhängigkeit

Die DFS-Differentialgleichungen (2.22) werden nach der Basisentwicklungsmethode gelöst (Kapitel 2.5). Diese Methode würde die exakte Lösung liefern, wenn der Basissatz vollständig wäre. In den praktischen Rechnungen müssen endlich viele Basisfunktionen benutzt werden. Daher sind die Lösungen hier die DFS-Lösungen in diesem vorgegebenen endlichen Basissatz. Die Auswahl dieser optimalen Basisfunktionen ist noch ein ungelöstes Problem. Für ihre Methoden haben die Quantenchemiker mit der Zeit Rezepte entwickelt, wonach die optimale Basiswahl getroffen wird. Diese Rezepte gelten für analytische Wellenfunktionen, Slater-Typ- oder Gauß-Typ-Orbitale. Da wir numerische atomare DFS-Wellenfunktionen als Basis nehmen, sind diese Rezepte für uns nicht anwendbar.

Da die molekularen Coreorbitale praktisch atomare Coreorbitale sind (Kapitel 6), werden sie mit den numerischen atomaren DFS-Wellenfunktionen sehr gut wiedergegeben. Das Problem ist die Darstellung der Valenzorbitale. Wie schon in Kapitel 6 gezeigt wurde, tragen die Coreorbitale zur Energie den größten Anteil bei. Daher ist die minimale atomare Basis (alle oder teilweise besetzten Orbitale) in vielen Fällen ziemlich gut. Es geht hier um die Verbesserung dieser Basis. Dies geschieht dadurch, daß neben den besetzten atomaren Wellenfunktionen zusätzlich noch unbesetzten Wellenfunktionen im Valenzbereich angeboten werden. Die unbesetzten Wellenfunktionen werden aus partiell ionisierten Atomen erzeugt. Die partielle Ionisation sorgt dafür, daß erstens die angebotenen Wellenfunktionen im Valenzbereich liegen und zweitens, daß diese Wellenfunktionen ähnliche Abfallparameter wie die molekularen Valenzorbitale haben. Dies wird in diesem Abschnitt an zwei Beispielen verdeutlicht. Im ersten Beispiel wird das Al_2 Molekül mit dem internuklearen Abstand $R = 4.8a.u.$ mit verschiedenen Basen berechnet. Es wurde mit den minimalen ($1s - 3p$) Wellenfunktionen des Al-Atoms gestartet. In diesem Basissatz befinden sich die nicht besetzten $3p$ Orbitale. Die Optimierung dieser Basis wird

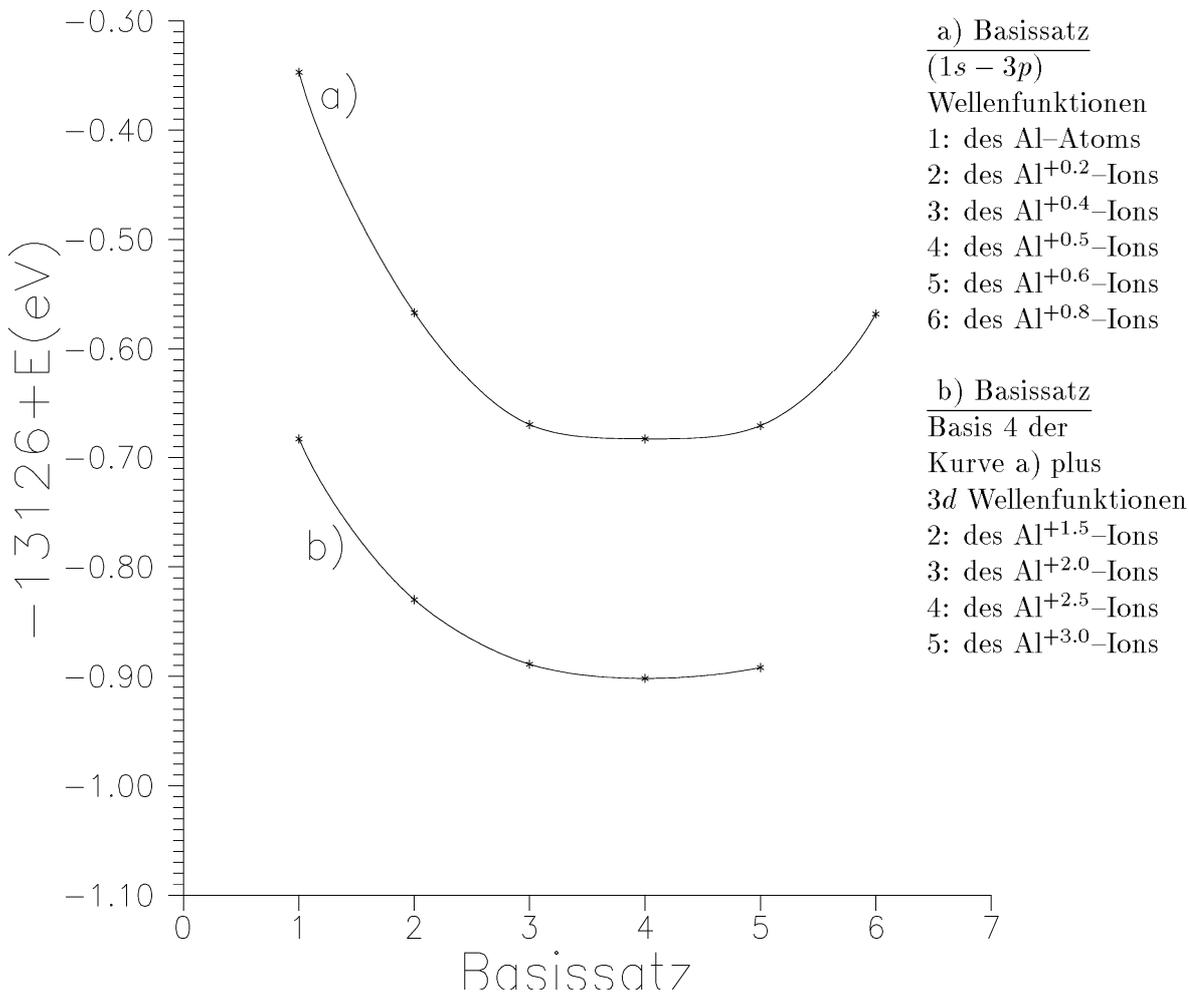


Abbildung 7.1: Die totale Energie des Al_2 Molekül mit unterschiedlichen Basisfunktionen.

mit der partiellen Ionisierung des Atoms durchgeführt. Es wird solange ionisiert, bis die tiefste totale Energie erhalten wird. In diesem Fall wird das neutrale Atom an den entsprechenden Punkten 0.2-fach, 0.4-fach bis einfach ionisiert. Das ist in Kurve a) der Abbildung 7.1 dargestellt. Dieses Bild zeigt, daß die totale Energie ein Minimum bei der 0.5-fachen Ionisierung des Al-Atoms annimmt. Außerdem ist die Änderung in der Umgebung des Minimums relativ schwach. In Kurve b) werden die $3d$ Wellenfunktionen vom etwas stärker ionisierten Al-Atom (2-, 2.5-, 3-fach ionisiert) zusätzlich zur optimalen Basis von a) genommen. Diese Wellenfunktionen geben ein Minimum mit der 2.5-fachen Ionisierung des Al-Atoms. Eine vollnumerische Finite Elemente Berechnung (FEM) [34] dieses Moleküles gibt für die totale Energie 13127.009 eV. Dieser Wert liegt somit 0.1 eV tiefer als die hier erhaltene Energie.

