

Computersimulationen zur Beschreibung chemischer Reaktionen und molekularer Dynamik

Peter E. Blöchl

IBM Research Division; Forschungslaboratorium Zürich;
Gastprofessor am Institut für Technische Elektrochemie;
Technische Universität Wien, SS95

1. Dezember 2002

1 Einleitung

Atomistische Simulationen sind eine Art theoretisches Mikroskop, das es uns erlaubt, Materialien auf kleinstem Maßstab zu verstehen. Damit ergänzen sie experimentelle Techniken, welche häufig nur makroskopische Informationen über Materialien zugänglich machen können. Die Vorhersagekraft moderner ab-initio Methoden kommt chemischer Genauigkeit (kcal/mol) sehr nahe und kann damit zur quantitativen Vorhersage genützt werden. Deshalb spielen solche Computereperimente eine immer grösser werdende Rolle in der Forschung der chemischen und pharmazeutischen Industrie.

Atomistische Methoden behandeln auf der einen Seite die Struktur und Bewegung der Atome sowie die daraus resultierenden Eigenschaften. Auf der anderen Seite erlauben quantenmechanische Rechnungen einen Einblick in die Elektronenstruktur, die verantwortlich für chemische Bindungen ist.

In neuerer Zeit haben Methoden, welche sich zunächst in der Festkörperphysik etabliert haben, wie Dichtefunktionaltheorie, Ab-initio Molekulardynamik und Elektronenstrukturmethoden, welche ebenen Wellen verwenden, Einzug in die Chemie gehalten.

Das Ziel dieser Vorlesung ist es, eine Einführung in diese Methoden zu geben, sowie einen Ausblick auf ihre Möglichkeiten und Beschränkungen zu geben.

Dieses Skript beschränkt sich auf den methodischen Teil, der sozusagen das Rückgrat der Vorlesung bildet. Aktuelle Probleme werden anhand von Veröffentlichungen in der wissenschaftlichen Literatur diskutiert.

2 Klassische Molekulardynamik

In der klassischen Molekulardynamik macht man sinnvolle Annahmen über die Kräfte, die zwischen den Atomen wirken, und löst iterativ die Bewegungsgleichungen. Man erhält dadurch zunächst eine Art Film von der Atombewegung, den man anschließend weiter auswerten kann. Beispiele für die Information aus MD Simulationen sind Strukturen, Diffusionskonstanten, Schwingungsspektren, Phasentübergänge und andere Ordnungsphänomene.

Die Bewegungsgleichungen sind durch das zweite Newton'sche Gesetz

$$M_i \ddot{R}_i = F_i = -\nabla_i V(R_1, \dots, R_N) \quad (1)$$

gegeben. Dabei ist M_i die Masse des Atoms, R_i seine Position, F_i die Kraft die auf das Atom wirkt. Die Kraft ist identisch mit der negativen Ableitung der potentiellen Energie V . Wir werden uns der Form der potentiellen Energie später zuwenden.

2.1 Die iterative Lösung der Bewegungsgleichungen

Die einfachste Methode, um die Bewegungsgleichung zu lösen ist der Verlet Algorithmus. Dabei ersetzt man die zweite Ableitung durch den Differentialquotienten

$$\ddot{R}(t) = \frac{R(t + \Delta) - 2R(t) + R(t - \Delta)}{\Delta^2} . \quad (2)$$

Δ der Zeitschritt für in der Simulation. Im folgenden werde ich eine Kurznotation einführen, nämlich $R(+)$ = $R(t + \Delta)$, $R(0)$ = $R(t)$ und $R(-)$ = $R(t - \Delta)$, d.h. ich zähle die Zeit immer relativ zum gegenwärtigen Zeitschritt.

Kennt man die Positionen der Atome zum gegenwärtigen, dem vorangehenden Zeitschritt und zusätzlich die Kräfte, kann man die Positionen für den nächsten Zeitschritt vorhersagen.

$$R_i(+) = 2R_i(0) - R_i(-) + F_i \frac{\Delta^2}{M_i} \quad (3)$$

Die Fehler in den Atompositionen sind von der Ordnung Δ^4 . Es gibt alternative Methoden, die Bewegungsgleichungen zu integrieren, die einen noch geringeren Fehler aufweisen. Sie erlauben es, den Zeitschritt ein wenig zu erhöhen, werden dann aber leicht instabil. Die Einfachheit und Robustheit des Verlet Algorithmus hat dazu geführt, daß er andere Integrationsverfahren weitgehend verdrängt hat.

Es ist zu beachten, daß die Atombewegung bis auf wenige Ausnahmen chaotisch ist. Dies bedeutet, daß die geringsten Veränderungen der Anfangsbedingungen innerhalb kürzester Zeit exponentiell anwachsen. Es ist also unmöglich die Bewegungsgleichungen sozusagen exakt zu lösen. Daher ist das Ziel von Molekulardynamikberechnungen, ein repräsentatives Beispiel einer Trajektorie zu erzeugen, anstelle einer exakten Lösung. Wesentlich ist, daß die thermodynamischen Erwartungswerte korrekt beschrieben werden.

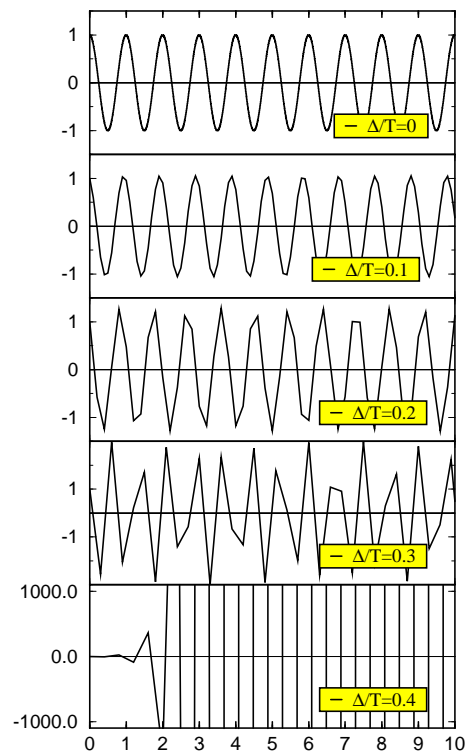


Abbildung 1: Die Genauigkeit des Verlet Algorithmus am Beispiel des harmonischen Oszillators demonstriert. Für Zeitschritte, die grösser als etwa ein Drittel der Periode sind, divergiert der Verlet Algorithmus.

2.2 Kraftfelder

Da die potentielle Energie für beliebige Atomkonfigurationen unbekannt ist, macht man Annahmen über ihre Form und paßt darin enthaltene Parameter an das Experiment oder an genaue quantenmechanische Berechnungen an. Es gibt die unterschiedlichsten Formen von parametrisierten Ausdrücken und jedes ist für bestimmte Systeme gültig. Im folgenden werde ich ein paar representative Beispiele vorstellen.

2.2.1 Kraftfelder für Edelgase

Die allerersten Kraftfelder wurden für ein recht einfaches System entwickelt, nämlich für Edelgase. Edelgase bilden keine chemischen Bindungen aus und sind ungeladen. Sie wechselwirken aber dennoch über Dispersionswechselwirkungen miteinander, die durch ein Lennard-Jones Potential beschrieben werden.

$$V(R_1, \dots, R_N) = \sum_{i,j'} \epsilon_{i,j} \left(\left(\frac{R_{i,j}}{\bar{R}_{i,j}} \right)^{-12} - 2 \left(\frac{R_{i,j}}{\bar{R}_{i,j}} \right)^6 \right) \quad (4)$$

Mit $R_{i,j} = |R_i - R_j|$ bezeichne ich den Abstand zwischen den Atomen. Dieses Potential ist bei kurzen Abständen stark abstoßend ("hard core repulsion"). Es hat bei seinem natürlichen Bindungsabstand $\bar{R}_{i,j}$ ein Minimum der Tiefe $\epsilon_{i,j}$, was seiner natürlichen Bindungsenergie entspricht. Für große Abstände hat das

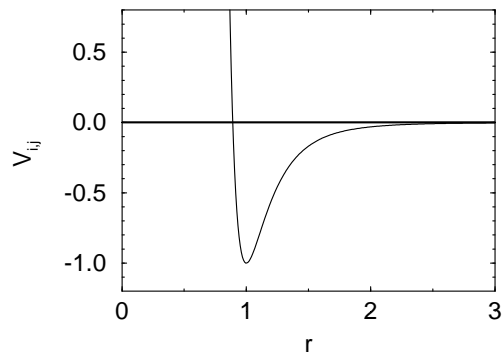


Abbildung 2: Lennard Jones Potential. Der Abstand ist relativ zum natürlichen Abstand gemessen und die Energie (y-Achse) relativ zur natürlichen Bindungsenergie

Lennard-Jones Potential einen leicht anziehenden Anteil. Die Van der Waals

Radien r_{LJ} und Energien ϵ_{LJ} , welche über $\bar{R}_{i,j} = (r_{LJ,i} + r_{LJ,j})/2$ und $\epsilon_{i,j} = \sqrt{\epsilon_{LJ,i}\epsilon_{LJ,j}}$ in das Lennard Jones Potential eingehen, können für einige Atome aus der folgenden Tabelle entnommen werden.

Element	ϵ_{LJ} [kcal/mol]	r_{LJ} [Å]
H	0.044	2.886
B	0.180	4.083
C	0.105	3.851
N	0.069	3.660
O	0.060	3.500
Na	0.030	2.983
P	0.305	4.147
S	0.274	4.035
Fe(II)	0.013	2.912
Pt(II)	0.080	2.754

Der physikalische Ursprung der Dispersionswechselwirkung, die auch Van der Waals Wechselwirkung genannt wird, ist der folgende: Wenn ein Atom einem elektrischen Feld ausgesetzt wird, polarisiert es sich, d.h. die Elektronen werden in Richtung des elektrischen Feldes angezogen, während die positiv geladenen Kerne abgestoßen werden. Nun führt ein quantenmechanischer Effekt, nämlich die Nullpunktsschwingungen, dazu, daß diese Dipole als Fluktuationen bereits ausgebildet werden, ohne daß ein elektrisches Feld angelegt wurde. Die entsprechende Energie (zero point energy) ist einfach

$$E_{ZPE} = \sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i \quad (5)$$

Bringt man nun zwei solche Atome zusammen, so wechselwirken diese Polarisationsanregungen über eine Dipol-Dipol Wechselwirkung

$$E_{int} = \frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2}{|R_1 - R_2|^3} - 3 \frac{((\vec{R}_1 - \vec{R}_2) \vec{\mu}_1)((\vec{R}_1 - \vec{R}_2) \vec{\mu}_2)}{|R_1 - R_2|^5} \quad (6)$$

miteinander. Zunächst schwingen diese Dipole unkoordiniert, sodaß sich positive und negative Beiträge in erster Ordnung in der Wechselwirkung wegheben. Wenn die Dipole zufällig in die gleiche Richtung schwingen, dann erniedrigt das die Energie geringfügig, was jetzt dazu führt daß die Dipole bevorzugt in die gleiche Richtung schwingen. Damit wird im Mittel eine Energierniedrigung erreicht, die proportional zur zweiten Ordnung der Wechselwirkung ist, also proportional zu $|R_1 - R_2|^{-6}$. Dies ist die Van der Waals Anziehung.

Der Beitrag proportional zu r^{-12} beschreibt die Abstoßung der Atomrümpfe bei kurzen Abständen. Die Form des abstossenden Potentials ist historisch bedingt, und wird oft durch eine Exponentialfunktion ersetzt, entsprechend dem exponentiellen Abfall des Wellenfunktionsüberlapps, der für die Abstoßung der Atome verantwortlich ist.

2.2.2 Kraftfelder für kovalente Moleküle

Kraftfelder dieser Art wurden in den Programmen CHARMM, AMBER, GRO-MOS speziell für Biomoleküle wie Proteine entwickelt, und sind in den Programmen DREIDING und UFF (Universal Force Field) für alle Elemente des Periodensystems parametrisiert.

Im folgenden werde ich die zur Energie beitragenden Terme beschreiben. Es handelt sich hier immer nur um die allereinfachste Form, welche sich aber geringfügig von den aktuellen Kraftfeldern unterscheidet. Die folgenden Terme tragen zur Gesamtenergie bei:

Bindungslängenpotential Atome haben natürliche Bindungslängen, wenn sie kovalente Bindungen eingehen. Für jedes Atompaar, das durch eine kovalente Bindung verbunden ist, wird die Energie E_d berücksichtigt

$$E_d = \frac{1}{2}c_d(d_{i,j} - \bar{d}_{i,j})^2 \quad (7)$$

Dabei ist $d_{i,j} = \sqrt{(R_i - R_j)^2}$ der aktuelle Bindungsabstand der Atome. Die natürliche Bindungslänge $\bar{d}_{i,j}$ hängt von der Bindungsordnung (Bond-order) ab. Doppelbindungen sind kürzer als Einfachbindungen, und Dreifachbindungen sind wiederum kürzer. So ist die Einfachbindung in Äthan (C_2H_6) um 15 % länger als die Doppelbindung von Äthen (C_2H_4), welche wiederum um 11 % länger ist als die Dreifachbindung in Acetylen (C_2H_2).

Bindungswinkelpotential

$$E_\theta = \frac{1}{2}c_\theta(\theta_{i,j,k} - \bar{\theta}_{i,j,k})^2 \quad (8)$$

Dabei ist

$$\theta_{i,j,k} = \arccos \frac{(R_i - R_j)(R_k - R_j)}{|R_i - R_j||R_k - R_j|} \quad (9)$$

der aktuelle Winkel am Atom j der von den drei Atomen eingeschlossen wird und $\bar{\theta}_{i,j,k}$ ist der natürliche Bindungswinkel.

Torsionspotential Das Torsionspotential beschreibt die Drehung um eine Bindung. So würde Äthen ohne ein Torsionspotential um 90° verdreht sein, damit sich die Wasserstoffatome optimal aus dem Weg gehen. Das Torsionspotential betrifft immer vier Atome

$$E_\phi = \frac{1}{2}c_\phi \cos(n(\phi_{i,j,k,l} - \bar{\phi}_{i,j,k,l})) \quad (10)$$

Der Faktor n gibt die Symmetrie um die Bindung wieder und ϕ wird in solchen Einheiten angegeben werden, daß ein Wert 2π einer vollen Umdrehung von 360° entspricht.

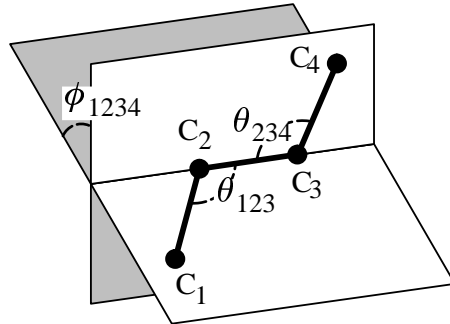


Abbildung 3: Definition der Bindungs- und Torsionswinkel. Aus "Effective Pair Potentials and Beyond", M.Sprink in "Computer Simulations in Chemical Physics" Ed. M.P.Allen and D.J. Tildesley, Nato ASI Series E: 397, Kluwer, Dordrecht (1992), p.211

Am Beispiel Äthen sehen wir, daß ein um 180 Grad verdrehtes Molekül die selbe Energie haben muß, weshalb in diesem Fall $n=2$ ist und $\bar{\phi} = 0$. Der Torsionswinkel ist durch

$$\phi = \arccos \frac{[(R_i - R_j) \times (R_j - R_k)][(R_j - R_k) \times (R_k - R_l)]}{|R_i - R_j||R_j - R_k|^2|R_k - R_l|} \quad (11)$$

gegeben. Es werden immer alle Torsionspotentiale um eine Bindung gemittelt.

Inversionspotential Die bisher aufgeführten Potentiale würden aromatische Systeme wie Benzol nicht richtig beschreiben, weil es sich zu leicht in Richtung einer Sesselstruktur verformen würde. Deshalb führt man zusätzlich das Inversionspotential ein, welches auf vier Atome wirkt, von denen eines zu den anderen drei Atomen kovalent gebunden ist. Dieser Beitrag hängt von dem Winkel γ ab, der beschreibt, wie weit eines der Atome aus der Ebene, die von den anderen dreien gebildet wird, herausragt.

Van-der Waals Energie Die Van der Waals Wechselwirkung wurde bereits im vorigen Abschnitt behandelt.

Coulomb Wechselwirkung Die Coulombwechselwirkung wird über Punktladungen beschrieben

$$E_C = \frac{Q_i Q_j}{|R_i - R_j|} \quad (12)$$

Dabei sind die Punktladungen nicht ganzzahlige, formale Ladungen, sondern von der Größenordnung einiger zehntel Elektronenladungen. Für einige Moleküle kann man die Punktladungen experimentell über das Dipol- oder das Quadrupolmoment bestimmen.

Element	Molekül	Punktladung Q
H	HF	0.41
H	H ₂ O	0.33
H	NH ₃	0.27
H	CH ₄	0.14
O	CO ₂	-0.33

Es ist allerdings zu beachten, daß diese Ladungen in der Gasphase bestimmt sind. In einem Lösungsmittel können die Moleküle polarisieren, was zu einer Änderung der Punktladungen führt. Außerdem wird die elektrostatische Wechselwirkung in einem polaren Lösungsmittel stark abgeschirmt, sodaß nur das Potential bei kurzen Abständen eine große Rolle spielt. In einem solchen Fall ist die Unterscheidung zwischen Van der Waals Potential und elektrostatischem Potential nicht mehr eindeutig. Wesentlich ist nur, daß alle Parameter konsistent gewählt wurden.

Atome, die entweder über eine oder zwei Bindungen kovalent miteinander verbunden sind, sind von den langreichweitigen Kräften ausgeschlossen, weil der entsprechende Beitrag bereits über die Bindungslängen und Bindungswinkelterme berücksichtigt wurde.

Häufig wird eine etwas andere funktionelle Form dieser Terme gewählt, was aber keinen wesentlichen Unterschied ausmacht.

2.2.3 Polarisationswechselwirkung

Bringt man ein Ion in die Nähe eines Atoms, so werden die Elektronenhüllen polarisiert, d.h. gegenüber den Atomkernen verschoben. Diese Wechselwirkung ist von der Art

$$E_{pol} = -\frac{\alpha Q^2}{2|R_1 - R_2|^4} \quad (13)$$

Diese Wechselwirkung spielt bei Ionenkristallen eine bedeutende Rolle.

2.2.4 Weiterführende Literatur

Theroetische Grundlagen der klassischen Mechanik "Klassische Mechanik" Herbert Goldstein, Aula Verlag Wiesbaden 1987.

Kochbuch für klassische Simulationen "Computer simulations of liquids" M.P.Allen und D.J. Tildesley, Clarendon Press, Oxford (1987).

Kollektion führender Artikel im Feld klassischer Simulationen "Simulations of Liquids and Solids" G. Cicotti, D. Frenkel and I.R. McDonald, North Holland, Amsterdam 1987

Universal Force Field A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, und W.M. Skiff, J. Am. Chem. Soc. **114** 10024 (1992)

DREIDING Kraftfeld S.L. Mayo, B.D. Olafson und W.A. Goddard III, J. Phys. Chem. **94**,8897 (1990)

AMBER Kraftfeld S.J. Weiner, P.A. Kollman, D.A. Case, U.C. Singh, C. Ghio, G. Alagona, S. Profeta und P. Weiner, *J. Am Chem. Soc.* **106** 765 (1984)

CHARMM B.R. Brooks, R.E. Bruccoleri, B.D. Olafson, D.J. States, S. Swaminathan und M. Karplus, *J. Comp. Chem.* **4**, 187 (1983)

3 Numerische Überlegungen für MD Simulationen

3.1 Minimierungsstrategien

3.1.1 Steepest descent

Die einfachste Strategie, um das nächste Minimum zu finden, ist es, einfach den Kräften zu folgen.

$$R(+) = R(0) + \alpha F_R(0) \quad (14)$$

Leider ist diese Methode meistens sehr ineffizient.

Um das Problem mit der Steepest Descent Methode darzustellen, wähle ich ein einfaches Modellsystem. Man stelle sich zum Beispiel ein Kraftfeld der folgenden Form vor

$$\begin{aligned} F_x(x, y) &= -c_1 x \\ F_y(x, y) &= -c_2 y \end{aligned} \quad (15)$$

wobei die Kraftkonstante c_1 für x sehr groß, die Kraftkonstante c_2 für y jedoch sehr klein ist. Ein praktischer Fall könnte ein System sein, bei dem x eine schnelle Streckschwingung ist, während y einen Bindungswinkel beschreibt.

Ich habe das System gewählt, weil es sich sofort lösen lässt.

$$\begin{aligned} x(i) &= (1 - \alpha c_1)^n x(0) \\ y(i) &= (1 - \alpha c_2)^n y(0) \end{aligned} \quad (16)$$

Ist $1 - \alpha c_1$ betragsmäßig kleiner als eins, dann konvergiert diese Dynamik. Andernfalls divergiert x sogar. Ist $1 - \alpha c_1$ negativ, dann wechselt x in jedem Schritt sein Vorzeichen.

Wir sehen sofort, daß α nicht beliebig gewählt werden kann: Fällt α aus dem Intervall $[0, 2/c_1]$, dann divergiert x und möglicherweise auch y . Wählt man α jedoch ausreichend klein, dann konvergiert y sehr langsam. Die beste Konvergenz, die man für y erreichen kann

$$y(i) = \left(1 - 2\frac{c_2}{c_1}\right)^n y(0) \quad (17)$$

was sehr langsam sein kann, wenn c_1/c_2 von der Größenordnung $10^2 - 10^4$ ist, wie das in der Praxis häufig vorkommt.

3.1.2 Conjugate Gradient

Erheblich bessere Resultate werden durch Methoden erzielt, welche die Kraftkonstanten direkt oder indirekt einbeziehen. Eine sehr erfolgreiche Technik ist die Conjugate Gradient Technik.

Hierbei wählt man zunächst eine Richtung aus und minimiert die Gesamtenergie entlang in dieser Richtung. Das kann sehr effizient getan werden, weil man bereits nach dem zweiten Schritt das Minimum in dieser Richtung ungefähr aus $F(R(0) + \delta(R(0) - R(-))) \approx F(0) + \delta(F(0) - F(-))$ vorhersagen kann. (Das Minimum in dieser Richtung ist durch $F(R(0) - R(-)) = 0$ bestimmt.)

Hat man das Minimum entlang dieser Richtung bestimmt, wählt man eine neue Richtung entlang der verbleibenden Kraft. Diese ist natürlich senkrecht zur ursprünglichen Richtung. Für ein System mit linearen Kräften ist diese Richtung sogar orthogonal zu allen bisher gewählten Richtungen. In einem System mit N Freiheitsgraden konvergiert man also definitiv nach N Linienminimierungen.

3.1.3 Reibungsdynamik

Eine weitere Methode, welche sich in der Ab-initio Molekulardynamik Methode bewährt hat, ist Reibungsdynamik. Diese Methode ist an sich keine besonders gute Methode um ein Minimum zu bestimmen. Wie wir jedoch später sehen werden, darf man in der ab-initio Molekulardynamik keine sehr großen Schritte vornehmen. Deshalb hat sich die Reibungsdynamik für solche Rechnungen bewährt.

Bei dieser Technik addiert man einen Reibungsterm $-\gamma\dot{R}$ zu den Kräften, was auf die folgenden Bewegungsgleichungen

$$M\ddot{R} = F + \gamma\dot{R} \quad (18)$$

führt. Diskretisiert man diese Gleichung entsprechend dem Verlet Algorithmus, dann ersetzt man die Geschwindigkeit \dot{R} durch den Differentialquotienten

$$M\dot{R} = \frac{R(+)-R(-)}{2\Delta} + O(\Delta^2) \quad (19)$$

und erhält damit

$$M \frac{R(+)-2R(0)+R(-)}{\Delta^2} = F - \gamma \frac{R(+)-R(-)}{2\Delta} \quad (20)$$

Diese Gleichung lösen wir nach $R(+)$ auf und erhalten, nachdem wir den Faktor $\alpha = \frac{\gamma\Delta}{2M}$ eingeführt haben,

$$R(+)=\frac{2}{1+\alpha}R(0)-\frac{1-\alpha}{1+\alpha}R(-)+F\frac{\Delta^2}{M}\frac{1}{1+\alpha} \quad (21)$$

Wählen wir zum Beispiel $\alpha = 0$, so erhalten die ursprünglichen Bewegungsgleichungen ohne Reibung. Auf der anderen Seite entspricht die Wahl $\alpha = 1$ den Gleichungen der Steepest Descent Methode. Diese Formulierung der Reibungsdynamik erlaubt es uns also, kontinuierlich von Steepest Descent auf reine Molekulardynamik umzuschalten.

3.2 Zwangsbedingungen

In der Molekulardynamik werden Zwangsbedingungen meistens dann verwendet, wenn man zum Beispiel Bindungslängen oder die Form ganzer Molekularfragmente festhalten will. Damit kann man schnelle Schwingungen unterdrücken, was es erlaubt, den Zeitschritt entsprechend zu vergrößern. In der Ab-initio Molekulardynamik werden diese Techniken verwandt, um die Wellenfunktionen orthogonal zu halten. Die konsistente Behandlung dieser Zwangsbedingungen haben wesentlich dazu beigetragen, ab-initio MD Simulationen möglich zu machen. Für chemische Reaktionen spielen Zwangsbedingungen eine wichtige Rolle, um zum Beispiel Barrieren aufzuspüren.

Zwangsbedingungen können in die allgemeine Form $C_n(R(t)) = 0$ gefaßt werden, wobei $C_n(R)$ eine Funktion der Atomkoordinaten ist. Man kann gleichzeitig mehrere solcher Zwangsbedingungen anwenden, wobei jede durch den Index n gekennzeichnet ist. Zum Beispiel kann man eine Bindungslänge durch die Zwangsbedingung $C_n(R) = (R_i - R_j)^2 - d_0^2$ vorschreiben.

Nun verwenden wir die Methode der Lagrange Multiplikatoren, um die Zwangsbedingung in den Lagrangian einzufügen.

$$L = \frac{1}{2} M_i \dot{R}_i^2 - E[R] + \sum_n \lambda_n C_n(R) \quad (22)$$

Die resultierenden Euler-Lagrange Gleichungen sind damit

$$M_i \ddot{R}_i = F_i + \sum_n \nabla_i C_n(R) \lambda_n \quad (23)$$

Man könnte nun die Lagrange Multiplikatoren direkt aus den Bewegungsgleichungen berechnen.

$$\lambda_n = \left[\sum_i (\nabla_i C_n) \frac{1}{M_i} (\nabla_j C_m) \right]_{n,m}^{-1} \left[\sum_i (\nabla_i C_m) \frac{1}{M_i} F_i \right] \quad (24)$$

(Beachte, daß die erste Matrix auf der rechten Seite der Gleichung zunächst ganz berechnet wird, dann invertiert und davon die Elemente (n,m) eingesetzt werden).

Dies hat jedoch zur Folge, daß sich bei der Diskretisierung kleine Fehler aufaddieren, mit der Folge, daß die Zwangsbedingung langsam immer schlechter erfüllt werden. Deshalb werden die Lagrange Multiplikatoren berechnet, **nachdem** die Bewegungsgleichungen diskretisiert wurden.

Dazu diskretisieren wir zunächst die Bewegungsgleichungen

$$R_i(+)= 2R_i(0) - R_i(-) + F_i \frac{\Delta^2}{M_i} - \sum_n \lambda_n \nabla_i C_n(R_k(0)) \frac{\Delta^2}{M_i} \quad (25)$$

Zur Vereinfachung führen wir die ohne Zwangsbedingungen propagierten Positionen ein

$$\bar{R}_i = 2R_i(0) - R_i(-) + F \frac{\Delta^2}{M_i} \quad (26)$$

Damit können wir die obige Gleichung als

$$R_i(+)=\bar{R}_i+\sum_n\nabla_iC_n(R(0))\frac{\Delta^2}{M_i}\lambda_n\quad(27)$$

schreiben.

Die Lagrange Multiplikatoren, welche die Stärke der Zwangskräfte bestimmen, werden so festgelegt, daß die Zwangsbedingungen im nächsten Zeitschritt erfüllt sind.

$$C_n\left(\bar{R}+\sum_n\nabla_iC_n(R(0))\frac{\Delta^2}{M_i}\lambda_n\right)=0\quad(28)$$

Häufig ist diese Gleichung nichtlinear in den Lagrange Parametern. Deshalb muß man diese Gleichung iterativ lösen. Dazu linearisiert man die Zwangsbedingung in λ ,

$$C_n(\bar{R}^{(j)})+\sum_m\left[\sum_i(\nabla_iC_n(\bar{R}^{(j)})(\nabla_iC_n(R(0))\frac{\Delta^2}{M_i})\right]\lambda_n^{(j)}=0\quad(29)$$

löst dieses lineare Gleichungssystem, und verschafft sich damit ein besseres \bar{R} ,

$$\bar{R}^{(j+1)}=\bar{R}^{(j)}+\sum_n\nabla_iC_n(R(0))\frac{\Delta^2}{M_i}\lambda_n^n\quad(30)$$

Der ganze Prozeß wird wiederholt, bis $\lambda^{(j)}$ verschwindet. Der Lagrange Parameter ist dann $\lambda_n=\lambda_n^{(j)}$ und die neuen Atompositionen sind $R(+)=\bar{R}^{(j)}$.

Als Vereinfachung kann man die Zwangsbedingung auch durch eine Taylorentwicklung bis zur quadratischen Ordnung in $R-R(0)$ ersetzen, ohne Fehler einzuführen, die von niedrigerer Ordnung sind als die Fehler die sowieso bereits durch den Verlet Algorithmus verursacht werden.

3.3 Thermostate

3.3.1 Ensembles

In der statistischen Mechanik unterscheidet man verschiedene thermodynamische Zustände oder Ensembles. In einem dieser Ensembles werden zum Beispiel Energie, Teilchenzahl und Volumen festgehalten. Dieses Ensemble ist in den einfachsten MD Simulationen realisiert. In vielen Fällen jedoch ist man daran interessiert, die Temperatur anstelle der Gesamtenergie festzuhalten.

Für sehr große Systeme ist der Unterschied zwischen den Ensembles verschwindend gering. Bei den sehr begrenzten Computersimulationen kann der Unterschied jedoch eine wichtige Rolle spielen. Dazu stelle man sich ein einziges Teilchen in einem Doppelpotential vor.

- Ist die Gesamtenergie niedriger als die Barriere, welche die beiden Potentialtöpfe trennt, kann das Teilchen nie die Barriere überwinden.

- In einem kanonischen Ensemble (konstante Temperatur) fluktuiert die Gesamtenergie so, daß das System irgendwann ausreichend hohe Energie erhält, um die Barriere überspringen zu können.

Thermische Ensembles sind charakterisiert durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für jede Konfiguration.

Für ein mikrokanonisches Ensemble erhalten wir

$$P_E(x, \dot{x}) = \mathcal{N}^{-1} \delta(E - E(x, \dot{x})) \quad (31)$$

Für ein kanonisches Ensemble erhalten wir

$$P_T(x, \dot{x}) = \mathcal{N}^{-1} \exp\left(-\frac{E(x, \dot{x})}{k_B T}\right) \quad (32)$$

\mathcal{N} ist ein Normierungsfaktor $\mathcal{N} = \int dx \int d\dot{x} P(x, \dot{x})$.

Die meisten realistischen Systeme sind eine Realisierung des kanonischen Ensembles, während mikrokanonische Systeme sehr schwer zu realisieren sind, da sie eine vollständige Entkopplung von der Außenwelt verlangen.

Das ergodische Prinzip besagt, daß Zeitmittelwerte gleich den Ensemblemittelwerten sind. Wollen wir zum Beispiel den thermischen Mittelwert einer Größe $A(x, p)$ berechnen, so gilt nach dem ergodischen Prinzip

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t - t_0} \int_0^t A(x(t), p(t)) dt \\ &= \int dx \int dp A(x, p) P(x, p) \end{aligned} \quad (33)$$

Das Ziel von MD Simulationen ist es, solche thermischen Mittelwerte zu berechnen.

3.3.2 Der Nose-Hoover Thermostat

Um ein kanonisches (konstante Temperatur) Ensemble in einer Simulation zu erzeugen, gibt es numerische Thermostate. Zur Zeit ist der Thermostat von Nose am gebräuchlichsten. Er ist außerordentlich einfach und erzeugt ein exaktes kanonisches Ensemble.

Der Nose Thermostat besteht aus einer einzigen zusätzlichen Koordinate x , welche die Gesamtenergie moduliert, indem es die Atome beschleunigt oder abbremst. Die Bewegungsgleichungen können in der Form

$$\begin{aligned} M_i \ddot{R}_i &= F_i - M_i \dot{R}_i \dot{x} \\ Q \ddot{x} &= 2 \left[\sum_i \frac{1}{2} M_i \dot{R}_i^2 - \frac{1}{2} g k_B T \right] \end{aligned} \quad (34)$$

geschrieben werden.

Die erste Gleichung führt auf

$$\frac{dE_{tot}}{dt} = -E_{kin} \dot{x} \quad (35)$$

(Multiplikation mit \dot{R}_i und Summation über alle i .) Hier wird offensichtlich, wie die Gesamtenergie moduliert wird.

Im wesentlichen sind das Feedbackgleichungen, welche eine positive oder negative Reibung auf die Atome ausüben, um zu große Abweichungen der kinetischen Energie vom thermischen Mittelwert zu vermeiden. Jedoch sind sie als Feedbackgleichungen nicht optimal geeignet, weil die Nose Variable selbst dann schwingt, wenn die kinetische Energie mit ihrem Mittelwert übereinstimmt. Dies ist erwünscht, damit das System die thermischen Fluktuationen ausführt.

Obwohl sich diese Bewegungsgleichung nicht aus einer Lagrange Funktion ableiten lassen, (es gibt eine solche Formulierung, die es aber erfordert, die Zeit umzutransformieren), besitzen diese Gleichungen eine erhaltene Energie

$$E = \frac{1}{2}M\dot{R}^2 + E(R) + \frac{1}{2}Q\dot{x}^2 + gk_B T x \quad (36)$$

3.4 Korrelationsfunktionen

3.4.1 Paarverteilungsfunktion

Strukturelle Information in Flüssigkeiten kann nicht einfach durch einen Satz von Koordinaten beschrieben werden. An ihrer Stelle verwendet man daher Grössen wie Paarverteilungsfunktionen oder Paarkorrelationsfunktionen. Die Paarkorrelationsfunktion wird später bei der Beschreibung von Elektronen eine Rolle spielen.