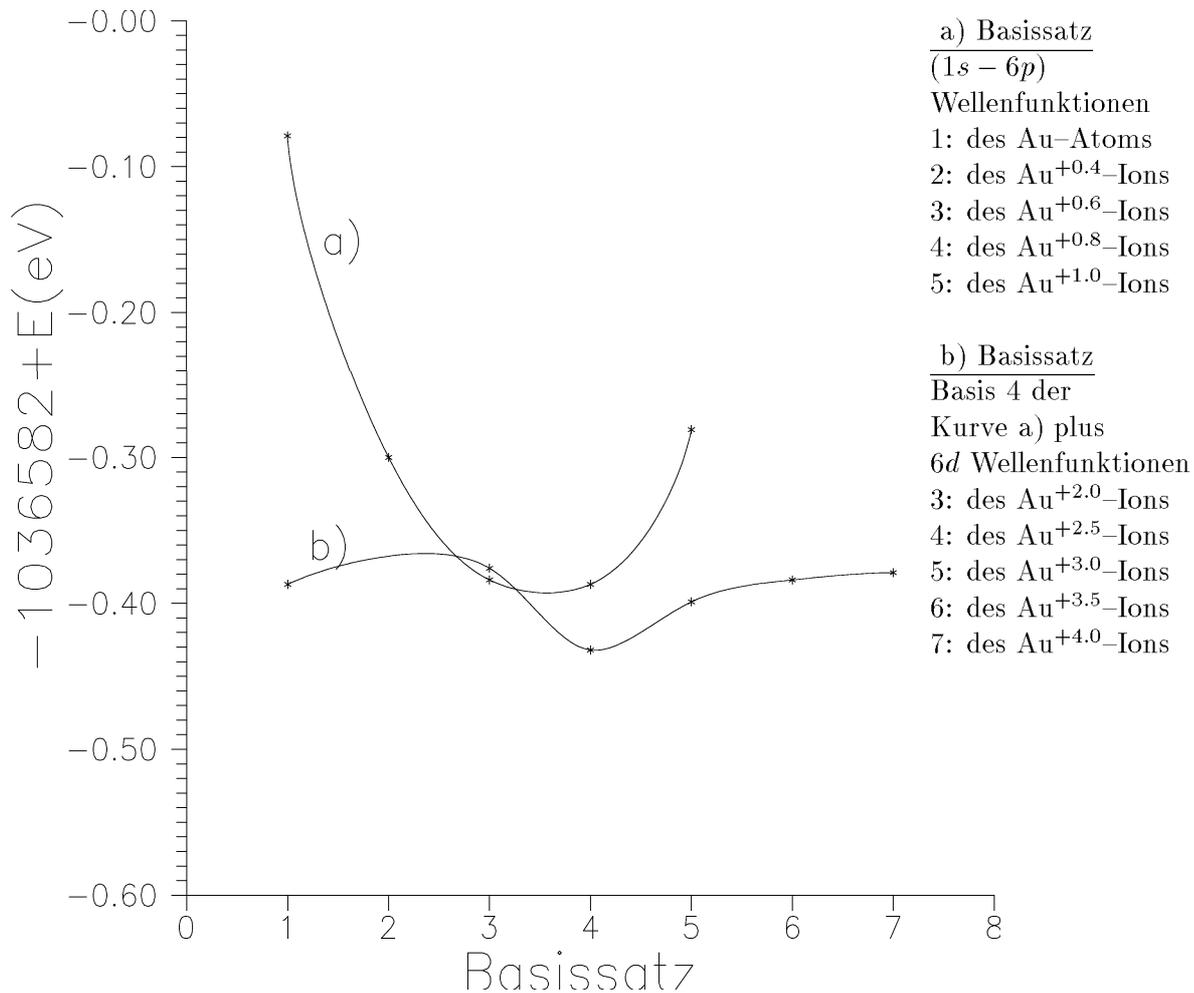


Abbildung 7.2: Die totale Energie des Au_2 Molekül mit unterschiedlichen Basisfunktionen.

Im nächsten Beispiel wird die oben beschriebene Vorgehensweise für Au_2 wiederholt. In Kurve a) der Abbildung 7.2 werden $(1s - 6p)$ Wellenfunktionen des unterschiedlich ionisierten (von null bis einfache Ionisation) Au-Atoms als Basis gewählt. Die Kurve gibt eine minimale totale Energie mit $3/4$ -facher Ionisation. In Kurve b) sind die $6d$ Wellenfunktionen, vom in ähnlicher Weise ionisierten Au-Atom (Ionisationsgrad 2–4), zusätzlich zur optimalen Basis von Kurve a) genommen. In diesem Fall erhält man auch ein Minimum mit der 2.5 -fachen Ionisierung des Au-Atoms. In diesem Fall stehen z.Z. die vollnumerischen FEM Werte zum Vergleich noch nicht zur Verfügung.

Zustand	höhere Ordnung Korrekturen(?)		Differenz Betrag
	ohne	mit	
$6s^26p^0$	19648.876461	19612.510072	36.366389
$6s^16p^1$	19648.758880	19612.392598	36.366282
$6s^16p^0$	19648.562374	19612.196489	36.365885
Anregung	0.117581	0.117474	0.000107
Ionisation	0.314087	0.313583	0.000504

Tabelle 7.1: Die Berechnung der Breitwechselwirkung am Hg Atom. Die Energien sind in a.u. gegeben.

7.2 Untersuchung des relativistischen Effektes

In Kapitel 2.4 wurde auf die relativistischen Effekte hingewiesen. In diesem Abschnitt werden diese Effekte an den spektroskopischen Parametern von zweiatomigen Molekülen untersucht. Vor der Darstellung dieser Ergebnisse wird die Breitwechselwirkung am Beispiel des Hg-Atoms diskutiert. Die totalen Energien vom Hg Atom im Grund- und angeregten Zustand sowie vom Hg^{-1} Ion im Grundzustand wurden mit dem Grant-Code [35] berechnet. Dabei wird die höhere Ordnung Breitkorrektur an- und ausgeschaltet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 7.1 präsentiert.

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, trägt die Breitwechselwirkung in der Größenordnung von 1keV in der totalen Energie bei. Jedoch ist der Effekt klein in den physikalischen Größen; für die Ionisationsenergie liegt er in der Größenordnung von 10–15 meV, in der Anregungsenergie ist er um einen Faktor 5 kleiner und leistet nur einen Beitrag von 3–4 meV. Daher kann er vernachlässigt werden.

Bei dieser Untersuchung werden zweiatomige Moleküle der Ib Gruppe; Cu_2^- , Ag_2^- und Au_2^- -Moleküle, als Beispiel betrachtet. Dabei werden die spektroskopischen Parameter (die Bindungsenergie, der Bindungsabstand und die Schwingungsfrequenzen) berechnet. Die totalen Energien werden nach der nichtrelativistischen Hartree-Fock-Slater sowie der relativistischen Dirac-Fock-Slater Methode berechnet. Die Hartree-Fock-Slater Werte werden durch $c \rightarrow \infty$ erhalten. Die $(1s - ns)$ Wellenfunktionen der Atome mit np Wellenfunktionen von $X^{+0.75}$ und nd Wellenfunktionen von $X^{+2.50}$ Ionen sind als Basis genommen. Hierbei bezeichnet X das Cu-, Ag- und Au-Atom und n ist 4, 5 und 6 jeweils für Cu, Ag und Au. Die Ergebnisse zu dieser Untersuchung sind im Vergleich mit einer Pseudopotential-Dichtefunktional Berechnung von P. Ballone et al. [36] und mit experimentellen Werten in Tabelle 7.2 dargestellt.

Die Unterschiede zwischen relativistischen und nichtrelativistischen Werten in den

Molekül	ref	relativistisch			nicht-relativistisch		
		$R_e(a.u.)$	$D_e(eV)$	$w_e(cm^{-1})$	$R_e(a.u.)$	$D_e(eV)$	$w_e(cm^{-1})$
Cu ₂	[36]	4.07	3.18	195.1	4.23	2.91	261.1
	unser	4.16	3.07	269.0			
	exp [37]	4.20	1.97	264.5			
Ag ₂	[36]	4.69	2.67	207.3	4.94	2.18	190.2
	unser	4.82	2.57	206.2			
	exp [37]	4.67	1.66	192.4			
Au ₂	[36]	4.63	3.25	193.2	5.14	2.18	149.2
	unser	4.75	3.16	191.2			
	exp [37]	4.67	2.30	190.9			

Tabelle 7.2: Relativistische und nichtrelativistische Werte der spektroskopischen Parameter der Cu₂, Ag₂ und Au₂ Moleküle.

Molekül	$\Delta R_e(a.u.)$	$\Delta D_e(eV)$	$\Delta w_e(cm^{-1})$
Cu ₂	0.07	0.16	8
Ag ₂	0.12	0.39	16
Au ₂	0.39	0.98	42

Tabelle 7.3: Die relativistischen Effekte der spektroskopischen Parameter für die Cu₂, Ag₂ und Au₂ Moleküle.

spektroskopischen Parametern sind in der Tabelle 7.3 wiedergegeben.

Diese Tabelle zeigt, daß der relativistische Effekt schon bei Cu₂ bemerkbar ist und mit steigender Kernladungszahl größer wird. In [38] wird ein ausführlicher Vergleich des relativistischen Effektes in den spektroskopischen Parametern und Einteilchen-zuständen des Au₂ Moleküles durch verschiedene Rechenmethoden (HF, HF–CI, MP2, MP4) gegeben. Dort ist auch zu sehen, daß unsere Ergebnisse bei der Bindungsenergie einen tieferen Wert liefern, aber der Effekt in den spektroskopischen Parametern zeigt zu den mit anderen Methoden berechneten Werten gute Übereinstimmung.

7.3 Berechnung der Molekülstrukturen

In diesem Abschnitt werden die geometrischen Strukturen von zweiatomigen und dreiatomigen Molekülen –Potentialenergiekurven und –flächen– berechnet.

7.3.1 Potentialenergiekurven für zweiatomige Moleküle

In diesem Fall werden die Potentialenergiekurven für Au_2 und Hg_2 Moleküle mit zwei unterschiedlichen Bindungscharakteren, (Metall- und Van der Waalsbindung) berechnet. Als Basisfunktionen werden zur Berechnungen der Potentialenergiekurve des Au_2 Moleküles ($1s - 6s$) Wellenfunktionen des Au-Atoms mit $6p$ und $6d$ Wellenfunktionen von jeweils $\text{Au}^{+0.75}$ und $\text{Au}^{+2.50}$ Ionen genommen. Die Potentialenergiekurve für das Au_2 ist in Abbildung 7.3 dargestellt.

Die Werte der spektroskopischen Parameter für das Au_2 Molekül, die aus einem Fit an das Morse-Potential erhalten sind, wurden bereits mit experimentellen Werten in Tabelle 7.2 verglichen.

Bei der Berechnungen der Potentialenergiekurve des Hg_2 Moleküles werden ($1s - 6s$) Wellenfunktionen vom Hg und $6p$ Wellenfunktionen des $\text{Hg}^{+0.75}$ Ions als Basis verwendet. Die Rechnungen bezüglich der Basisuntersuchungen zeigen, daß $6d$ Wellenfunktionen nicht sehr viel beitragen. Deshalb werden sie in diesem Fall nicht mitgenommen. Die Potentialenergiekurve für das Hg_2 ist in Abbildung 7.4 dargestellt.

Der Fit der Potentialenergiekurve an ein Morse-Potential liefert den internuklearen Abstand $R_e = 6.23a.u.$, die Bindungsenergie $D_e = 0.122eV$ und die Schwingungsfrequenz $w_e = 47.7cm^{-1}$. Die entsprechenden experimentellen Werte sind $D_e = 0.070eV$, $R_e = 6.86a.u.$ und $w_e = 18.5cm^{-1}$ [39]. In diesem Fall wird keine gute Übereinstimmung erzielt. Das liegt an dem Van-der-Waals Bindungscharakter, der eine Genauigkeit von mindestens 10^{-10} fordert. Unsere Genauigkeit ist gerade an dieser Grenze. Dennoch bleibt positiv festzustellen, daß mit dieser Methode das Hg_2 Molekül überhaupt gebunden ist. Von daher stimmen die berechneten Werte im Rahmen der Genauigkeit mit experimentellen gut überein. Aus Abbildung 7.3, 7.4 und Tabelle 7.2 können die folgende Schlußfolgerungen für DFS bzw. DFT in lokaler Approximation gezogen werden.