Die Paarverteilungsfunktion gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit, man ein Atom am Ort R_2 findet, falls sich eines bereits am Ort R_1 befindet, relativ zur Wahrscheinlichkeit ein Atom bei R_2 zu finden, unabhängig davon, wo sich R_1 befindet.

$$C_R(R_1, R_2) = \frac{\left\langle \sum_{i \neq j} \delta(R_i - R_1) \delta(R_j - R_2) \right\rangle_T}{\left\langle \sum_i \delta(R_i - R_1) \right\rangle_T \left\langle \sum_j \delta(R_j - R_2) \right\rangle_T} \quad (37)$$

Für eine Flüssigkeit, die keinen Ort und keine Richtung gegenüber einer anderen auszeichnet, wird die radiale Paarverteilungsfunktion gesucht.

$$\begin{aligned} C_R(d) &= \frac{1}{V} \frac{1}{\rho^2} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(|R_i - R_j| - d) \right\rangle_T \\ \rho &= \left\langle \sum_i \delta(R_i - R) \right\rangle_T \end{aligned} \quad (38)$$

Die Paarverteilungsfunktion beschreibt, wie das System von einem Atom aus gesehen aussieht. Hat das System absolut keine Struktur, dann ist die Paarverteilungsfunktion eins für alle Abstände. Dies bedeutet, daß das herausgegriffene Atom den Rest des Systems als ein strukturloses homogenes Medium empfindet.

Die Paarkorrelation verschwindet für sehr kurze Abstände wegen der Abstößung der Atomrümpfe. Anschliessend sieht das Atom eine Reihe von Peaks,

die den Nachbarschalen zugeordnet werden können. Aus dem Integral über den ersten Peak kann zum Beispiel die Anzahl der nächsten Nachbarn bestimmt werden. Besitzt das System viele solche Peaks, dann verhält sich das System fast wie ein Kristall. Für sehr große Abstände auf der anderen Seite geht die Paarkorrelationsfunktion in Flüssigkeiten gegen 1, was bedeutet, daß Teilchen nicht über beliebig grosse Abstände korreliert sind.

Kennt man die Paarverteilungsfunktion, dann kann man die Energie, welche von einem Paarpotential herrührt, bereits berechnen.

$$\left\langle \sum_{i \neq j} V(R_i - R_j) \right\rangle_T = \frac{4\pi\rho^2}{V} \int dr r^2 C_d(r) V(r) \quad (39)$$

Die Paarkorrelationsfunktion ist $h(r) = C(r) - 1$. Das bedeutet, daß die Paarkorrelation verschwindet, wenn die Atome nicht korreliert sind, während die Paarverteilungsfunktion gegen eins geht.

Die Paarverteilungsfunktion hängt über

$$S(G) = 1 + 4\pi\rho \int dr r^2 \frac{\sin(Gr)}{Gr} g(r) \quad (40)$$

mit dem Strukturfaktor zusammen, der mittels Neutronenstreuung direkt gemessen werden kann.

3.4.2 Velocity correlation function

Mit Hilfe der Geschwindigkeitskorrelationsfunktion

$$C_{\dot{R}}(t) = \left\langle \sum \dot{R}_i(0) \dot{R}_i(t) \right\rangle_T \quad (41)$$

kann man sich auf einfache Weise einen Überblick über das Schwingungsspektrum beschaffen.

Betrachten wir den harmonischen Oszillator:

Mit der Gesamtenergie

$$E = \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{R}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} R_i C_{i,j} R_j \quad (42)$$

Seine Trajektorien können als

$$\begin{aligned} R_i(t) &= \sum_n \frac{1}{\sqrt{M_i}} c_{i,n} \cos(\omega_n t) \sum_k c_{k,n} \sqrt{M_k} R_k(0) \\ &+ \sum_n \frac{1}{\sqrt{M_i}} c_{i,n} \frac{1}{\omega_n} \sin(\omega_n t) \sum_k c_{k,n} \sqrt{M_k} \dot{R}_k(0) \end{aligned} \quad (43)$$

Wobei die $c_{i,n}$ and ω_n^2 die Eigenvektoren und Eigenwerte der Dynamischen Matrix

$$D_{i,j} = \frac{1}{\sqrt{M_i}} C_{i,j} \frac{1}{\sqrt{M_j}} \quad (44)$$

sind, d.h.

$$c_{i,n}\omega_n^2 = D_{i,j}c_{j,n} \quad (45)$$

Die Richtigkeit des Ansatzes lässt sich leicht durch Einsetzen in die Bewegungsgleichungen $M\ddot{R}_i = \sum_j C_{i,j}R_j$ überprüfen.

Nun können wir die Geschwindigkeitskorrelation hinschreiben

$$\begin{aligned} \dot{R}(0)\dot{R}(t) &= \sum_n \left[\sum_i \dot{R}_i(0) \frac{1}{\sqrt{M_i}} c_{i,n} \right] \left(-\omega_n \sin(\omega_n t) \right) \left[\sum_k c_{k,n} \sqrt{M_k} R_k(0) \right] \\ &+ \sum_n \left[\sum_i \dot{R}_i(0) \frac{1}{\sqrt{M_i}} c_{i,n} \right] \cos(\omega_n t) \left[\sum_k c_{k,n} \sqrt{M_k} \dot{R}_k(0) \right] \end{aligned} \quad (46)$$

Diese Korrelation ist aber noch nicht über das thermische Ensemble gemittelt

$$\left\langle \dot{R}(0)\dot{R}(t) \right\rangle_T = \frac{\int d^{3N} R(0) \int d^{3N} \dot{R}(0) e^{-\frac{E(R(0), \dot{R}(0))}{k_B T}} \dot{R}(0)\dot{R}(t)}{\int d^{3N} R(0) \int d^{3N} \dot{R}(0) e^{-\frac{E(R(0), \dot{R}(0))}{k_B T}}} \quad (47)$$

Wir werten zunächst die Matrixelemente $\left\langle \dot{R}(0)\dot{R}(0) \right\rangle_T$ und $\left\langle \dot{R}(0)R(0) \right\rangle_T$ aus.

$$\begin{aligned} \left\langle \dot{R}_i(0)\dot{R}_j(0) \right\rangle_T &= \frac{\int d^{3N} R(0) \int d^{3N} \dot{R}(0) e^{-\frac{1}{k_B T} E(R(0), \dot{R}(0))} \dot{R}_i(0)\dot{R}_j(0)}{\int d^{3N} R(0) \int d^{3N} \dot{R}(0) e^{-\frac{1}{k_B T} E(R(0), \dot{R}(0))}} \\ &= \delta_{i,j} \frac{\int d\dot{R}_i \exp\left(\frac{-1}{k_B T} \frac{1}{2} M_i \dot{R}_i^2\right) \dot{R}_i^2}{\int d\dot{R}_i \exp\left(\frac{-1}{k_B T} \frac{1}{2} M_i \dot{R}_i^2\right)} \\ &= \delta_{i,j} \frac{2k_B T}{M_i} \frac{1}{2} \\ \left\langle \dot{R}_i(0)R_j(0) \right\rangle_T &= 0 \end{aligned} \quad (48)$$

Wir haben dabei verwendet, daß $\int dx \exp(-x^2)x = 0$, was verursacht, daß die Nichtdiagonalelemente $i \neq j$ verschwinden. Außerdem ist $\int dx x^2 \exp -x^2 / \int dx \exp -x^2 = 1/2$.

$$\left\langle \sum_i \dot{R}_i(0)\dot{R}_i(t) \right\rangle_T = \sum_n \sum_i c_{i,n} \frac{k_B T}{M_i} c_{i,n} \cos(\omega_n t) \quad (49)$$

Dies zeigt uns deutlich, daß die Geschwindigkeitskorrelationsfunktion die Informationen über das Frequenzspektrum enthält. Deshalb berechnet man häufig die Fouriertransformierte der Geschwindigkeitskorrelationsfunktion, was auf die massengewichtete Zustandsdichte der Schwingungen führt.

$$\int_0^T dt e^{i\omega t} \left\langle \sum_i \dot{R}_i(0)\dot{R}_i(t) \right\rangle_T = \sum_n \sum_i c_{i,n} \frac{k_B T}{M_i} c_{i,n} \delta(\omega - \omega_n) \quad (50)$$

Um die Vibrational Density of States besser zu sehen, kann man auch die Grösse

$$\frac{1}{k_B T} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \left\langle \sum_i \frac{1}{2} M_i \dot{R}_i(0)\dot{R}_i(t) \right\rangle_T = \sum_n \delta(\omega - \omega_n) \quad (51)$$

berechnen.

Wir haben hier anhand des harmonischen Oszillators gesehen, wie die Geschwindigkeitskorrelationsfunktion mit dem Schwingungsspektrum verknüpft ist. Die Geschwindigkeitskorrelationsfunktion ist aber allgemeiner und kann auch auf Flüssigkeiten und andere anharmonische Systeme angewandt werden.

Normalerweise verschwindet die Velocity Correlation Funktion für große Zeiten, was bedeutet, daß das System seinen ursprünglichen Anfangszustand "vergißt". Es ist wichtig, diese Zeitdauer zu kennen, weil sie beschreibt, wieviele statistisch unabhängige "Samples" man in der Simulation besitzt. Zum anderen gibt es wichtige Phänomene, wie korrelierte Sprünge über Aktivierungsbarrieren, welche als Korrekturen zur Übergangszustandstheorie berücksichtigt werden sollten. Diese können nur innerhalb eines Zeitfensters stattfinden, das durch die Korrelationszeit gegeben ist. Man kann diese Korrelationszeit anhand der Verbreiterung der Peaks im Schwingungsspektrum ablesen.

Eine unphysikalische Verbreiterung der Peaks im Schwingungsspektrum kann auch als Artefakt der endlichen Simulationszeit auftreten. Dann findet man außerdem Oszillationen in den Schwänzen der Peaks.

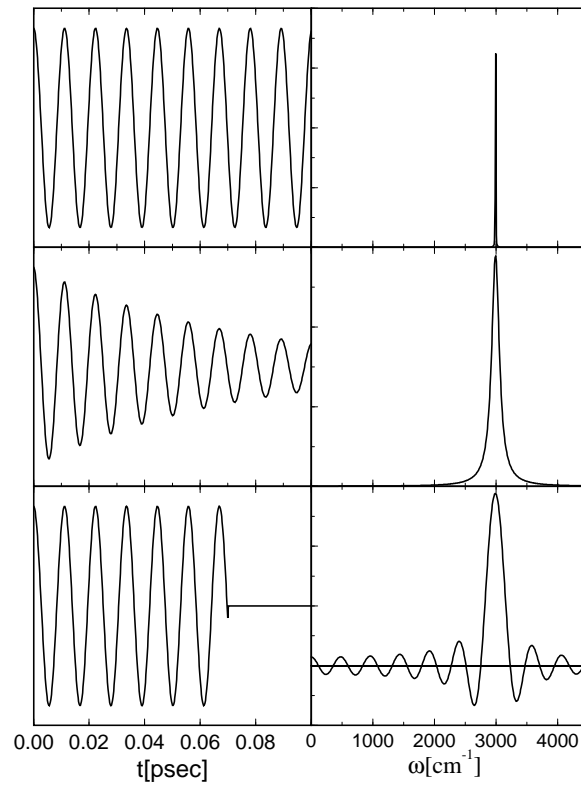


Abbildung 4: Velocity Correlation Funktion für ein eindimensionales System wie zum Beispiel ein zweiatomiges Molekül. Links die Darstellung im Zeitraum, rechts die Fouriertransformierte. Oben: In einem perfekt harmonischen System klingt die Velocity Correlation funktion nicht mit der Zeit ab, was sich in einem scharfen Peak in der Fouriertransformierten äussert. Mitte: Anharmonizitäten führen zu einem Abklingen der Velocity Correlation Funktion im Zeitraum und zu einer Verbreiterung im Frequenzraum. Unten: Auch eine endliche Simulationszeit, hier simuliert durch Abschneiden der Velocity correlation Funktion im Zeitraum, führt auch zu einer Verbreiterung im Frequenzraum und zusätzlich zu Oszillationen.

4 Dichtefunktionaltheorie

4.1 Quantenmechanische Beschreibung von Elektronen und Kernen

Quantenmechanische Wellenfunktion eines Systems aus Elektronen und Atomkernen:

$$\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_M) \quad (52)$$

Dabei sind die Koordinaten der Elektronen mit klein r bezeichnet und die der Atomkerne mit groß R .

Der Hamiltonoperator für ein Molekül hat die Form

$$H = - \sum_{r_i} \frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{R_i} \frac{M_i}{2} \nabla_{R_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{i,j} \frac{Z_{R_j}}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_{R_i} Z_{R_j}}{|R_i - R_j|} \quad (53)$$

Es besteht aus der kinetischen Energie der Elektronen, der kinetischen Energie der Atomkerne, und der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen allen geladenen Teilchen.

4.2 Born Oppenheimer Näherung

Die Elektronen bewegen sich sehr schnell, verglichen mit Atomkernen. (Fermi Geschwindigkeit der Elektronen = $10^6 \frac{m}{s}$, thermische Geschwindigkeit der Atome = $10^2 \frac{m}{s}$). Daher haben die die Elektronen für jede gegebene Kernverteilung fast immer genügend Zeit, um vollständig zu relaxieren, d.h. die Elektronen bewegen sich adiabatisch, nämlich entkoppelt von der Kernbewegung. Die Elektronenverteilung ist daher praktisch identisch mit der einer statischen Atomanordnung, unabhängig von den Geschwindigkeiten der Atome. Dies erlaubt es, die Wellenfunktion als ein Produkt einer Kernwellenfunktion und einer Wellenfunktion für die Elektronen darzustellen.

Born Oppenheimer Näherung: Die Born Oppenheimer Näherung besteht darin, die Wellenfunktion für Kerne und Elektronen in das Produkt von zwei unabhängigen Wellenfunktionen aufzuspalten.

$$\Phi(r, R) = \Psi_R(r) \phi(R) \quad (54)$$

Dabei beschreibt $\Psi_R(r)$ die Elektronenverteilung für eine vorgegebene fixe Atomanordnung. Dies ist das Elektronenstrukturproblem

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{r_i} \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{i,j} \frac{Z_{R_j}}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_{R_i} Z_{R_j}}{|R_i - R_j|} \right] |\Psi_R(r)\rangle = E_n(R) |\Psi_R(r)\rangle \quad (55)$$

Der Index n gibt dabei den Anregungszustand der Elektronen wieder. $\phi(R)$ beschreibt die Bewegung der Atomkerne mit einem Wechselwirkungspotential, das durch das Elektronenstrukturproblem gegeben ist.

$$E = \langle \phi(R) | - \sum_{R_i} \frac{M_i}{2} \nabla_{R_i}^2 + E_n(R_1, \dots, R_M) | \phi(R) \rangle \quad (56)$$

Obwohl man häufig mit gutem Recht annehmen kann, daß sich die Elektronen meistens im Grundzustand befinden, können die Elektronen sich auch in einem angeregten Zustand befinden. Für jeden angeregten Zustand resultiert eine andere Wechselwirkungsenergieoberfläche. Dies ist zum Beispiel bei photochemischen Reaktionen wichtig. Die Oberfläche der elektronischen Grundzustände wird auch die Born-Oppenheimer Oberfläche genannt.

4.3 Klassische Näherung für die Atomkerne

Weiterhin kann man die Kerne wegen ihrer relativ schweren Masse als klassische Teilchen behandeln. Ein Proton ist 1823 mal schwerer als ein Elektron. Die Nullpunktsschwingung kann jedoch beträchtlich sein und zum Beispiel Wasserstoffbrücken stabilisieren. Die Nullpunktsschwingungsenergie kann aus den Schwingungsfrequenzen berechnet werden als $E_{ZPE} = \frac{1}{2} \sum_i \hbar \omega_i$. Für ein gebundenes Wasserstoffatom ist der Beitrag etwa ein Viertel eV. Gelegentlich können auch Tunneleffekte von Protonen beobachtet werden, mit dem Resultat, daß Aktivierungsenergien abgesenkt werden.

$$M_R \ddot{R} = -\nabla_R E(R) \quad (57)$$

Obwohl das Problem nun bereits erheblich vereinfacht wurde, ist die Schrödinger Gleichung für die elektronische Vielteilchenwellenfunktion wegen der zu großen Anzahl (10^{23}) der Freiheitsgrade immer noch unlösbar. Deshalb sind weitere Vereinfachungen notwendig.

4.4 Die elektronische Vielteilchen-Wellenfunktion und Slater Determinanten

Die Vielteilchenwellenfunktionen müssen die Antisymmetriebedingung

$$\Psi(r_1, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_N) \quad (58)$$

erfüllen. Die Antisymmetriebedingung ist ein Ausdruck des Pauli Prinzips, das besagt, das zwei Elektronen mit gleichem Spin nicht denselben Zustand besetzen können.

Eine solche Wellenfunktion kann als Slater Determinate aus Einteilchenwellenfunktionen $\phi_i(r)$ aufgebaut werden.

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \cdots & \phi_1(r_N) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \cdots & \phi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(r_1) & \phi_N(r_2) & \cdots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (59)$$

Nehmen wir zum Beispiel wieder das Wasserstoffmolekül mit zwei Orbitalen. Die Slater determinante ist dann $\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) - \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)]$. Es lässt sich leicht zeigen, daß die Antisymmetriebedingung $\Psi(r_1, r_2) = -\Psi(r_2, r_1)$ erfüllt ist.

Sind die Basisorbitale orthonormal, d.h. $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$, kann die Ladungsdichte einer Slater Determinante einfach als $n(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(r) \phi_i(r)$ dargestellt werden.

Um ein wenig Erfahrung mit Slater Determinanten zu gewinnen, rechnen wir ein paar einfache Größen für ein Zweielektronensystem aus.

Beispiel 1: Dichte eines Elektrons

$$\begin{aligned}
n(r_1) &= \int dr_2 \Psi^*(r_1, r_2) \Psi(r_1, r_2) \\
&= \frac{1}{2} \phi_1^*(r_1) \phi_1(r_1) \int dr_2 \phi_2^*(r_2) \phi_2(r_2) \\
&\quad - \frac{1}{2} \phi_1^*(r_1) \phi_2(r_1) \int dr_2 \phi_2^*(r_2) \phi_1(r_2) \\
&\quad - \frac{1}{2} \phi_2^*(r_1) \phi_1(r_1) \int dr_2 \phi_1^*(r_2) \phi_2(r_2) \\
&\quad + \frac{1}{2} \phi_2^*(r_1) \phi_2(r_1) \int dr_2 \phi_1^*(r_2) \phi_1(r_2) \\
&= \frac{1}{2} \left(\phi_1^*(r_1) \phi_1(r_1) + \phi_2^*(r_1) \phi_2(r_1) \right) \quad (60)
\end{aligned}$$

Die Dichte für das zweite Elektron ist wegen der Antisymmetriebedingung identisch zu der des ersten Elektrons. Die Ladungsdichte ist im allgemeinen Fall

$$n(r) = \sum_n \phi_n^*(r) \phi_n(r) \quad (61)$$

Beispiel 2: Die Elektron-Elektron Wechselwirkung

$$\begin{aligned}
E_{1,2} &= \int dr_1 \int dr_2 \Psi^*(r_1, r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \Psi(r_1, r_2) \\
&= \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \phi_1^*(r_1) \phi_1(r_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \phi_2^*(r_2) \phi_2(r_2) \\
&\quad - \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \phi_1^*(r_1) \phi_2(r_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \phi_2^*(r_2) \phi_1(r_2) \\
&\quad - \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \phi_2^*(r_1) \phi_1(r_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \phi_1^*(r_2) \phi_2(r_2) \\
&\quad + \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \phi_2^*(r_1) \phi_2(r_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \phi_1^*(r_2) \phi_1(r_2) \\
&= \int dr_1 \int dr_2 \phi_1^*(r_1) \phi_1(r_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \phi_2^*(r_2) \phi_2(r_2) \\
&\quad - \int dr_1 \int dr_2 \phi_1^*(r_1) \phi_2(r_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \phi_2^*(r_2) \phi_1(r_2) \quad (62)
\end{aligned}$$

Im allgemeinen Fall ist die Elektron-Elektron Wechselwirkung

$$E = \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int dr \int dr' \frac{n_{i,j}(r)n_{i,j}(r')}{|r - r'|} \quad (63)$$

Dabei ist $n(r) = \sum_i n_{i,i}$ die gesamte Ladungsdichte, und $n_{i,j}(r) = \phi_i^*(r)\phi_j(r)$. Der erste Beitrag ist die klassische Coulomb Wechselwirkung der Ladungsdichte, während der zweite die Austauschenergie ist.

Optimiert man eine solche Slater Determinante, so erhält man die Lösungen der **Hartree Fock Näherung**.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + v_{ext}(r) - \epsilon_i \right] |\phi_i(r)\rangle + \sum_j \int dr' \frac{\phi_i^*(r')\phi_j(r')}{|r-r'|} |\phi_j(r)\rangle = 0 \quad (64)$$

Die allgemeinste Form der Vielteilchenwellenfunktion ist eine Überlagerung von vielen Slater Determinanten. Was bei der Hartree Fock Näherung vernachlässigt wurde wird als Elektronenkorrelation bezeichnet. Dies ist auch die Basis einer weiteren, populären, quantenchemischen Rechenmethode, der **Configuration Interaction oder kurz CI Methode**.

4.5 Dichtefunktionaltheorie

Da diese genaueren Methoden für grosse Systeme wegen dem enormen Rechenaufwand nahezu unbrauchbar sind, setzt sich in neuerer Zeit die Dichtefunktionalmethode vermehrt auch in der Quantenchemie durch.

Hierbei wird das Vielteilchenproblem wechselwirkender Elektronen auf das wesentlich einfachere Problem nicht wechselwirkender Elektronen in einem effektiven Potential abgebildet. Dies hat zur Folge, daß die Schrödingergleichung nur noch für Einteilchenwellenfunktionen gelöst werden muß.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r) - \epsilon_n \right] |\phi_n(r)\rangle = 0 \quad (65)$$

Die Grundlage dieser Näherung ist die Tatsache, daß Grundzustandseigenschaften wie die Gesamtenergie allein durch die Elektronendichte festgelegt sind.

Man stelle sich vor, man habe alle möglichen Wellenfunktionen erzeugt. Man unterteile diese Wellenfunktionen in Gruppen, sodaß alle Mitglieder einer Gruppe dieselbe Ladungsdichte erzeugen. Nun bestimmt man für jede dieser Gruppen von Vielteilchenwellenfunktionen das Minimum von kinetischer Energie und elektrostatischer Wechselwirkungsenergie der Elektronen

$$F[n] = \text{Min}_{n(\Psi)=n} \langle \Psi | \sum_i -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_{ij} \frac{1}{|r_i - r_j|} | \Psi \rangle \quad (66)$$

das man jetzt der entsprechenden Ladungsdichte zuordnet. Damit hat man sich ein Energiefunktional $F[n(r)]$ erzeugt.

Wir können dieses Funktional nun verwenden, um die Energie und die Ladungsdichte des Grundzustands für ein gegebenes externes Potential zu bestimmen. Man variiert dazu die Ladungsdichte, bis die Gesamtenergie minimiert wird.

$$E = \text{min}_{\{n(r)\}} F[n(r)] + \int dr n(r) v_{ext}(r) \quad (67)$$

Dies ist gleichzeitig die Energie der Vielteilchenwellenfunktion, welche die Gesamtenergie minimiert, also die physikalische Grundzustandsenergie.

Soweit ist diese Prozedur noch weitgehend nutzlos, weil das durchforsten aller möglichen Wellenfunktionen undenkbar ist. Dieser Formalismus ist jedoch zugänglich für Vereinfachungen.

Zunächst wird dieselbe Prozedur wie sie für wechselwirkende Elektronen durchgeführt wurde, auf nicht wechselwirkende Elektronen angewandt. Dies führt auf ein Funktional

$$F_0[n] = \text{Min}_{n(\Psi)=n} \langle \Psi | \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \Psi \rangle + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (68)$$

Damit können wir nun die Gesamtenergie als

$$E[n] = \langle \phi_n | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_n \rangle + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + \int dr n(r) v_{ext}(r) + E_{xc}[n(r)] \quad (69)$$

umschreiben, wobei $E_{xc} = F[n] - F_0[n]$ das Funktional für Austausch und Korrelation ist.

Minimieren wir die Gesamtenergie nach der Dichte, wobei die Dichte aus den Einteilchenzuständen zusammengesetzt ist, erhalten wir natürlich die exakte Grundzustandsenergie. Die Minimumbedingung resultiert in einer "Euler-Lagrange" Gleichung für die Einteilchenwellenfunktionen

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right] |\phi_n\rangle = \sum_m |\phi_m\rangle \Lambda_{m,n} \quad (70)$$

mit dem effektiven Potential

$$v_{eff}(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + v_{ext}(r) + \mu_{xc}(r) \quad (71)$$

und $\mu_{xc}(r) = dE_{xc}/dn(r)$. Die $\Lambda_{m,n}$ sind Lagrange Parameter für die Zwangsbedingung, welche die Einteilchenwellenfunktionen orthogonal zueinander hält.

Es ist leicht zu sehen, daß diese Gleichung erfüllt ist, wenn die Einteilchenwellenfunktionen einer Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right] |\phi_n\rangle = \epsilon_n |\phi_n\rangle \quad (72)$$

genügen.

Soweit haben wir keine Näherung eingeführt. Die Dichtefunktionaltheorie ist also in dieser Form exakt. Leider kennen wir das Austauschfunktional nur in ganz speziellen Fällen.

Deshalb führen wir an dieser Stelle die lokale Näherung ein, das heißt, wir nehmen an, daß E_{xc} als $E_{xc}[n(r)] = \int dr n(r) \epsilon_{xc}(n(r))$ geschrieben werden kann. Unter dieser Näherung kann die Form von ϵ_{xc} vom homogenen Elektronengas übernommen werden. Für dieses System konnten numerisch exakten Quanten Monte Carlo Berechnungen durchgeführt werden, woraus ϵ_{xc} bekannt ist.

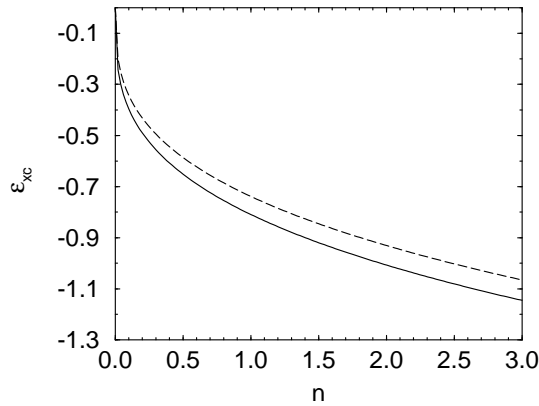


Abbildung 5: Energie von Austausch und Korrelation pro Elektron in Abhängigkeit der Dichte. Die volle Kurve entspricht exakten Monte Carlo Berechnungen. Die gestrichelte Kurve ist das Hartree Fock resultat. Man sieht, daß die lokale Hartree Fock Näherung bis auf einen Faktor der richtigen Energiedichte sehr ähnelt. Dies wurde von K. Schwarz in der X_α Näherung verwendet.

4.6 Das Austauschloch

Was ist die Bedeutung des Funktionals für Austausch und Korrelations? Wegen des Pauliprinzips ist es unmöglich, daß zwei Elektronen mit demselben Spin am selben Ort sitzen. Die Elektronen bewegen sich also nicht ganz unabhängig voneinander, sind also korreliert. Diese Korrelation kann durch das Austauschloch beschrieben werden, was bedeutet, daß sich in der Umgebung eines Elektrons weniger Elektronen des Restsystems befinden als man von der Ladungsdichte erwarten würde. Das Elektron sieht also zusätzlich zu der Gesamtladungsdichte eine positive Ladungsdichte, nämlich die der “fehlenden” Elektronen in seiner Umgebung. Zwei Eigenschaften des Austauschlochs können ohne weiteres bestimmt werden:

- Ein herausgegriffenes Elektron sieht nicht die Gesamtdichte, sondern nur $N-1$ weitere Elektronen. Das Austauschloch hat also die Gesamtladung von einer positiven Elementarladung.
- Weiterhin verschwindet die Dichte der anderen Elektronen mit demselben Spin am Ort des beobachtenden Elektrons.

Solche “Summenregeln” spielen eine bedeutende Rolle bei der Berechnung der Dichtefunktionale und sind zum grossen Teil für den Erfolg der Dichtefunktionaltheorie verantwortlich.

Im Appendix wird beschrieben, wie man das Austauschloch für in freies Elektronengas in der Hartree Fock Näherung berechnen kann. Das Resultat ist in Fig. 6 dargestellt. Aus dem Austauschloch kann man dann leicht das entsprechende $\epsilon_{xc}(n)$ berechnen.

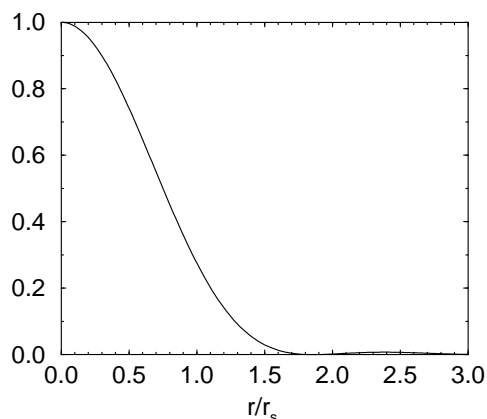


Abbildung 6: Die Dichte des Austauschlochs in einem homogenen Elektronengas der Dichte 2 in der Hartree-Fock Näherung.

In einem Molekül ist die Dichte nicht mehr homogen und daher hat auch das Austauschloch eine andere Form. In Fig. 7 ist das Austauschloch für ein realistisches System dargestellt, nämlich einen Si-Kristall. Glücklicherweise weicht die Form des Austauschlochs zum größten Teil nur in nichtspärlichen Anteilen ab, wie in Fig. 8 gezeigt wird. Die nichtspärlichen Anteile des Austauschloches tragen jedoch nicht zur Gesamtenergie bei. Das wird zur Zeit als der wesentliche Grund für die überraschend guten Ergebnisse der Lokalen Dichtenäherung angesehen.

Ein relativ grosser Fehler entsteht jedoch, wenn das Austauschloch nicht mehr am Elektron zentriert ist. Man stelle sich vor, das beobachtende Elektron ist weit von einem Atom entfernt. Dann muß das Austauschloch sich natürlich dort befinden, wo sich die übrigen Elektronen befinden, also am Atom, und nicht dort wo sich das beobachtende Elektron befindet. Das Elektron sieht also ein positives Ion anstelle eines neutralen Atoms. Demnach muß sich die Austauschenergiedichte wie $\epsilon_{xc} = -\frac{1}{r-R}$ verhalten und nicht exponentiell wie die Dichte abfallen. Dieser Defekt wird heute mit Hilfe von Gradientenkorrekturen weitgehend behoben. Gradientenkorrekturen haben die Tendenz Bindungsstärken, welche in der Lokalen Dichtenäherung stark überschätzt werden auf etwa den richtigen Wert zu reduzieren. Im Mittel kann man Bindungsenergien auf etwa 4 kcal/mol=0.2 eV genau bestimmen, was fast chemischer Genauigkeit ents-

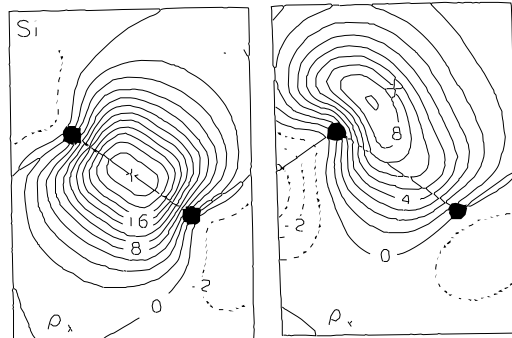


Abbildung 7: Die Dichte des Austauschlochs in der 110 Ebene von Silizium für ein Elektron an der durch “+” gekennzeichneten Stelle. Die Einheiten sind Elektronen pro Einheitszelle. Aus “Electron Correlation in Semiconductors and Insulators: Quasiparticle Energies” Mark S. Hybertsen and Steven G. Louie. \approx 1985

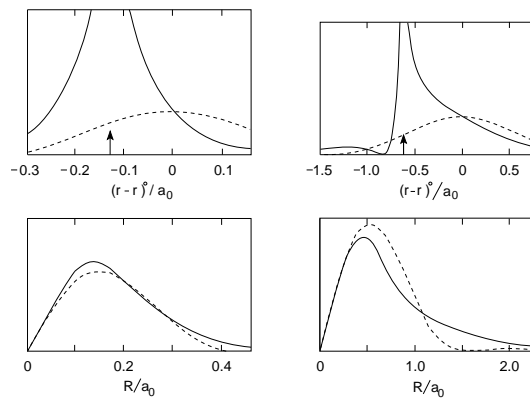


Abbildung 8: Oben: Vergleich des Austauschlochs (durchgezogen) eines Stickstoffatoms mit dem der lokalen Dichtenäherung (gestrichelt). Das beobachtende Elektron ist links $0.13 a_0$ und rechts $0.63 a_0$ vom Kern entfernt. Das richtige Austauschloch hat eine grosse Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern, während das der LDA am beobachtenden Elektron zentriert ist. Unten: Das spärlich gemittelte Austauschloch gegenüber dem Abstand vom beobachtenden Elektron und insbesondere das resultierende elektrostatische Potential am Elektron unterscheidet sich in der LDA nur geringfügig von dem richtigen Resultat. (Aus “The density functional formalism, its applications and prospects”, R.O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).)

pricht.

4.7 Die Bedeutung der Einteilchenzustände in der Dichtefunktionaltheorie

Die Einteilchenzustände der Dichtefunktionaltheorie sollten im Prinzip nicht als physikalische Größen aufgefaßt werden. Ich werde hier jedoch nicht auf solche Feinheiten eingehen, weil sich auf der einen Seite Konzepte – obwohl im Prinzip ungültig – in der Praxis als sehr nützlich erwiesen haben, und zweitens weil exakte Zusammenhänge durch zusätzliche Näherungen, wie zum Beispiel die Lokale Näherung, zunichte gemacht werden.