- Bei der Berechnung des Bindungsabstandes und der Schwingungsfrequenz wird gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten erzielt.
- Für die Bindungsenergien liefert diese Methode generell größere Werte als das Experiment.

Die tieferen Bindungsenergien werden durch das Slater'sche Austauschpotential verursacht. In dieser lokalen Näherung werden Korrelationen höherer Ordnung nicht berücksichtigt, die nicht lokale Korrekturterme ergeben würden.

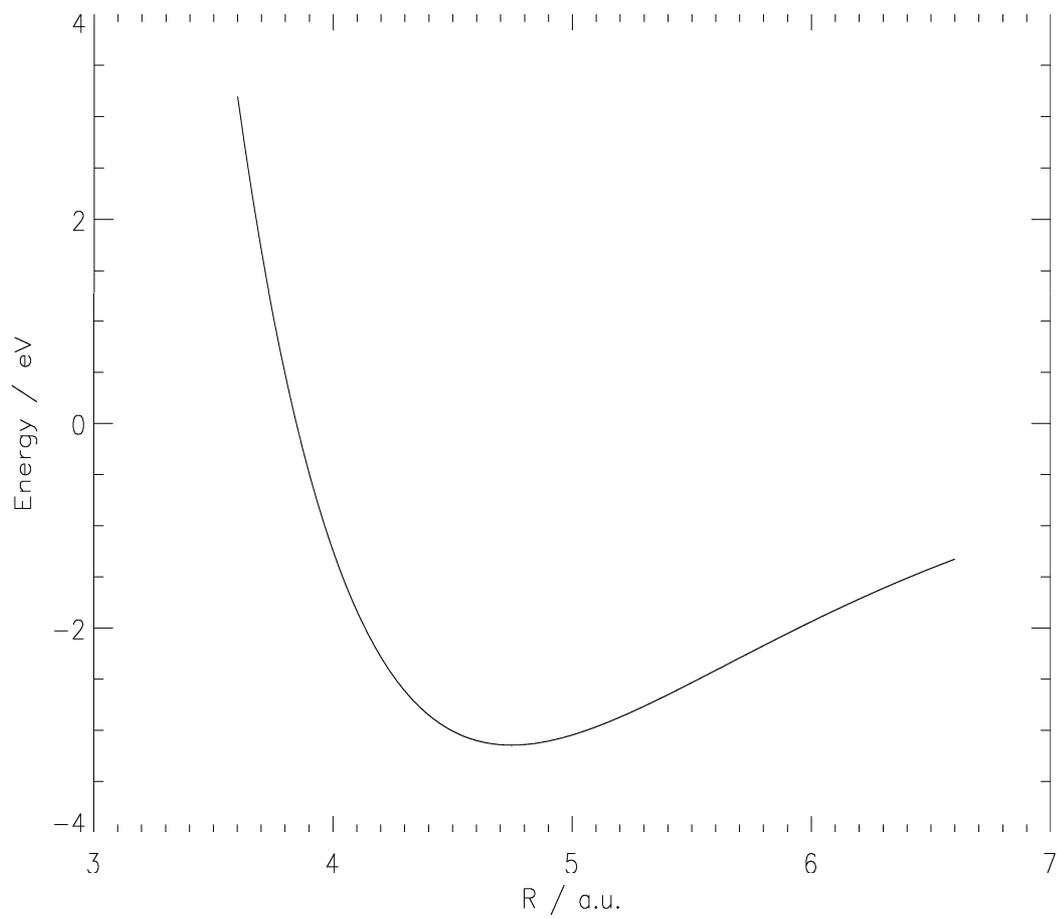


Abbildung 7.3: Potentialenergiekurve für das Au₂ Molekül.

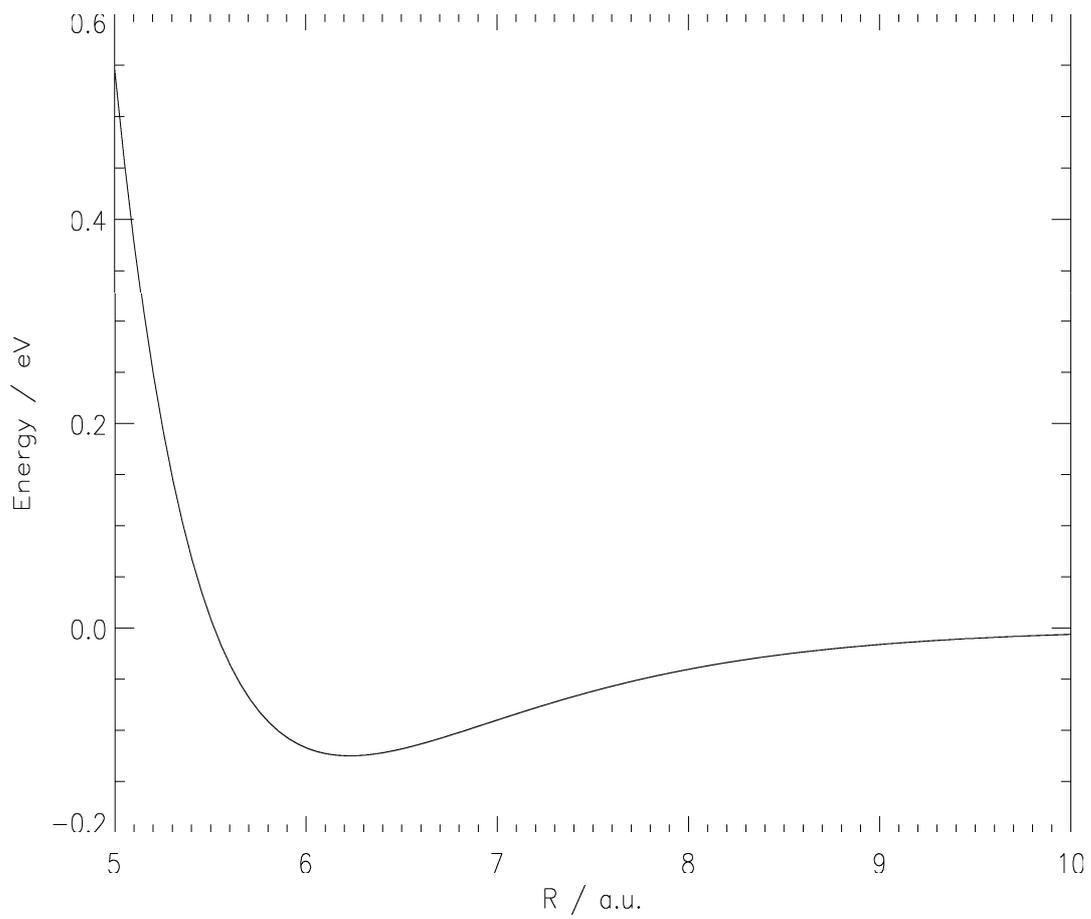


Abbildung 7.4: Potentialenergiekurve für das Hg₂ Molekül.