Die Einteilchenenergien sind die Ableitungen der Energie nach den Besetzungszahlen.

$$\epsilon_i = \frac{dE}{df_i} \quad (73)$$

4.8 Eingefrorene Rumpfelektronen

5 Nützliche Konzepte zum Verstehen von Elektronenstruktur

5.1 Das Harris Funktional

Zum Verständnis chemischer Bindungen eignet sich das Harris Funktional hervorragend. Hier erzeugt man ein Potential

$$v_{eff}[\bar{n}] = \int dr \frac{\bar{n}(r)}{|r - r'|} + \mu_{xc}(\bar{n}(r)) + v_{ext}(r) \quad (74)$$

aus einer Testdichte \bar{n} . Als Testdichte bietet sich zum Beispiel eine Superposition der atomaren Dichten an. Anschließend löst man die Schrödinger Gleichung

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}[\bar{n}] - \epsilon_n \right] |\phi_n\rangle = 0 \quad (75)$$

für das mit der Testdichte erzeugte Potential. Es läßt sich dann zeigen, daß die Energie

$$E = \sum_n f_n \epsilon_n - \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{\bar{n}(r)\bar{n}(r')}{|r - r'|} + \frac{1}{2} \sum_{R \neq R'} \frac{Z_R(r)Z_{R'}(r')}{|R - R'|} + \int dr \bar{n}(r) (\epsilon_{xc}[\bar{n}] - \nu_{xc}(\bar{n})) \quad (76)$$

von der richtigen Energie nur zur quadratischen Ordnung in der Differenz $\bar{n} - n$ von Testdichte \bar{n} und selbstkonsistenter Dichte n abweicht.

Dieser Ansatz wird zum Teil für vereinfachte Elektronenstrukturmethoden verwendet, hat aber seine besondere Bedeutung in der Interpretation chemischer Bindungen, wie wir im nun folgenden Abschnitt sehen können.

5.2 Aufschlüsselung der Beiträge zur chemischen Bindung

Wir gehen jetzt noch einen Schritt weiter und subtrahieren zunächst die Energie der Atome, um die Bindungsenergie zu erhalten. Außerdem verwenden wir als Testdichte die Dichte isolierter Ionen. Die Energie, welche notwendig ist um die Atome zu ionisieren, muß natürlich addiert werden

$$\begin{aligned}
 E_B &= \sum_i E_{at,i}(Q) - E_{at,i}(Q^{(0)}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Q_i Q_j}{|R_i - R_j|} \\
 &+ \sum_n f_n \epsilon_n - \sum_i \bar{f}_{i,n} \left(\bar{\epsilon}_{i,n} + \sum_{j \neq i} \frac{Q_j}{|R_i - R_j|} \right) \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left[- \int dr \int dr' \frac{(\bar{n}_i(r) + Z_i)(\bar{n}_j(r') + Z_j)}{|r - r'|} + \frac{Q_i Q_j}{|R_i - R_j|} \right. \\
 &\quad \left. + \int dr \left(\bar{n}_i \epsilon_{xc}[\bar{n}_j] + \bar{n}_j \epsilon_{xc}[\bar{n}_i] - \bar{n}_i \mu_{xc}[\bar{n}_j] - \bar{n}_j \mu_{xc}[\bar{n}_i] \right) \right] \\
 &+ \int dr \bar{n}_i \left(\epsilon_{xc} \left[\sum_j \bar{n}_j \right] - \mu_{xc} \left[\sum_j \bar{n}_j \right] - \sum_j \epsilon_{xc}[\bar{n}_j] + \sum_j \mu_{xc}[\bar{n}_j] \right) \quad (77)
 \end{aligned}$$

Dieser Ansatz zeigt die Bedeutung der Einteilchenenergien für die Gesamtenergie und damit der chemischen Bindung auf. Es ist dabei allerdings immer zu beachten, daß sich die Einteilchenenergien auf ein bestimmtes Potential beziehen. Die einzelnen Beiträge haben folgende Bedeutung:

Ionische Bindung Der erste Term ist die Energie, die aufgebracht werden muß, um die isolierten Atome zu ionisieren und die Punktladungen der Ionen entsprechend der Struktur zu arrangieren.

Kovalente Bindung Der nächste Term beschreibt die Hybridisierung der Orbitale und die Ausbildung gerichteter chemischer Bindungen.

Kurzreichweitige paarweise Abstoßung Der dritte Term beschreibt eine kurzreichweitige paarweise Abstoßung der ionischen Dichten. Er tritt nur für Atompaare auf, deren Dichten überlappen.

Vielteilchenwechselwirkung durch Austausch und Korrelation Der letzte Term ist üblicherweise klein. Dieser Term kann nicht mehr in einen paarweisen Potential aufgespalten werden, sondern enthält Vielteilchenwechselwirkungen.

Es ist zu beachten, daß man die einzelnen Beiträge auch anders aufteilen kann, da dieser Ausdruck auf dem Variationsprinzip beruht.

5.3 Ionische Bindung

Den Energieunterschied zwischen Atomen und Ionen kann man in der folgenden Form ausdrücken:

$$E[Q, S] = E[Q^{(0)}] + \epsilon^{(0)} Q + \frac{1}{2} U^{(0)} Q^2 \quad (78)$$

Dabei ist ϵ die Energie des höchsten besetzten Zustandes (HOMO) des neutralen Atoms. U ist die Coulombabstoßung zweier Elektronen im HOMO. In chemischer Sprache ist $(-\epsilon)$ die Elektronegativität des Atoms. $2U$ wird als Hardness bezeichnet. Liegt ϵ tief, dann ist es energetisch günstig, Elektronen von einem weniger elektronegativen Atom abzuziehen und in dieses Orbital zu füllen, und das Atom damit negativ aufzuladen. Das Ausmaß der Ladungsüberführung wird aber durch die Hardness mitbestimmt.

Die einzelnen Parameter kann man anhand experimenteller Ionisierungspotentiale I und Elektronenaffinitäten A der Atome berechnen.

$$\begin{aligned} I &= E[Q = 0] - E[Q = -1] = \epsilon - \frac{1}{2}U \\ A &= E[Q = +1] - E[Q = 0] = \epsilon + \frac{1}{2}U \end{aligned} \quad (79)$$

Wir erhalten damit $\epsilon = (I + A)/2$ und $U = A - I$. Eine Tabelle experimenteller Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten findet man zum Beispiel in "CRC Handbook of Chemistry and Physics" D.R. Lide, CRC Press, Boca Raton. Die Werte von ϵ bewegen sich im Bereich von 2-10 eV und die Werte für U im Bereich 3-14 eV. Kleine Atome wie F haben die größten Hardness Werte, während "große" Atome wie die schweren Alkalimetallatome am entgegengesetzten Ende der Skala liegen.

Atom	ϵ [eV]	U [eV]	Atom	ϵ [eV]	U [eV]	Atom	ϵ [eV]	U [eV]
H	-7.18	12.86	Li	-3.01	4.78	Na	-2.85	4.6
			Be	-4.90	9.00	Mg	-3.75	7.8
			B	-4.29	8.02	Al	-3.23	5.34
			C	-6.27	10.0	Si	-4.77	6.76
			N	-7.30	14.46	P	-5.62	9.76
			O	-7.54	12.16	S	-6.22	8.28
			F	-10.41	14.01	Cl	-8.30	9.36

Elektronegativitäten und Coulombabstoßungsparameter einiger Atome. (Aus "Density Funktional Theory of Atoms and Molecules" R. Parr und W. Yang., Oxford University Press 1989.)

Betrachtet man zwei Atome, die so weit voneinander entfernt sind, daß sie keine Coulombwechselwirkung miteinander spüren, können wir mit diesem Modell bereits den Ladungsübertrag ermitteln, indem wir die Summe der Energien beider Atome bezüglich des Ladungsübertrags minimieren.

$$\frac{dE}{dQ_1} = \epsilon_1 + U_1 Q_1 - \epsilon_2 + U_2 Q_1 = 0 \quad (80)$$

Hier haben wir $Q_2 = -Q_1$ gesetzt, um Ladungsneutralität zu garantieren. Man erhält damit

$$Q_1 = -Q_2 = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{U_1 + U_2} \quad (81)$$

Wir sehen also, daß ein Unterschied der Elektronegativitäten zu einem Ladungsübertrag führt, die Größe des Übertrags aber invers proportional zur

Summe der "Hardnesses" steht. Der Energiegewinn ist

$$\Delta E = -\frac{1}{2} \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)^2}{U_1 + U_2} \quad (82)$$

Bringt man die Atome zusammen, sodaß auch die Coulombwechselwirkung berücksichtigt wird, dann wird der Ladungsübertrag durch die Coulombanziehung der Atome weiter verstärkt.

Es ist zu beachten, daß die obige Formel für $E(Q)$ nur gilt, solange das HOMO immer derselbe Zustand ist. Wird ein Zustand besetzt, der vom HOMO des neutralen Atoms durch eine Bandlücke getrennt ist, so ist die Energie keine kontinuierliche Funktion der Gesamtladung mehr. Für diesen Fall kann man diesen Ansatz verallgemeinern,

$$E[Q, S] = E[Q^{(0)}, S^{(0)}] + \sum_i \epsilon_i^{(0)} Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} Q_i U_{i,j} Q_j - \frac{1}{2} \sum_{i,j} S_i J_{i,j} S_j \quad (83)$$

indem man allen relevanten Einteilchenzuständen eine Ladung und eventuell sogar einen Spin $S_i = Q_{i\uparrow} - Q_{i\downarrow}$ zuordnet.

Ein Beispiel bei dem die Diskontinuität von $E_{at}(Q)$ eine Rolle spielt ist NaCl. Berücksichtigt man hier die elektrostatische Wechselwirkung bei realistischen Abständen, dann würden beide Ionen eine größere Ladung als +1 oder -1 tragen. Dies ist aber nicht möglich, weil dann bei Chlor das 4s Orbital besetzt werden müßte, während beim Na das 2p Orbital nur mehr teilweise besetzt wäre. Um jedoch diese Orbitale aufzuladen, ist erheblich mehr Energie nötig, sodaß diese Ionen jeweils nur eine ganze Ladung tragen.

5.4 Der kovalente Beitrag zur Bindung

Um den kovalenten Beitrag abzuschätzen, benötigt man zunächst die Position der Elektronenniveaus des Ions. Das höchst besetzte Niveau kann man sich sofort aus $E_{at}(Q)$ als

$$\epsilon_{HOMO} = \frac{dE}{dQ} = \epsilon^{(0)} + U^{(0)} Q \quad (84)$$

ausdrücken. Für die anderen Orbitale benötigt man die allgemeinere Form Eq. 83, welche man sich durch atomare Berechnungen mit unterschiedlichen Besetzungen leicht beschaffen kann.

Um die Einteilchenenergien des Moleküls zu erhalten, muß man zunächst die Hamiltonmatrix $H_{i,j} = \langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + v | \chi_j \rangle$ und die Überlappmatrix $H_{i,j} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle$ berechnen. Anschließend löst man die Säkulargleichung

$$\sum_j H_{i,j} c_{j,n} - \epsilon_n O_{i,j} c_{j,n} = 0 \quad (85)$$

für die Einteilchenenergien ϵ_n , wobei die $c_{i,n}$ die entsprechenden Eigenvektoren sind. Die Wellenfunktionen sind dann durch $|\psi_n\rangle = \sum_i |\chi_i\rangle c_{i,n}$ gegeben.

Man kann sich jedoch auch einfacher ein ungefähres Gefühl für die Einteilchenenergien verschaffen. Ich werde hier nur kurz auf die Beiträge zur kovalenten Energie eingehen.

Ausbildung von tight-binding Orbitalen Um ein lokales Bild der Bindung zu erhalten, muß man auf lokalisierte Orbitale transformieren. Das lokalisieren der Orbitale kostet kinetische Energie und verschiebt die Orbitalenergien aufwärts. Auf der anderen Seite gewinnt man potentielle Energie dadurch, daß das Orbital näher am Kern lokalisiert ist.

Ausbildung der Hybridorbitale Durch Überlagerung von Orbitalen am selben Atom mit unterschiedlichen Drehimpulsquantenzahlen erzeugt man sich die geeignete Hybridorbitale. Für sp gebundene Systeme kommen sp, sp² oder sp³ Hybride in Frage.

Ausbildung von Bindungsorbitalen Hierbei werden aus den kurzreichweitigen tight-binding Hybridorbitalen bindende und antibindende "Bondorbitale" berechnet.

Der Rest Hat man eine Basis von Bindungsorbitalen, kann man weiter die Wechselwirkung dieser Bindungsorbitale berücksichtigen. Die Matrixelemente sind nun erheblich kleiner. In diesem Schritt erhält man neue Orbitale. Diese Prozedur kann man ad infinitum fortführen, bis man die richtigen Einteilchenzustände erhält. Dies ist nicht unser Ziel, weil wir uns hier nur einen qualitativen Eindruck über die wichtigsten Beiträge verschaffen wollen.

5.4.1 Tight-binding Orbitale

Wie von O.K. Andersen im Rahmen der LMTO Methode gezeigt hat, ist es möglich, ausgedehnte Orbitale so zu überlagern, daß sich die Tails der Orbitale gegenseitig wegheben. Es ist damit möglich, die Orbitale von Kristallen in der ersten Nachbarschale zu lokalisieren. Bei Molekülen wären solche Orbitale in Richtung der Bindungen lokalisiert, aber ins Vakuum ausgedehnt, sodaß sie die Tails der Molekularen Wellenfunktionen immer noch beschreiben können. Der Drehimpulscharakter solcher tight-binding Orbitale ist allerdings nicht mehr rein.

5.4.2 Hybridorbitale

$$\begin{aligned}
 |sp_1^3\rangle &= \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle) \\
 |sp_2^3\rangle &= \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle) \\
 |sp_3^3\rangle &= \frac{1}{2}(|s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle) \\
 |sp_4^3\rangle &= \frac{1}{2}(|s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle)
 \end{aligned} \tag{86}$$

Die Bildung der sp³ Hybridorbitale kostet

$$\Delta E_{s,p \rightarrow sp^3} = \frac{8-n}{4}(\epsilon_p - \epsilon_s) \text{ for } n > 2$$

$$\Delta E_{s,p \rightarrow sp^3} = \frac{3n}{4}(\epsilon_p - \epsilon_s) \quad \text{for } n < 2 \quad (87)$$

Um ein Elektron von einem s-Orbital in ein sp^3 Orbital zu anzuheben, benötigt es eine Energie $\Delta E = 0.75(\epsilon_p - \epsilon_s)$. Um auf der anderen Seite ein besetztes p-Orbital in ein sp^3 Orbital umzuwandeln gewinnt man Energie $\Delta E = -0.25(\epsilon_p - \epsilon_s)$. Das heißt, daß die Bildung von sp^3 orbitalen immer Energie kostet, welche man durch die Ausbildung von Bindungsorbitalen ausgleichen muß.

Weitere Hybridorbitale sind sp^2 Orbitale

$$\begin{aligned} |sp_1^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}(|s\rangle + \sqrt{2}|p_x\rangle) \\ |sp_2^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}(|s\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|p_x\rangle + \sqrt{\frac{3}{2}}|p_y\rangle) \\ |sp_3^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}(|s\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|p_x\rangle - \sqrt{\frac{3}{2}}|p_y\rangle) \\ |p_z\rangle &= |p_z\rangle \end{aligned} \quad (88)$$

und sp Orbitale

$$\begin{aligned} |sp_1^1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle + |p_z\rangle) \\ |sp_2^1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|s\rangle - |p_z\rangle) \\ |p_x\rangle &= |p_x\rangle \\ |p_y\rangle &= |p_y\rangle \end{aligned} \quad (89)$$

Die Hybridisierungsenergie kann sehr groß sein. So ist für ein Kohlenstoffatom $\epsilon_p - \epsilon_s = 8.22 \text{ eV}$

Man kann bereits anhand dieses Bildes vorhersagen, warum zum Beispiel Wasser nicht linear ist, obwohl man dies erwarten würde, wenn man nur die Elektrostatik (Abstossung der positivierten Wasserstoffatome) berücksichtigt. Da zwei Bindungen ausgebildet werden, darf O in zwei Hybridorbitale nur jeweils ein Elektron beisteuern. Alle anderen Orbitale werden voll besetzt. Es ist also energetisch günstig, die Hybridorbitale für die Bindungen so hoch wie möglich anzusiedeln, d.h. in sp^3 Orbitale, und dadurch die zweifach besetzten Orbitale soweit wie möglich abzusenken. (Die Summe der Energien aller Hybridorbitale ist erhalten). Das ist der Grund, warum Wasser eine gewinkelte Struktur besitzt mit einem Bindungswinkel, der nur geringfügig grösser als der Tetraederwinkel ist.

5.4.3 Bindungsorbitale

Hier muß man die Hamiltonmatrixelemente $H_{i,j}$ und die Überlappmatrixelemente $O_{i,j}$ zwischen den tight-binding Orbitalen kennen. In erster Ordnung

kann man die Energien der Bindungorbitale als

$$\begin{aligned}\epsilon_{bond} &\approx \epsilon_i - \frac{(H_{i,j} - \epsilon_i O_{i,j})^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \\ \epsilon_{antibond} &\approx \epsilon_j + \frac{(H_{i,j} - \epsilon_j O_{i,j})^2}{\epsilon_j - \epsilon_i}\end{aligned}\quad (90)$$

bestimmen. Wir haben hier angenommen, daß die Energie des Hybridorbitals j grösser als die des Orbitals i ist.