7.3.2 Potentialenergieflächen für dreiatomige Moleküle

Um mit dem Programm Geometrieoptimierung durchführen zu können, werden die Potentialenergieflächen des leichten Al_3 und des schweren Hg_3 Moleküls als Test berechnet. Bei dieser Berechnung wird die C_{2v} Symmetrie gewählt. Dabei werden der internukleare Abstand zwischen zwei Atomen und der Abstand zwischen der Verbindungslinie der ersten zwei Atome und dem dritten Atom variiert. Bei der Berechnung der Potentialenergieflächen für Al_3 werden $(1s - 3p)$ Wellenfunktionen vom Al-Atom als minimale Basis genommen. Die Potentialenergieflächen und deren Höhenlinien für Al_3 sind in Abbildung 7.5 bzw. 7.6 dargestellt.

Aus 7.6 erhält man für Al_3 eine C_{2v} geometrische Struktur mit $R = 5.22 a.u.$ und $\theta = 54.6^\circ$. Dieses System wurde auch von Pettersson et. al [40] berechnet. Dort wurde eine HF-CI Rechnung mit einem Modellpotential mit zwei und drei Körperwechselwirkung durchgeführt und eine C_{2v} -Struktur mit $R = 5.29 a.u.$ und $\theta = 55.6^\circ$ berechnet. Unsere Werte zeigen gute Übereinstimmung mit diesen Werten. Hierbei ist die Tiefe der Bindungsenergien zu beachten. Wir erhalten schon mit minimaler Basis eine Bindungsenergie von 3.28 eV pro Atom. Dieser Wert beträgt 2.72 eV in Referenz 40.

Bei der Berechnung der Potentialenergieflächen für Hg_3 werden $(1s - 6p)$ Wellenfunktionen von Hg Atom als Basis genommen. Die Potentialenergieflächen und deren Höhenlinien für Hg_3 werden in Abbildung 7.7 bzw. 7.8 dargestellt.

Aus 7.8 wird eine C_{3v} geometrische Struktur für Hg_3 mit $R = 6.70 a.u.$ und $\theta = 60^\circ$ ermittelt.

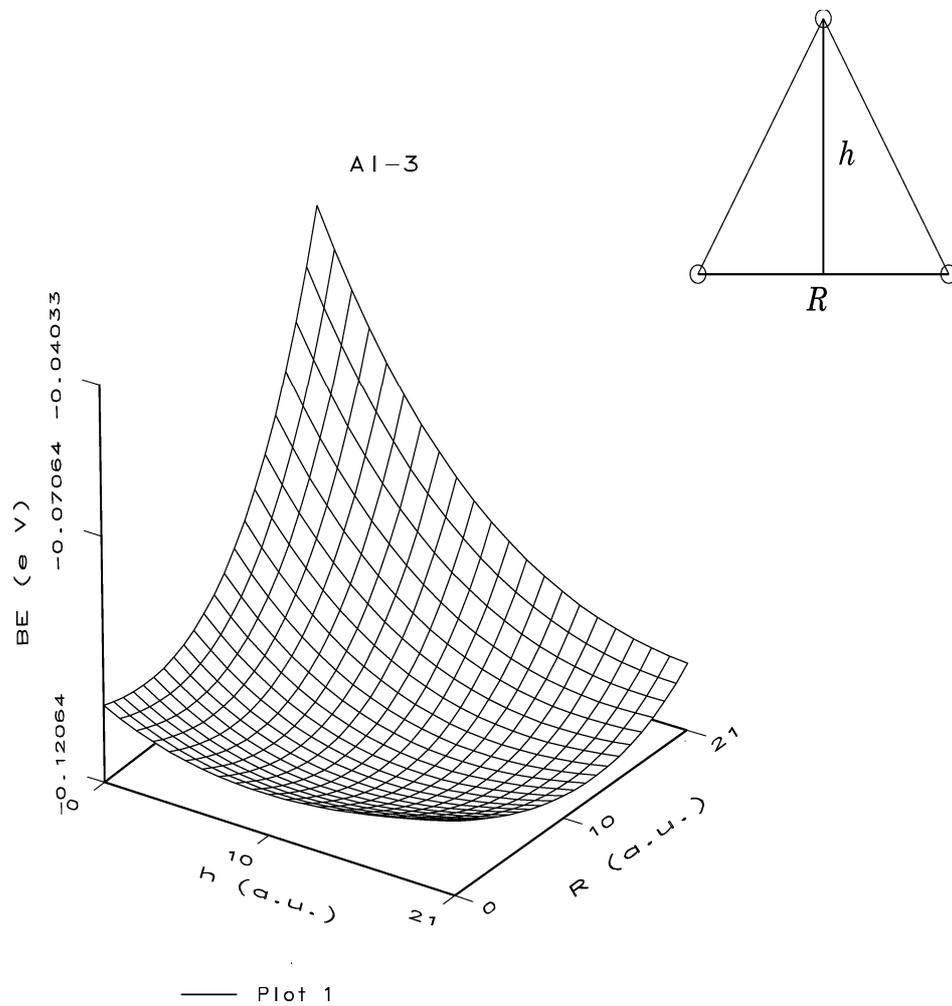
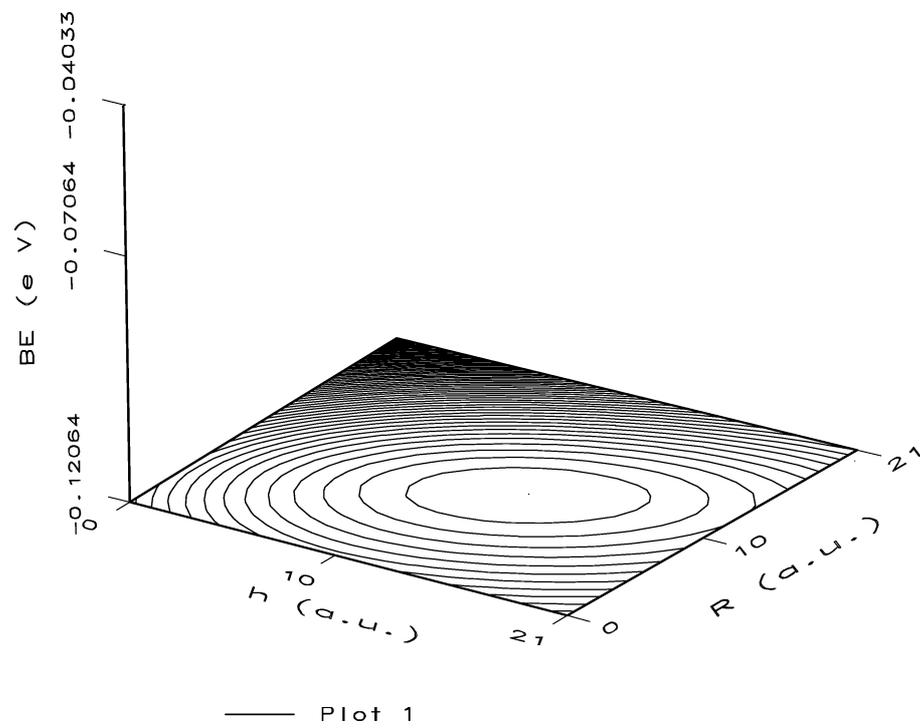


Abbildung 7.5: Potentialenergiefläche für das Al_3 Molekül. Dabei ist R der Abstand zwischen zwei Al-Atomen und h der Abstand zwischen der Verbindungslinie der ersten zwei Atome und dem dritten Atom.

A1-3

Abbildung 7.6: Die Höhenlinien der Potentialenergiefläche für das Al_3 Molekül.

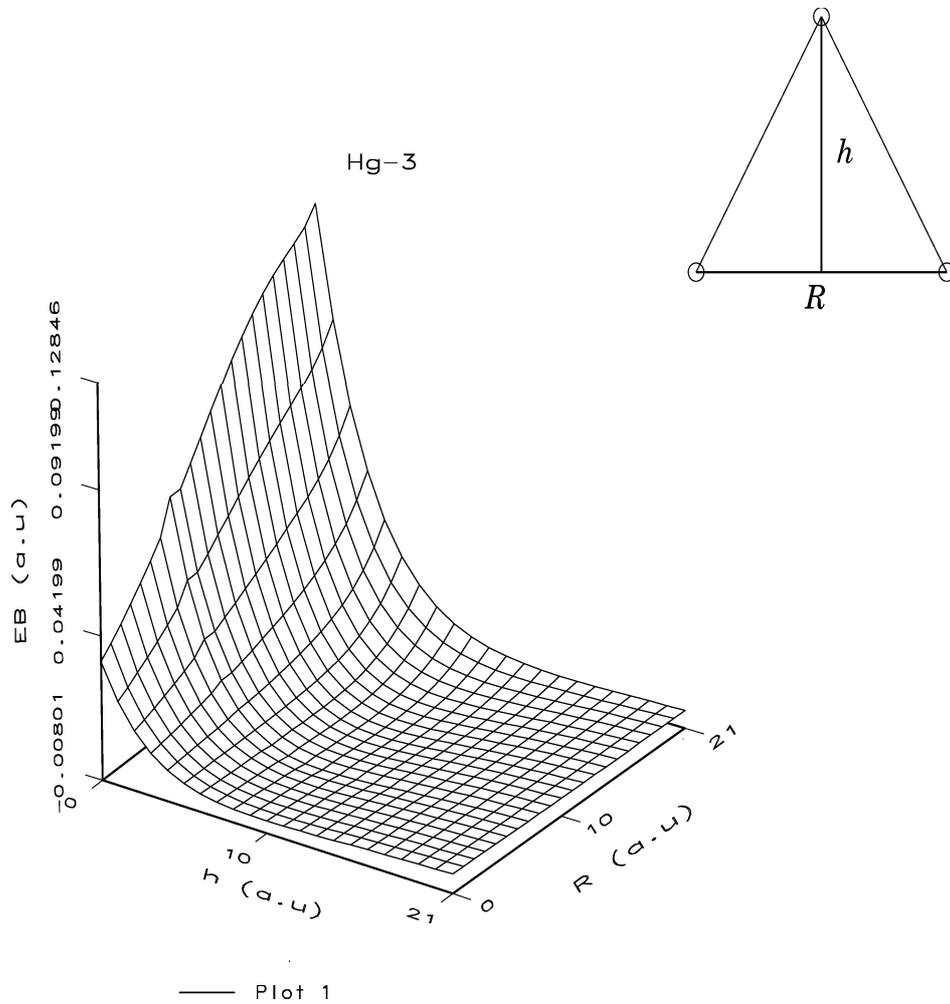


Abbildung 7.7: Potentialenergiefläche für das Hg_3 Molekül. Dabei ist R der Abstand zwischen zwei Hg-Atomen und h der Abstand zwischen der Verbindungslinie der ersten zwei Atome und dem dritten Atom.