Diese Gleichung trifft nur zu, wenn die beiden Orbitale nicht entartet sind. Für entartete Orbitale muß man die Gleichung

$$\begin{aligned}\epsilon_{bond} &= \epsilon_1 + \frac{H_{i,j} - \epsilon_i O_{i,j}}{1 + O_{i,j}} \\ \epsilon_{antibond} &= \epsilon_j - \frac{H_{i,j} - \epsilon_j O_{i,j}}{1 - O_{i,j}}\end{aligned}\quad (91)$$

abändern.

Das bindende Orbital wird also abgesenkt, während das antibindende angehoben wird. Die Summe der Einteilchenenergien von bindendem und antibindendem Orbital ist aber höher als die Summe der ungekoppelten Orbitale. Diese Anhebung ist indirekt wieder eine Folge des Pauliprinzips (oder der Orthogonalitätsbedingung für die Wellenfunktionen), welches erschwert, Elektronen in engem Raum zu konzentrieren.

5.5 Mulliken's Populationsanalyse, COOP's (Crystal orbital overlap populations) and COHP's (Crystal orbital hamilton populations)

Um die chemische Bindung in großen Molekülen zu verstehen, muß ein lokaler Ansatz gewählt werden. Ein solcher ist die Populationsanalyse von Mulliken.

Mulliken's Populationsanalyse: R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955)

Betrachtet man zum Beispiel das Wasserstoffmolekül, so ist die Wellenfunktion $\Psi_n = \chi_1 c_{1,n} + \chi_2 c_{2,n}$. Die Gesamtladung kann entsprechend

$$\begin{aligned}\sum_n \langle \Psi | \Psi \rangle &= \sum_n (|c_{1,n}|^2 \langle \chi_1 | \chi_1 \rangle + |c_{2,n}|^2 \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle + [c_{1,n}^* c_{2,n} + c_{2,n}^* c_{1,n}] \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle) \\ &= \sum_{i,j=1}^2 P_{ij} O_{ji} = \sum_i q_i\end{aligned}\quad (92)$$

auf die Orbitale aufgeteilt werden. Auf diese Weise kann man atomare Ladungen $q_i = \sum_j P_{ij} O_{ji}$ definieren, indem man die Mulliken Populationen aller Orbitale eines Atoms addiert und die Kernladung abzieht.

Leider sind die Mullikenladungen stark von den Basisfunktionen abhängig und haben im Prinzip wenig mit dem elektrostatischen Potential zu tun. Außerdem gibt es weitere Definitionen wie die Löwdin Ladungen $q_i = \sum_{j,k} [O^{0.5}]_{ij} P_{j,k} [O^{0.5}]_{ki}$,

welche dieselbe Berechtigung wie die Mulliken Ladungen besitzen, aber unterschiedliche Resultate ergeben.

Die ersten beiden Beiträge werden den einzelnen Atomen zugeschlagen, während der letzte Beitrag die Bindung ausmacht.

Die Ladung in der Bindung ist die Überlappungspopulation nach Mulliken. Ist sie positiv, so häuft sich Ladung in der Bindung an. Für antibindende Zustände sind die Überlappungspopulation negativ, entsprechend einer Schwächung der Bindung. Die Summe der Überlappungspopulationen aller Zustände spiegelt die Stärke der Bindung wieder.

Für komplexe Moleküle oder Festkörper ist es nicht ökonomisch jede einzelne Bindung zu untersuchen. Deshalb führe ich die Zustandsdichte ein, ein Begriff, der sich in der Festkörperphysik etabliert hat.

Die Wellenfunktionen lassen sich durch einen lokalisierten Basissatz als $|\Psi_n\rangle = |\chi_i\rangle c_{i,n}$ darstellen. Die Zustandsdichte ist

$$D_{i,j}(\epsilon) = \sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_n) c_{i,n}^* c_{j,n} \quad (93)$$

Hier gehen wir von einem lokalen Basissatz χ_i aus. Für kleine Moleküle ist die Zustandsdichte eine Summe diskreter Deltafunktionen, während Festkörper eine kontinuierliche Zustandsdichte besitzen.

Die Zustandsdichte der Überlapppopulationen $COOP_{i,j}(\epsilon) = D_{i,j}(\epsilon) O_{i,j}$ werden Crystal Orbital Overlap populations (COOPs) genannt.

Die Überlapppopulationen lassen sich jedoch nicht als Beitrag zur Gesamtenergie quantifizieren. Deshalb wurden die Crystal Orbital Hamilton populations (COHPs) eingeführt, bei denen das Überlapp Matrixelement durch das entsprechende Matrixelement der Hamiltonmatrix ersetzt wird, $COHP_{i,j}(\epsilon) = D_{i,j}(\epsilon) H_{i,j}$.

Da die Einteilchenenergien als

$$\epsilon_n = \langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle = \sum_{i,j} c_{n,i}^* \langle \chi_i | H | \chi_j \rangle c_{n,j} \quad (94)$$

geschrieben werden können, kann man die Summe der Einteilchenenergies durch

$$\sum_n f_n \epsilon_n = \sum_{i,j} \int d\epsilon f(\epsilon) D_{i,j}(\epsilon) H_{i,j} \quad (95)$$

ausdrücken, was die Verbindung von COHPs und der Gesamtenergien aufzeigt. Der Grund dafür, daß man häufig Überlapppopulationen anstelle der Hamiltonpopulationen verwendet, liegt an einer empirischen Regel, wonach Hamiltonmatrix etwa proportional den Überlapppopulationen sind (Wolfsberg-Helmholtz-Näherung).

Die COHP's erlauben es, Bindungseigenschaften lokal und energieaufgelöst zu untersuchen. Diagonalelemente haben immer ein Vorzeichen. Sie erlauben es, die Beiträge von s-, p- und d- Orbitalen zu vergleichen und festzustellen, in welchem Energiebereich sich die Orbitale mit einem bestimmten Drehimpuls L befinden. Die nichtdiagonalen Elemente beschreiben den Beitrag der

Hybridisierung. Negative Beiträge, die bei tieferen Energien liegen, entsprechen bindenden Zuständen, während positive Beiträge den antibindenden Zuständen entsprechen. Die Struktur ist besonders stabil, wenn das Fermi-niveau besonders effizient bindende Zustände von den antibindenden Zustände trennt.

Es ist zu beachten, daß sich all diese Populationsanalysen auf einen bestimmten Basissatz beziehen und daher nicht quantitativ auf andere Basissätze übertragbar sind.

6 Elektronenstrukturmethoden

6.1 Gaußians und Slaterfunktionen

In der Quantenchemie werden häufig standardisierte Basisfunktionen verwendet. Diese sind "Slater Orbitale" und "Gaußfunktionen".

6.1.1 Slater type orbitals (STOs)

Die naheliegendste Art Basisfunktionen zu wählen ist, sich am Wasserstoffatom zu orientieren. Die atomaren Orbitale des Wasserstoffatoms haben die Form

$$\Psi(r) = \mathcal{N} e^{-r/n} r^\ell P_{\ell,n}(r) Y_{\ell,m}(r) \quad (96)$$

Dabei ist \mathcal{N} ein Normierungsfaktor, n ist die Hauptquantenzahl und $P_{\ell,n}$ ist ein Polynom (Laguerre Polynom) der Ordnung $n + \ell$. $Y_{\ell,m}$ sind Kugelflächenfunktionen, die nur von der Richtung von r , nicht aber von seinem Betrag abhängen. Zu beachten ist, daß die s-artigen Orbitale am Ursprung nicht differenzierbar sind, und daß sie bei grossen Abständen etwa exponentiell abfallen. Dies ist das korrekte Verhalten der Wellenfunktionen, welches zum Beispiel von Gaußfunktionen nicht richtig wiedergegeben wird. Der Nachteil von Slaterfunktio-

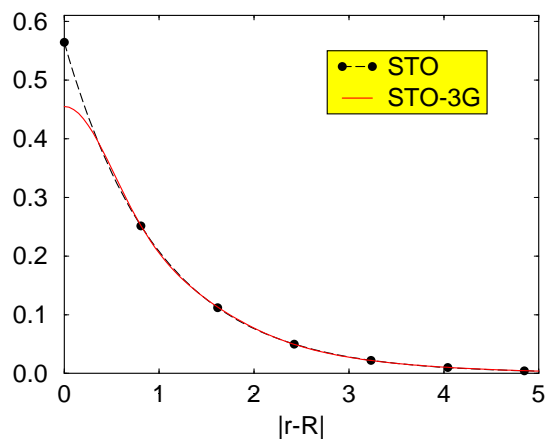


Abbildung 9: Vergleich eines kugelsymmetrischen Slater Orbitals mit einem STO-3G Orbital

nen ist, daß die Integrale zur Auswertung der Energie schwierig zu berechnen sind. Häufig entwickelt man daher ein STO als Summe von Gaußfunktionen, für welche man die Ausdrücke analytisch auswerten kann. Solche Orbitale werden mit STO-NG bezeichnet, wobei N die Anzahl der Gaußfunktionen bezeichnet,

die zur Darstellung der Gaußfunktionen verwendet werden. Typisch wird STO-3G verwendet. Eine solche Basis nennt man auch kontrahierte Basis, weil man von einem "großen" Basissatz von Gaußfunktionen ausgeht, die dann in einen kleineren Basissatz von STO-3G Orbitalen kontrahiert wird.

Der STO-3G Basissatz ist ein minimaler Basissatz, d.h. ein Orbital pro Wellenfunktion. Allerdings füllt man immer ganze Schalen auf, d.h. bei Kohlenstoff würde man 3 p-Funktionen, und nicht nur eine, berücksichtigen.

6.1.2 Gaußfunktionen

Gaußfunktionen sind numerisch besonders einfach zu handhaben, weil viele Integrale analytisch ausgewertet werden können. Pople und seine Mitarbeiter haben eine Hierarchie von solchen Basissätzen ausgearbeitet und getestet. Sie werden mit "4-31G", "6-31G*", "6-31G**" bezeichnet.

Die erste Zahl, 4 in 4-31G, gibt an aus wieviel Gaußfunktionen ein Orbital für die Rumpfwellenfunktionen zusammengesetzt ist. Es wird immer ein Orbital pro Rumpfwellenfunktion berücksichtigt.

Gegenüber einem minimalen Basissatz mit einer Wellenfunktion für H-He, 5 Wellenfunktionen für Li-Ne, usw.

Für jedes Valenzorbital werden zunächst zwei Basisfunktionen eingeführt, eines aus drei Gaußfunktionen entsprechend der ersten Zahl nach dem Bindestrich, und ein weiteres primitives Gaußian, entsprechend der zweiten Zahl nach dem Bindestrich. Bei den Valenzelektronen werden immer ganze Schalen berücksichtigt. Das heißt, eine Wellenfunktion für H-He, 5 Wellenfunktionen für Li-Ne, usw.

Um die Genauigkeit weiter zu erhöhen, nimmt man Polarisationsfunktionen dazu, was durch die Sternchen in "6-31G*" und "6-31G**" ausgedrückt wird. Polarisationsfunktionen sind Orbitale mit einem um eins erhöhten Hauptdrehimpuls, d.h. eine p-Funktion für Wasserstoff. Der Grund für den Namen ist, daß ein elektrisches Feld das Atom polarisiert, d.h. die Elektronen gegenüber den Kernen verschiebt. Ein verschobenes Elektronenorbital $\phi(r - (R + \Delta))$ kann in erster Näherung als $\phi(r - (R + \Delta)) = \phi(r - R) - \Delta \times \nabla \phi(r - R)$ dargestellt werden. $\Delta \times \nabla \phi$ enthält einen Drehimpuls, der um eins erhöht ist wie zum Beispiel $d \exp(-\alpha(r - R)^2)/dx = -2\alpha x \exp(-\alpha(r - R)^2)$. x/r ist proportional zu einer Kugelflächenfunktion mit p-Charakter.

Ein Sternchen bedeutet einen zusätzlichen Drehimpuls für die "schweren" Atome und zwei Sternchen bedeuten zusätzliche p-Orbitale für Wasserstoff.

Der numerischen Einfachheit halber wird für jeden Satz von d-Funktionen eine zusätzliche s-Funktion berücksichtigt, sodaß die Kugelflächenfunktionen für d-Charakter durch den Satz $Y_{d',xx} = x^2/r^2$; $Y_{d',yy} = y^2/r^2$; $Y_{d',zz} = z^2/r^2$; $Y_{d',xy} = xy/r^2$; $Y_{d',xz} = xz/r^2$; $Y_{d',yz} = yz/r^2$ ersetzt werden.

6.2 Die Linearen Methoden

Die linearen Methoden wurden in verschiedenen Varianten implementiert, von denen die prominentesten die Lineare Muffin Tin Orbital (LMTO), die Linear

Augmented Plane Wave (LAPW) Methode sind. Sie haben sich aus Vorgängern wie die Korringa-Kohn-Rostocker (KKR) Methode und der Augmented Plane Wave Methode (APW) weiterentwickelt. Diese Methoden fassen das Elektronenstrukturproblem als ein Streuproblem auf, in dem die Elektronen an Atomen gestreut werden und stationäre Lösungen den Eigenzuständen entsprechen.

In den linearen Methoden macht sich die Eigenschaft des Potentials zu eigen, daß es in der Nähe der Atome fast kugelsymmetrisch und zwischen den Atomen sehr flach ist. Im idealisierten Zustand ist dies ein sogenanntes "Muffin Tin Potential" mit exakt kugelsymmetrischem Potential innerhalb von atomzentrierten, etwa berührenden Kugeln und einem konstanten Potential außerhalb. In den Augmented Wave Methoden werden die Kugel- und die interstitiellen Anteile separat gelöst und anschliessend differenzierbar angepasst.

Die Streueigenschaften eines kugelsymmetrischen Potentials können mit Hilfe der Streuphase beschrieben werden. Das heißt, ein Elektron, welches mit einer bestimmten Wellenlänge – oder Energie – auf ein Potential trifft, wird nicht sofort weitergestreut, sondern wird in dem Potential etwas verzögert, was zu einer Phasenverschiebung der gestreuten Elektronenwelle gegenüber der ankommenden Elektronenwelle führt. Ist die Phasenverschiebung gerade 180° , dann löschen sich einfallende und gestreute Elektronenwellen (wegen destruktiver Interferenz) gegenseitig aus. In diesem Fall liegt ein gebundener Zustand vor, weil das Elektron scheinbar vom Potential festgehalten wird. Das selbe Argument läßt sich auf ein Molekül verallgemeinern: Ein gebundener Zustand liegt vor, wenn die Summe der gestreuten Wellen destruktiv mit der einfallenden Welle interferiert.

6.2.1 Die Atomkugeln

Für ein kugelsymmetrisches Potential kann man die Schrödingergleichung einfach durch radiale Integration lösen, was zu energieabhängigen Partialwellen $\phi_\ell(\epsilon, r)$ führt.

$$\left[-\frac{1}{2r} \partial_r r^2 + \frac{\ell(\ell+1)}{2r} + v(r) - \epsilon \right] \phi_\ell(\epsilon, r) = 0 \quad (97)$$

In den linearen Methoden wird die Energieabhängigkeit linearisiert.

$$\phi_\ell(\epsilon, r) = \phi_{\nu, \ell}(\epsilon_\nu, r) + (\epsilon - \epsilon_\nu) \dot{\phi}_{\nu, \ell}(\epsilon_\nu, r) + O((\epsilon - \epsilon_\nu)^2) \quad (98)$$

Es zeigt sich nämlich, daß diese Näherung für einen Bereich von etwa $1 \text{ Ry} = 13.606 \text{ eV}$ hinreichend genau ist. Dieser Bereich überdeckt in etwa die Valenzzustände.

Eine Streuphase eines Potentials wird durch die logarithmische Ableitung charakterisiert.

$$D_\ell(\epsilon) = \frac{r \partial_r \phi(\epsilon, r)}{\phi(\epsilon, r)} \quad (99)$$

Die Streuphase ϕ_ℓ ist mit der logarithmischen Ableitung D_ℓ über

$$\delta \phi_\ell = \frac{1}{2} \ell \pi - kr + \text{arccot} \frac{1 + D_\ell}{kr} \quad (100)$$

verknüpft. Aus der logarithmische Ableitung kann man bereits einige physikalische Informationen ersehen. Zum Beispiel ist ein antibindender Zustand dadurch charakterisiert, daß er etwa in der Bindungsmitte einen Knoten aufweist. Wir wählen daher den Radius etwa gleich dem kovalenten Radius und suchen nach einer Energie, bei der die logarithmische Ableitung divergiert, d.h.: $D_\ell(\epsilon_A) = \infty$. Auf der anderen Seite hat ein bindender Zustand in der Bindungsmitte ein Maximum, was bedeutet, daß $D_\ell(B) = 0$. Der Energieunterschied zwischen diesen beiden Zuständen bestimmt etwa die natürliche Bandbreite in Metallen oder eben die Aufspaltung zwischen bindenden und antibindenden Orbitalen. Wir nennen dies Größe Δ . Das Hamiltonmatrixelement zwischen zwei Orbitalen ist etwa proportional zum arithmetischen Mittel der Bandbreiten der beiden Orbitale.