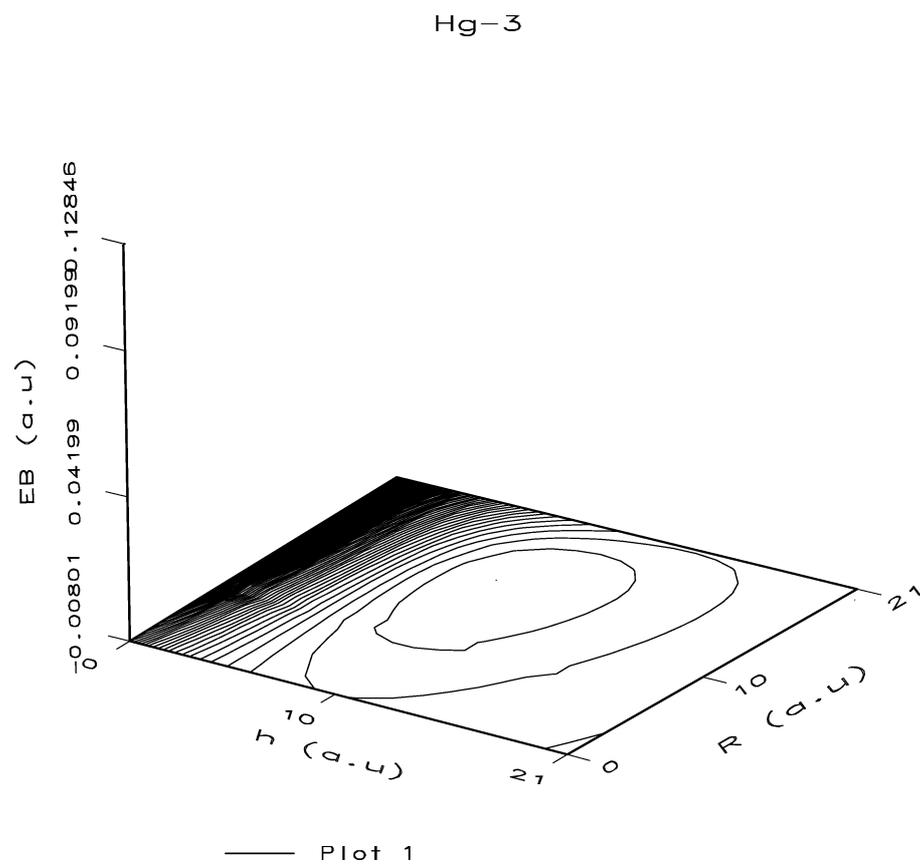


Abbildung 7.8: Die Höhenlinien der Potentialenergiefläche für das Hg_3 Molekül.

	Ionisation		Anregung	
	Rechnung	Experiment	Rechnung	Experiment
Hg ₁	10.19	10.4[41]	5.4	4.7[42]
Hg ₂	8.54	9.0[41]	4.5	3.9[42]
Hg ₃	8.48	8.8[41]	4.6	2.5[42]

Tabelle 7.4: Die Ionisations- und Anregungsenergien (Photoionisation) für Hg_n (n=1-3) in eV.

7.4 Berechnung der Anregungs- und Ionisationsenergien

In diesem Abschnitt werden die Ionisations- und Anregungsenergien an Hg_n (n=1-3) Clustern berechnet. Die Ionisationsenergien werden durch die Energiedifferenz der neutralen und einfach ionisierten Systeme bestimmt. Bei der Berechnung der Anregungsenergie werden der oberste besetzte und unterste unbesetzte Zustand, (in Falle von Hg der 6s → 6p Zustand) umbesetzt und die Energiedifferenz gebildet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.4 dargestellt.

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, stimmen die berechneten Ionisationsenergien mit experimentellen Werten gut überein. Die Berechnung der Anregungsenergie des Hg₃ Moleküls scheint falsch zu sein. Das könnte daran liegen, daß der falsche Zustand bei der Anregung besetzt ist.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde versucht, die totale Energie eines molekularen Systems bzw. atomaren Clusters in der DFS Methode möglichst genau zu berechnen und somit physikalisch sinnvolle Ergebnisse erzielt. Um diese Resultate zu erhalten, mußten die Approximationen und deren Folgen, die bei einer praktischen DFS Rechnung vorkommen, genauer betrachtet werden.

Diese Approximationen treten bei der Berechnung des direkten Coulomb-Potentials und bei den numerischen Methoden, mit denen die in den Rechnungen vorkommenden Matrixelemente integriert werden, auf. Die Näherungen im direkten Coulomb-Potential verursachen einen quadratischen Fehler in der totalen Energie. Die von Dunlap et al. vorgeschlagene [31] Fit-Methode der Potentialnäherung wird im Programm benutzt, womit sich der Fehler auf ein Minimum reduziert. Außerdem wurden die Potentialnäherungen im Funktionalansatz betrachtet und es wurde gezeigt, daß sie einen linearen Fehler in den Einteilchen DFS-Gleichungen verursachen. Es wurde auch gezeigt, daß der den Fehler minimierende Fit der Potentialnäherung diesen linearen Fehler zu Null macht, wodurch die Konsistenz bezüglich der Variation wiederhergestellt ist.

Ohne Verbesserung der Integrationsmethode waren diese Ergebnisse trotz der Verbesserungen in der Potentialnäherung und im Variationsfunktional nicht zu erhalten. Die dreidimensionale Integration der Matrixelemente von Mehrzentrensystemen ist generell mit Coulomb-Singularitäten an den atomaren Zentren behaftet. Dieses Problem wird mit dem Verfahren von Te Velde und Baerends [32], [33] durch die Aufteilung der gesamten Integrationsraumes in die Voronoy-Zellen bewältigt. Aber bei der Integration der relativistischen numerischen Wellenfunktionen tauchen irrationale Singularitäten auf. Mit der Transformation (5.4) wird dieses Problem in endlicher Ordnung behoben.

Die weitere Entwicklung des Programms kann in drei Schritten erfolgen. Der erste

ist die Verbesserung der Integration. Mit dem im Programm benutzten Verfahren wurde gezeigt, daß es möglich ist, hohe Genauigkeiten zu erzielen. Da aber dieses Verfahren auf der Raumaufteilung basiert, werden, um Voronoy-Zellen zu füllen, außerhalb der atomaren Kugeln vom dreidimensionalen Molekülen sehr viele Pyramidenstümpfe bzw. noch viel mehr Integrationspunkte gebraucht. In diesem Integrationsbereich ist es nicht unbedingt notwendig, hohe Genauigkeit zu fordern. Diese könnte mit einer globalen Integration erhalten werden.

In dieser Arbeit wurde auch gezeigt, daß diese Methode tiefere Werte für die Dissoziationsenergien als das Experiment bzw. die HF-CI Methode liefert. Das liegt an dem Salter'schen Austauschpotential. Dieses Potential ist im Falle des freien Elektronengases richtig. Die molekularen Systeme entsprechen aber diesem nicht. Über diese Näherung hinausgehende und in der DFT häufig benutzte Austauschpotentiale von Barth-Hedin, Hedin-Lindqvist oder Vosko-Wilk-Nusair haben relativ einfache Form und könnten leicht in das Programm eingebaut werden. Ein noch besseres Austauschkorrelationspotential ist die Generalisierte Gradienten-Approximation [43]. Um dieses Potential in unser Programm einzubauen, muß die numerische Ableitung der Dichte gebildet werden.

Die Berechnungen der Geometrieoptimierung ergeben gute Ergebnisse sowohl für leichte wie auch für schwere molekulare Systeme. Daher soll das Programm so weiter entwickelt werden, daß diese vom Programm durchgeführt wird. Die Geometrieoptimierung in der DFS Näherung soll analog [44] durchgeführt werden. Diese wurde bereits von Ziegler et al. [45] in deren HFS Dichtefunktional Code angesetzt. In dieser Methode muß die Ableitung der Wellenfunktion bezüglich der internen Koordinaten gebildet werden. Eine Implementierung der Geometrieoptimierung wurde bereits in der Arbeitsgruppe angegangen.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Annalen der Physik*, **84**, 457 (1927)
- [2] D. R. Hartee *Proc. Comb. Phil. Soc.*, **84**, 457 (1927)
- [3] V. A. Fock, *Z. Physik*, **61**, 126 (1930)
- [4] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **35**, 210 (1930)
- [5] A. Messiah, *Quantenmechanik*, **Bd. I, Bd. II**, de Gruyter, Berlin, 1979
- [6] J. C. Slater, *Advences in Quantum Chemistry*, edited by P. -O. Löwdin **Vol. 6, p. 1** Academic, New York 1972; *Quantum Theory of Atomic Structure*, **Vol. I Vol. II**, Mc. Graw-Hill, New York 1960
- [7] R. Gaspar, *Acta Phys. Akad. Sci. Hungaria*, **3**, 263 (1954)
- [8] K. Schwarz, *Phys. Rev. B*, **5**, 2466 (1972)
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964)
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140**, 1113 (1965)
- [11] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **117**, 610 (1928); **118**, 351 (1928)
- [12] G. Breit, *Phys. Rev.*, **34**, 553 (1929); **36**, 383 (1930); **38**, 463 (1931)
- [13] I. P. Grant, *Proc. Roy. Soc. A(London)*, **262**, 555 (1961)
- [14] J. P. Desclaux, *Comp. Phys. Comm.*, **9**, 31 (1975)
- [15] D.A. Lieberman, D.T. Cromer, J.T. Waber, *Phys. Rev. A* **137**, 27 (1965); *Comp. Phys. Comm.* **2**,107 (1969)
- [16] A. Rosén and D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.*, **62**,3039 (1975)
- [17] A. K. Rajagopal and J. Callaway *Phys. Rev. B*, **7**, 1912, (1973)
- [18] V. M. Ramana, A. K. Rajagopal *Adv. in Chem. Phys.*, **54**, 231, (1983)

- [19] P. Ros, D. E. Ellis, Atomare DFS-Code
- [20] D. E. Ellis and G. S. Painter, *Phys. Rev. B* **2**, 2887 (1970)
- [21] F. W. Avarill, D. E. Ellis, *J.Chem. Phys.*, **59**, 6412 (1973)
- [22] P. O. Löwdin, *Adv. Phys.*, **5**, 51 (1956)
- [23] J. Meyer, W. -D. Sepp, A. Rosén and B. Fricke, *Comp. Phys. Comm.*, **54**, 55 (1989)
- [24] J. Meyer, *Int. J. Quant. Chem.*, **33**, 445, (1988)
- [25] A. Rosén, D. E. Ellis, H. Adachi, and F. W. Avarill, *J.Chem. Phys.*, **65**, 3629 (1976)
- [26] E. J. Baerends, D. E. Ellis, and P. Ros, *Chem. Phys.* **2**, 41 (1973)
- [27] R. S. Mulliken, *J.Chem. Phys.*, **23**,1833 (1955); **23**,1841 (1955)
- [28] B. Delley, D. E. Ellis, *J.Chem. Phys.*, **76**, 1949 (1982)
- [29] J. Freudenstein-Sattler, Diplomarbeit, Universität Kassel, 1989
- [30] Turgut Baştuğ Diplomarbeit, Universität Kassel, 1989
- [31] B.I. Dunlap, J.W.D. Connolly and J.R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **71**,3396 (1979)
- [32] P. M. Boerrigter, G. Te Velde, and E.J. Bearends, *Int. J. Quant. Chem.* **33**, 87 (1988)
- [33] G. Te Velde, and E. J. Bearends, *J. Computational Phys.*, **99**, 84 (1992)
- [34] D. Heinemann, *Private Mitteilungen*
- [35] M. Finkbeiner, *Private Mitteilungen*
- [36] P. Ballone, G. Galli *Phys. Rev. B*, **42**, 1112, (1990)
- [37] K.P. Huber and G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure I.* (Van Nostrand Reinhold, New York 1950)
- [38] T. Baştuğ, D. Heinemann, W. D. Sepp, D. Kolb, and B. Fricke, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 119 (1993)
- [39] R. D. van Zee, S. C. Blankespoor, and T. S. Zwier, *J. Chem. Phys* **88**, 4650 (1988)
- [40] L. G. G. Pettersson, C. W. Bauschlicher, T. Halicioglu, *J. Chem. Phys* **87**, 2205 (1987)

- [41] K. Rademan, B. Kaiser, U. Even, and F. Hensel, *Z. Phys. D –Atoms, Molecules and Clusters* **19**,161 (1991)
- [42] C. Skordoulis, E. Sarantopoulou, S.M. Spyrou, C. Kosmidis, and A.C. Cefalas, *Z. Phys. D –Atoms, Molecules and Clusters* **18**,175 (1991)
- [43] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988)
- [44] C. Satako, *Chem. Phys. Lett.* **83**, 111 (1981)
- [45] L.Versluis, T. Ziegler *J. Chem. Phys* **88**, 322 (1988)

Für die Anregung zu dieser Arbeit und die Bereitstellung der hervorragenden Arbeitsbedingungen zur Anfertigung dieser Arbeit danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Burkhard Fricke ganz herzlich.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr. Dietmar Kolb, Herrn Dr. Wolf-Dieter Sepp und Herrn Dr. Dirk Heinemann für ihre zahlreichen Diskussionen, Anregungen und Hinweise, die wesentlich zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Theoretische Physik, danke ich für die gute und hilfreiche Zusammenarbeit, die wertvollen Ratschläge und Diskussionen, aber auch für die tatkräftige Hilfe in allen anderen Belangen.

Für die großzügige Bereitstellung der Rechenmöglichkeiten danke ich ebenfalls der GSI, Darmstadt und dem Hochschulrechenzentrum der Universität Gh Kassel.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung.

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.

Lebenslauf

Name : Baştuğ, Turgut

Geboren : 21.09.1964 in Kırşehir/Türkei

Eltern : Baştuğ, Eşe
Baştuğ, Bekir

Schulbildung

1970–1975 Grundschole in Kırşehir
1975–1978 Mittelschole in Kırşehir
1978–1981 Türkisches Gymnasium in Kırşehir

Studium

Sep. 1981–Juli 1985 Physikstudium an der Universität Ankara
Juli 1985 Türkisches Diplom (Bsc. Degree)

Sep. 1985–Juni 1987 Vertiefungsstudium an der Technischen Universität Ankara

Juli 1987 Einreise in die Bundesrepublik Deutschland
Aug. 1987–März 1988 Deutschkurs in Kassel

Apr. 1988–Jan. 1990 Physikstudium an der Gesamthochschule Kassel mit Abschluß Physik/Diplom

22.1.1990 Diplomhauptprüfung

Berufstätigkeit

Seit Februar 1990 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Kassel