In der linearen Näherung hat die logarithmische Ableitung eine sehr einfache Form

$$D_\ell(\epsilon) = D_\ell\left(\frac{\epsilon_A + \epsilon_B}{2}\right) \frac{\epsilon - \epsilon_B}{\epsilon - \epsilon_A} \quad (101)$$

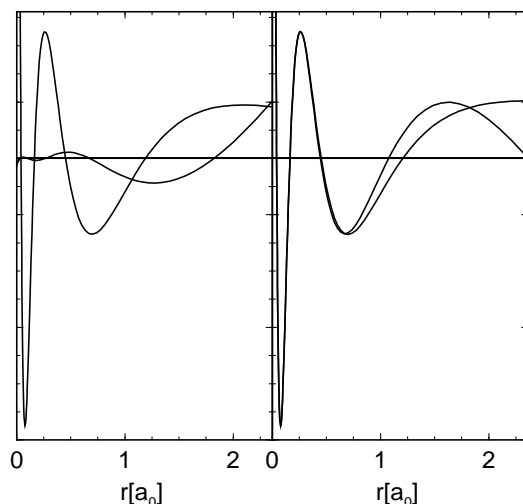


Abbildung 10: s-Partialwellen von Rhodium. Links: ϕ und $\dot{\phi}$. Man beachte, daß $\dot{\phi}$ nicht die starken Oszillationen von ϕ in der Kernnähe aufweist. (Man kann andere $\dot{\phi}$ Funktionen definieren, welche solche Variationen aufweisen.) Rechts: Partialwellen an der natürlichen Bandunterkante $\phi_B(2.36 a_0) = 0$ und der natürlichen Bandoberkante $\partial_r \phi_A(2.36 a_0) = 0$. (Alle Funktionen sind unabhängig voneinander skaliert. $\dot{\phi}$ hat das entgegengesetzte Vorzeichen wie hier gezeigt.)

6.2.2 Die Umhüllungsfunktion

Die Wellenfunktionen im interstitiellen Bereich kann durch relativ einfache Funktionen beschrieben werden. In der LAPW Methode verwendet man ebene Wellen $\Psi_i = \sum_G \exp(iGr)$, während man in der LMTO Methode Hankelfunktionen und Kugelflächenfunktionen $\Psi_I = \sum_{R,L} h_\ell(\kappa, r - R) Y_L(r - R)$ verwendet. Die κ

Werte können individuell gewählt werden. Im einfachsten Fall setzt man $\kappa = 0$, sodaß $h_\ell(0, r) = (r - R)^{-l-1}$.

6.3 Die Pseudopotentialmethode

Die Pseudopotentiale hat sich aus der Idee entwickelt, daß die Rumpfelektronen wenig zur chemischen Bindung beitragen, und im wesentlichen einen grossen Teil des Coulombpotentials abschirmen. Zusätzlich führt die Orthogonalitätsbedingung zu den Rumpfelektronen dazu, daß die Wellenfunktionen aus der nächsten Umgebung der Kerne verdrängt werden. Dieses Verhalten wird in der Pseudopotentialmethode simuliert, indem man das Potential in Kernnähe einfach abschneidet. Da nun das neue Potential nun nicht mehr am Kernort divergiert, eignet sich dieser Zugang sehr für eine Entwicklung der Wellenfunktionen in ebene Wellen.

Wir haben im vorhergehenden Abschnitt gesehen, daß die logarithmische Ableitung eines Potentialtopfes für eine korrekte Darstellung der Einteilchenenergien die wesentliche Rolle spielt. Dies war die grundlegende Idee für die heutzutage gebräuchlichen first-principles Pseudopotentiale, für welche die Grundlagen von Hamann, Schlüter und Chiang gelegt wurden. Findet man für jeden Drehimpuls ein Potential, das Wert und Energieableitung der logarithmischen Ableitung für eine Energie im Bereich der Valenzelektronen korrekt reproduziert, dann wird dieses Potential voraussichtlich die "Bandstruktur" richtig wiedergeben.

Zunächst muß man also ein Potential konstruieren, das eine Wellenfunktion erzeugt, die bei der richtigen Energie außerhalb eines "Core Radius" in die richtige Wellenfunktion übergeht. Das kann man einfach erreichen, indem man zum Potential eine Funktion addiert oder subtrahiert, welche innerhalb des Core Radius lokalisiert ist.

Anschliessend addiert man eine wiederum lokalisierte Funktion zur resultierenden Wellenfunktion bis die Norm korrekt wiedergegeben ist. Die Gründe dafür sind: Erstens wird dadurch sichergestellt, daß beim Übergang zum Pseudopotential keine Ladung verlorengeht. Zweitens wird dadurch automatisch sichergestellt, daß auch die Energieableitung der logarithmischen Ableitung korrekt ist.

Anschliessend invertiert man die Schrödinger Gleichung, um das engültige Pseudopotential für den gewählten Drehimpuls zu erhalten.

Pseudopotentiale sind recht genau, was die Bandstruktur und Energien angeht. Sie sind effizient für Halbleiter und Alkalimetalle, werden jedoch aufwendig für Elemente der ersten Periode und Elemente mit d und f Elektronen. Für solche Elemente muß man notwendigerweise sehr tiefe Pseudopotentiale erzeugen, sodaß die resultierenden Wellenfunktionen stark variieren und daher nur mit einer sehr grossen Anzahl von ebenen Wellen beschrieben werden können.

Pseudopotentiale sind aber eine Näherung, die zu den folgenden Problemen führt:

- Die Wellenfunktionen und Ladungsdichten werden in der Nähe des Kerns

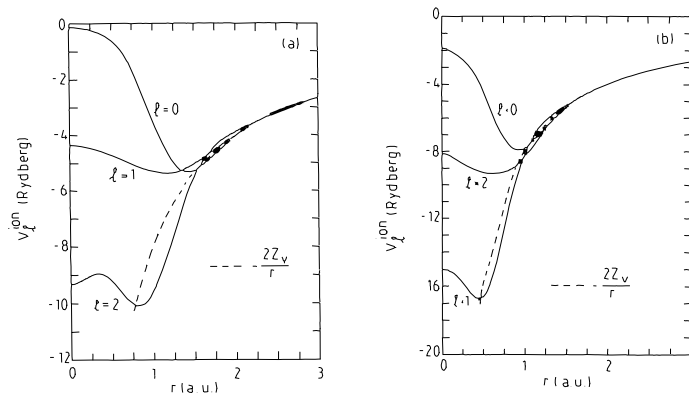


Abbildung 11: Pseudopotentiale für Silizium und Kohlenstoff. (Aus “The Pseudopotential-Density-Functional-Method Applied to Semiconducting Crystals” Doktorarbeit von P.J.H. Denteneer, Technische Universität Eindhoven, 1987.)

inkorrekt wiedergegeben (Pseudowellenfunktionen).

- Die Pseudopotentiale machen Fehler in Gesamtenergie und Einteilchenenergien, wenn die Dichte stark von der des Atoms abweicht, weil ein Teil der elektrostatischen Energie und der Austauschenergie bezüglich Abweichungen von der atomaren Dichte linearisiert sind.
- Ist der Core Radius zu groß, sind die Resultate unvorsehbar. Dies kann passieren, wenn man versucht, den Basissatz möglichst klein zu halten. Dies ist kein Fehler des Konzepts, aber ein häufiges Problem bei Anwendungen.

6.4 Die “Projector Augmented Wave” Methode

Um die Beschränkungen der existierenden Methoden zum umgehen und um den neuen Ansprüchen der Ab-initio Molekulardynamik Methode zu genügen, wurde die PAW Methode entwickelt. Sie ist beschrieben in Physical Review B Vol.50, Seiten 17953-17979, Jahr: 1994. Sie vereinigt die modernsten Konzepte sowohl aus der Welt der linearen Methoden als auch der Pseudopotentialmethode, erweitert sie (wenn nötig) und führt zum Teil auch gänzlich neue Konzepte ein.

Das Ziel der Methode ist es

- First-row und Übergangsmetallelemente genau und effizient zu beschreiben,
- die Wellenfunktionen korrekt zu behandeln, und damit z.B. elektrische

Feldgradienten, Hyperfine parameter und andere experimentelle Information zugänglich zu machen,

- ab-initio Molekulardynamiksimulationen mit gleicher Präzision wie mit der Pseudopotentialmethode zu erlauben,
- die numerische Einfachheit der Pseudopotentialmethode zu bewahren,
- eine solide theoretische Basis zu liefern, woraus praktische Berechnungen mit wohldefinierten und kontrollierbaren Näherungen abgeleitet werden.

Es hat sich in den letzten Jahren gezeigt, daß die PAW Methode die bisherigen Methoden tatsächlich an Genauigkeit und Effizienz übertrifft.

Die grundlegende Idee ist die einer Transformation der Valenzzustände $|\Psi\rangle$ auf eine neue Basis von sogenannten Pseudo (PS) Wellenfunktionen $|\tilde{\Psi}\rangle$, welche numerisch leicht zu behandeln sind. Kennt man diese Transformation, kann man aus einer PS Wellenfunktionen den entsprechenden Valenzzustand bestimmen und daraus Gesamtenergie, Dichte etc. bestimmen.

Die Pseudowellenfunktionen entsprechen dem Ebenenwellenteil der Wellenfunktionen in der LAPW Methode oder den Wellenfunktionen in der Pseudopotentialmethode.

Die Transformation hat die Form

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle . \quad (102)$$

Hier haben wir die Partialwellen ϕ und $\tilde{\phi}$ eingeführt. Die Partialwellen ϕ entsprechen etwa den $\phi, \tilde{\phi}$ Partialwellen in den linearen Methoden. Hier bestimmen wir sie allerdings mit Hilfe des Potentials eines isolierten Atoms und nicht durch das aktuelle Potential. Im Gegensatz zu den linearen Methoden sind wir nicht auf zwei Funktionen pro Drehimpuls beschränkt, sondern wir berücksichtigen so viele, bis die Gesamtenergie konvergiert ist. Es zeigt sich, daß man in den meisten Fällen mit weniger Funktionen als in den linearen Methoden auskommen kann, nämlich mit nur einer Funktion pro Drehimpuls.

Für jede AE Partialwelle ϕ wird eine PS Partialwelle $\tilde{\phi}$ definiert, welche aber nicht die Oszillationen in Kernnähe aufweist. Außerhalb etwa des kovalenten Radius sollen die PS Partialwellen glatt in die entsprechende AE Partialwellen übergehen. Besitzt eine AE Wellenfunktion in Kernnähe etwa die Eigenschaften einer AE-Partialwelle, dann wird die entsprechende PS-Wellenfunktion etwa die Eigenschaften der entsprechenden PS-Partialwelle aufweisen. Man kann also durch die Wahl der PS Partialwellen die Form der PS-Partialwellen bestimmen. Dadurch kann man die Transformation derart konstruieren, daß sich die PS-Wellenfunktionen der Valenzzuständen gut in ebenen Wellen darstellen lassen.

Da AE- und PS-Partialwellen außerhalb des kovalenten Radius identisch sind, stimmen die AE- und PS Wellenfunktionen ausserhalb dieser Regionen überein. Die Transformation ist also die Identität und eine Summe von lokalen Termen, wovon jeder nur auf ein einzelnes Atom wirkt.

Die Projektorfunktionen $|\tilde{p}\rangle$ dienen dazu die Vorfaktoren der Partialwellenentwicklungen so zu bestimmen, sodass innerhalb von jedem Atom

$$\begin{aligned} |\tilde{\Psi}\rangle &= \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p} | \tilde{\Psi}\rangle \\ |\Psi\rangle &= \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p} | \tilde{\Psi}\rangle \end{aligned} \quad (103)$$

gilt. (Diese Identitäten gelten nur dann exakt, wenn die Anzahl der Partialwellen ausreichend ist.)

Die erste Gleichung führt auf die Bedingung,

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{i,j} \quad (104)$$

Die zweite Gleichung ist eine Folge der ersten und der speziellen Form der Transformation.

Zusammenfassend stellen wir also die Wellenfunktion als Summe von drei Anteilen dar:

- Eine PS Wellenfunktion, die glatt ist und daher in ebene Wellen entwickelt werden kann. Die PS Wellenfunktion fern von den Atomen identisch mit der richtigen Wellenfunktion. Innerhalb des kovalenten Radius weicht sie von der richtigen Wellenfunktion ab, um die Oszillationen der richtigen Wellenfunktion zu vermeiden.
- Die AE Partialwellen, welche in einer Drehimpulsdarstellung auf einem radialen Gitter dargestellt wird. Die AE Partialwellen werden für ein isoliertes Atom erzeugt und in Molekülberechnungen übernommen. Sie enthalten die Oszillationen der richtigen Wellenfunktion in Kernnähe.
- Die PS Partialwellen werden wie die AE Partialwellen auf einem radialen Gitter dargestellt. Sie gehen ausserhalb des kovalenten Radius in die entsprechenden AE partialwellen über.
- Die Projektorfunktionen bestimmen die Koeffizienten der Partialwellenentwicklungen durch Skalarprodukte mit den PS Wellenfunktionen.

Es ist zu beachten, daß die AE Wellenfunktion im ganzen Raum kontinuierlich und differenzierbar ist.

6.5 Operatoren

Um physikalische Größen wie die Ladungsdichte, die kinetische Energie, usw. auszurechnen müssen wir die Erwartungswerte von Operatoren berechnen können. Betrachten wir einen Operator A, so können wir den Erwartungswert wie folgt bestimmen:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | A | \Psi \rangle &= \langle \tilde{\Psi} | \tilde{A} | \tilde{\Psi} \rangle \\ \tilde{A} &= A + \sum_{ij} |\tilde{p}_i\rangle (\langle \phi_i | A | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | A | \tilde{\phi}_j \rangle) \langle \tilde{p}_j |. \end{aligned} \quad (105)$$

Diese Gleichung ist nur dann exakt richtig, wenn genügend Partialwellen verwendet wurden, und wenn der Operator lokal ist.

Manchmal ist es vorteilhaft, einen Term der Form

$$B - \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{\phi}_i | B | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j| \quad (106)$$

zum PS-Operator \tilde{A} dazuzuaddieren, um einen möglicherweise stark oszillierenden Integranden im ebenen Wellenteil zu verhindern. B muss dabei ein Operator sein, der innerhalb des kovalenten radius lokalisiert ist.

Auf diese Weise erhalten wir die Ladungsdichte. Sie ist der Erwartungswert eines Operators, nämlich $|r\rangle\langle r|$.

$$n(r) = \tilde{n}(r) + n^1(r) - \tilde{n}^1(r), \quad (107)$$

where

$$\tilde{n}(r) = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | r \rangle \langle r | \tilde{\Psi}_n \rangle, \quad (108)$$

$$n^1(r) = \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{\phi}_i | r \rangle \langle r | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle \quad (109)$$

and

$$\tilde{n}^1(r) = \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{\phi}_i | r \rangle \langle r | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle. \quad (110)$$

Hierbei addieren wir zu n^1 die Ladungsdichte der Rumpfelektronen.

6.6 Die Gesamtenergie

Ganz ähnlich wie die Erwartungswerte, lässt sich auch der Ausdruck für die Gesamtenergie

$$E = \sum_n f_n \langle \Psi_n | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_n \rangle + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(n + n^Z)(n + n^Z)}{|r - r'|} + \int dr n \epsilon_{xc}(n) \quad (111)$$

in drei fast unabhängige Teile $E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1$ aufspalten, wovon einer, \tilde{E} , nur glatte Funktionen enthält, welche in ebene Wellen entwickelt werden können, während die beiden Einzentrumswicklungen E^1 und \tilde{E}^1 , radialen Grids in einer Drehimpulsdarstellung behandelt werden. Im folgenden bezeichnen wir die Kernladungsdichte, welche eine Punktladung ist als n^Z . Die einzelnen Beiträge zur Energie sind:

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\Psi}_n \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\tilde{n} + \hat{n})(\tilde{n} + \hat{n})}{|r - r'|} + \int dr \tilde{n} \bar{v} \\ &+ \int dr \tilde{n} \epsilon_{xc}(\tilde{n}), \end{aligned} \quad (112)$$

$$\begin{aligned}
E^1 &= \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle \\
&\quad + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(n^1 + n^Z)(n^1 + n^Z)}{|r - r'|} \\
&\quad + \int dr n^1 \epsilon_{xc}(n^1), \tag{113}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{E}^1 &= \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{\phi}_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle \\
&\quad + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\tilde{n}^1 + \hat{n})(\tilde{n}^1 + \hat{n})}{|r - r'|} + \int dr \tilde{n}^1 \bar{v} \\
&\quad + \int dr \tilde{n}^1 \epsilon_{xc}(\tilde{n}^1). \tag{114}
\end{aligned}$$

Dieser Ausdruck für die Gesamtenergie ist exakt abgesehen von der Frozen Core Näherung, falls genügend Partialwellen und ebene Wellen berücksichtigt wurden, konvergiert aber sehr schnell zum richtigen Resultat.

6.7 Näherungen

Die PAW Methode basiert zur Zeit noch auf der Frozen Core Näherung. Abgesehen davon müssen zwei Näherungen eingeführt werden.

- Die Anzahl der Ebenen Wellen muß begrenzt werden. Hierbei berücksichtigt man alle ebene Wellen mit einer kinetischen Energie $0.5G^2 < E_{PW}$. Üblicherweise sind die Resultate mit E_{PW} sehr gut konvergiert.
- Die Anzahl der Partialwellen muß begrenzt werden. Üblicherweise verwendet man eine Partialwelle pro Drehimpuls, d.h. 4 AE Partialwellen für sp-gebundene Atome. Um d-Elektronen gut zu beschreiben benötigt man zwei Partialwellen pro Drehimpuls, d.h. 10 d-Partialwellen.

Beide Näherungen können kontrolliert werden indem man die Anzahl der berücksichtigten Term erhöht.

6.8 Hamilton Operator und Kräfte

Der Hamilton operator und die Kräfte werden durch Ableitungen der Gesamtenergie berechnet werden.

$$\begin{aligned}
\tilde{H} | \tilde{\Psi} \rangle &= \frac{dE}{d \langle \tilde{\Psi} |} \\
F &= -\frac{dE}{dR} \tag{115}
\end{aligned}$$

Die Algebra um diese Ausdrücke zu berechnen ist in der Originalliteratur zu finden.

7 Die Ab-Initio Molekulardynamik Methode

In der ab-initio MD Methode führt man nicht nur Elektronenstrukturberechnungen für fixe Atompositionen aus, sondern man erlaubt den Atomkernen, sich zu bewegen. Diese Kombination von Elektronenstruktur und Molekulardynamik ist besonders nützlich bei chemischen Reaktionen und Diffusionsproblemen, bei der Untersuchungen des Verhaltens von Molekülen bei endlichen Temperaturen, sowie beim Auffinden von Strukturen komplexer Moleküle mit niedriger Symmetrie.

Die wesentlichen Ideen, welche in diese Methode eingingen, sind

- Man fasst das Elektronenstrukturproblem als einfaches Minimierungsproblem auf;
- die Methode des Fiktiven Lagrangian, um dynamische Gleichungen für die Wellenfunktionen einzuführen;
- die Wellenfunktionen können wie in der Klassischen Molekulardynamik durch Zwangsbedingungen orthogonal gehalten werden
- Das adiabatische Entkoppeln von schnellen Wellenfunktionen und relativ langsamen Atomen, was dazu führt, daß die Wellenfunktionen den Ionen auf der Born-Oppenheimer Oberfläche – im elektronischen Grundzustand – folgen.

7.1 Fiktiver Lagrangian

Der erste Schritt zur Ab-initio Molekulardynamik Methode ist die Einführung eines Lagrangian, der anschliessend die Bewegungsgleichungen definiert.

$$L(R, \dot{R}, \Psi, \dot{\Psi}) = m_{\Psi} \langle \dot{\Psi}_n | \dot{\Psi}_n \rangle + \frac{1}{2} M_R \dot{R}^2 - E(R, \Psi) + \left(\langle \Psi_n | \Psi_m \rangle - \delta_{n,m} \right) \Lambda_{n,m} \quad (116)$$

Der Lagrangian enthält zunächst eine kinetische Energie der Wellenfunktionen, die kinetische Energie der Atomkerne, die potentielle Energie in Form der Kohn-Sham Gesamtenergie und die Zwangsbedingungen, welche mit Hilfe der Lagrange Parameter sicherstellen, daß die Wellenfunktionen immer normiert und orthogonal zueinander bleiben. Es ist zu beachten, daß dieser Lagrangian nicht auf die zeitabhängige Schrödingergleichung führt, sondern im Idealfall eine Dynamik erzeugt, bei dem die Elektronen immer im Grundzustand bleiben. Setzen wir die Masse der Wellenfunktionen m_{Ψ} zu null, dann verschwindet die fiktive kinetische Energie der Wellenfunktionen, welche keine direkte physikalische Bedeutung besitzen.

Die aus dem Lagrangian abgeleiteten Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} m_{\Psi} \ddot{\Psi}_n &= -H |\Psi_n\rangle - \sum_m |\Psi_m\rangle \Lambda_{m,n} \\ M \ddot{R} &= -F_R = -\nabla_R E \end{aligned} \quad (117)$$

sind klassische Bewegungsgleichungen für die sowohl die Atomkerne als auch die quantenmechanischen Wellenfunktionen der Elektronen. Diese erlaubt es, die Techniken der klassischen Molekulardynamik auf ein quantenmechanisches Problem zu übertragen.

7.2 Ein einfaches Modellsystem

Um die Wirkungsweise der Ab-initio MD Methode zu veranschaulichen, verwende ich gerne ein stark vereinfachtes Modellsystem, welches aber die Eigenheiten der Ab-initio MD sehr schön veranschaulicht.

Das Modellsystem besteht aus einem Kern und einem Elektron, welches jetzt durch ein klassisches Teilchen dargestellt wird. Auf den Kern wirken externe zeitabhängige Kräfte $F(t)$. Das Elektron ist durch eine harmonische Feder an den Kern gebunden.

$$\begin{aligned} M\ddot{R} &= F(t) - c(R - r) \\ m\ddot{r} &= -c(r - R) \end{aligned} \quad (118)$$

Dieses Modell kann man analytisch lösen. Zunächst vereinfacht sich das System indem man auf die Relativkoordinate $x = r - R$ und die Schwerpunktskoordinate $X = \frac{MR+mr}{M+m} = R + \frac{m}{m+M}x$ transformiert.

$$\begin{aligned} (M + m)\ddot{X} &= F(t) \\ m\ddot{x} &= -\frac{m}{M}F(t) - \left(1 + \frac{m}{M}\right)cx \end{aligned} \quad (119)$$

Daraus lassen sich wesentliche Schlüsse für die Ab-initio MD ableiten:

- Der Atomkern, richtiger die Schwerpunktskoordinate von Kern und Elektron $X = R + \frac{m}{m+M}x$, verhält sich wie ein Teilchen mit einer etwas schwereren Masse, entsprechend der Summe von Kern und Elektronenmasse. Diesen Effekt kann man ausgleichen, indem man die Masse der Atomkerne wie im nächsten Abschnitt beschrieben, renormalisiert.
- Die Position des Atomkerns ist zusätzlich leicht durch die Auslenkung des Elektrons moduliert. Dies ist der Unterschied zwischen Kernkoordinate und Schwerpunktskoordinate und kann durch Verringern von m/M kontrolliert werden.
- Das Elektron bewegt sich im wesentlichen mit dem Kern mit
- Das Elektron wird durch die Kraft $m/MF(t)$ vom Grundzustand ausgelenkt. Die Auslenkung ist etwa proportional zu $F/(M\omega_0^2)$, mit $\omega = \sqrt{\left(1 + \frac{m}{M}\right)\frac{c}{m}}$, was bedeutet, daß sie durch eine hohe Eigenschwingung der Elektronen beliebig klein gemacht werden kann.
- Das Elektron hat die Möglichkeit einer entkoppelten freien Schwingung. Diese ist gefährlich für Ab-initio Molekulardynamiksimulationen, weil sie beliebig anwachsen kann und entspricht Abweichungen von der Born-Oppenheimer Oberfläche.

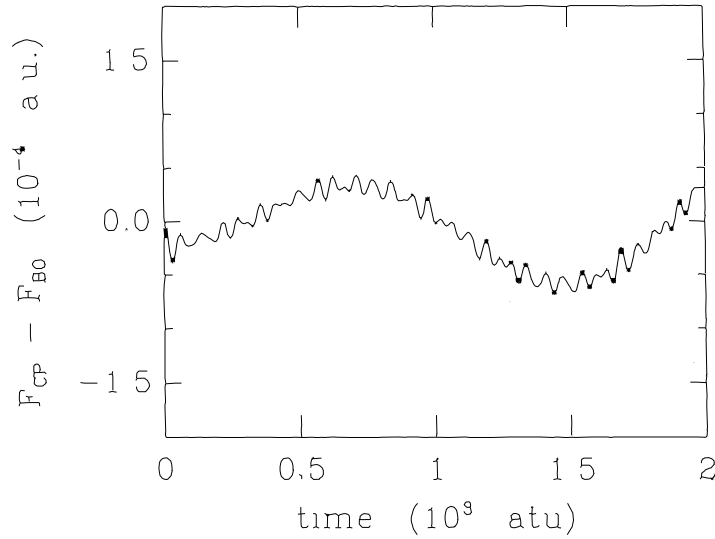


Abbildung 12: Fluktuationen der Kraft in einer Ab-initio MD simulation, die durch die Elektronen verursacht wird.

- Die Kraft $m/MF(t)$ hat die Möglichkeit diese freie Schwingung anzuregen. Daher ist es wichtig besonders hochfrequente oder abrupte Kräfte, welche stark an die Elektronenbewegung koppeln würden, zu vermeiden.

7.2.1 Numerisches Rauschen

Normalerweise haben Kräfte auf die Atomkerne sehr niedrige Frequenzen. Es gibt jedoch eine sehr hochfrequente Kraft, welche speziell berücksichtigt werden muß. Damit meine ich die Kraft, die durch numerisches Rauschen verursacht wird. Das Rauschen kann alleine durch die endliche Genauigkeit der Computer erzeugt werden. Typischerweise hat es daher eine Frequenz $\omega = \frac{2\pi}{\Delta}$, welche direkt mit dem Zeitschritt verknüpft ist. Diese Frequenz liegt noch oberhalb der Elektronenfrequenzen. Damit das Rauschen nicht an die freie Schwingung des Elektrons koppeln kann, muß der Zeitschritt ausreichend klein sein, nämlich $\Delta \ll 2\pi/\omega_0$. Für ein Programm, das auf ebenen Wellen basiert, kann man die höchste Frequenz abschätzen. Ebene Wellen mit sehr hoher kinetische Energie sind sozusagen so schnell, daß sie nur noch das mittlere Potential erfahren. Deshalb kann man den Hamiltonoperator durch $G^2/2 + v_{av}$ ersetzen. Die Frequenz dieser ebenen Wellen ist also etwa $\omega_0 = \sqrt{\frac{G^2/2 + v_{av}}{m_\Psi}}$ und die höchste Frequenz die auftreten kann ist $\omega_{max} = \sqrt{\frac{E_{PW} + v_{av}}{m_\Psi}}$. Daraus erhalten wir Beschränkung für den Zeitschritt. $\Delta \ll \sqrt{\frac{4\pi^2 m_\Psi}{E_{PW} + v_{av}}}$. Nehmen wir zum Beispiel $E_{PW} + v_{av} = 30 Ry = 15 a.u.$, $m_\Psi = 1000 a.u.$, dann erhalten wir die Bedin-

gung $\Delta \ll 50 a.u.$. Üblicherweise verwendet man $\Delta = 10 a.u.$.

Man sieht daran auch, daß ein niederfrequentes Rauschen verheerende Folgen haben kann, weil es die freie Schwingung der Elektronen anregen kann. Deshalb versucht man soweit als möglich innere Selbstkonsistenzschleifen zu vermeiden, die Information der vorangehenden Zeitschritte verwenden. Dies war ein Grund, warum ich in der PAW Methode die Partialwellen nicht wie in der LAPW Methode nachoptimiere, sondern einfach aus dem Atom importiere. Um dennoch die Genauigkeit zu erhalten, waren weitere Änderungen im Formlasmus notwendig.

7.2.2 Massenkorrektur

Anhand des Modellsystems haben wir die wesentlichen Eigenschaften der Bewegungsgleichungen gesehen. Man kann diese Erfahrungen nutzen, um die Schwachpunkte der Methode zu entschärfen. Dazu betrachten wir nun ein etwas realistischeres Modell, das isolierte Atome betrachtet, welche sich in einem externen Potential $V(R)$ bewegen, welches nur auf die Atomkerne wirkt. Sind die Atome isoliert und im Grundzustand, dann ändern sich die Wellenfunktionen nicht, außer einer einfachen Verschiebung zusammen mit den Atomkernen. Wir können das wie folgt ausdrücken:

$$\Psi(r, t) = \Psi(r - R(t), 0) \quad (120)$$

Nun können wir diesen Ansatz in den Lagrangian einsetzen und die resultierenden Bewegungsgleichungen für die Atomkerne hinschreiben.

$$\begin{aligned} L(R, \dot{R}, \Psi, \dot{\Psi}) &= m_{\Psi} \langle \dot{\Psi}_n | \dot{\Psi}_n \rangle + \frac{1}{2} M_R \dot{R}^2 - E(R, \Psi) + \left(\langle \Psi_n | \Psi_m \rangle - \delta_{n,m} \right) \Lambda_{n,m} \\ &= m_{\Psi} \langle \nabla_i \Psi_n | \nabla_j \Psi_n \rangle \dot{R}_i \dot{R}_j + \frac{1}{2} M_R \dot{R}^2 - V(R) \end{aligned} \quad (121)$$

Ich habe hier der Einfachheit halber die Energie der isolierten Atome ohne externes Potential weggelassen, weil dieser Term unter unseren Annahmen konstant ist.

Wir sehen also, daß die Wellenfunktionen eine Art zusätzlichen Massentensor

$$\delta M_{i,j} = 2m_{\Psi} \langle \nabla_i \Psi_n | \nabla_j \Psi_n \rangle \quad (122)$$

beitragen, welcher zur effektiven Masse der Atome beiträgt. Dieser lässt sich in die Form

$$\delta M_{i,j} = \frac{4m_{\Psi}}{3} \langle \Psi_n | \frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_n \rangle \delta_{i,j} \quad (123)$$

bringen. Wir sehen, daß dieser Ausdruck proportional zur kinetischen Energie der atomaren Wellenfunktionen ist. (In der PAW Methode ist es die kinetische Energie der Pseudowellenfunktionen.) Der Term läßt sich für ein isoliertes Atom einfach berechnen und dann von der Kernmasse abziehen, damit die effektive Masse von Kern und Wellenfunktionen der korrekten Kernmasse entspricht.

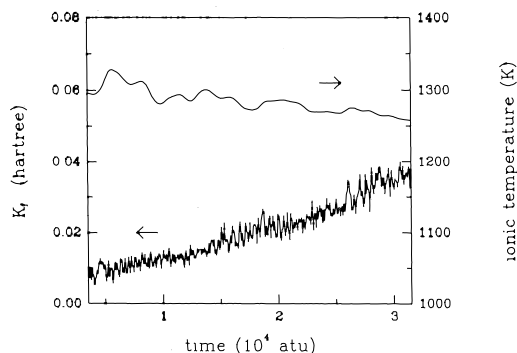


Abbildung 13: Drift in Car-Parrinello. Pastore et al.

7.3 Adiabaticität

In Ab-initio MD Simulationen wird ständig Wärme von Atomkernen auf die Elektronen übertragen. Der Grund dafür ist daß die Atomkerne sehr heiß, die Elektronen aber sehr kalt (d.h. im Grundzustand) sein sollten.

Der Wärmeübertrag von den Elektronen auf die Atomkerne ist groß wenn ihre Frequenzen überlappen. Für Moleküle und Nichtleiter ist diese Trennung sehr gut.

Selbst wenn die Aufwärmung der Elektronen sehr langsam geschieht, kann dies bei sehr langen Simulationen ein Problem darstellen. Das Problem wurde früher so behoben, indem man die Simulation regelmässig unterbrochen hat, um die Elektronen wieder in den Grundzustand zu bringen.

Ich habe daher eine neue Methode eingeführt, welche sicherstellt, daß die Elektronen beliebig lange im Grundzustand bleiben. Die Idee ist sehr einfach: Man führt einen Nose Thermostat ein, welcher die Wellenfunktionen kühlt. Man kann sich die Temperatur ausrechnen, welche die Wellenfunktionen haben müssen, um den Elektronen auf der Born Oppenheimer Oberfläche folgen zu können. Es zeigt sich, daß eine niedrigere Temperatur dazu führt, daß die Reibung die Elektronen bremst, was weiter auf die Atomkerne wirkt und diese abbremst. Eine höhere Temperatur der Wellenfunktionen hat zur Folge, daß die Elektronen von der Born-Oppenheimer Oberfläche abweichen, und sind daher unerwünscht.

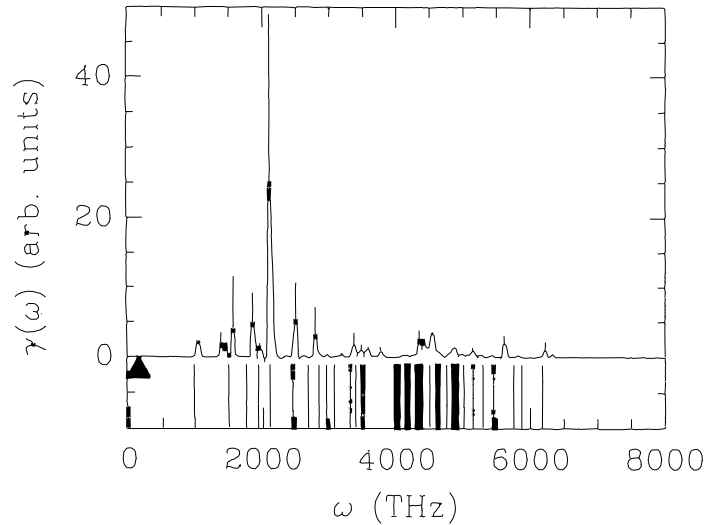


Abbildung 14: Frequency spectrum of the wave functions as compared with those of the atoms. Atomic frequencies lie left the arrow, well separated from those of the wave functions.

8 Appendix I: Das Wirkungsprinzip

Das Wirkungsprinzip ist die Grundlage für die theoretische Formulierung von sehr vielen (fast allen) physikalischen Prozessen, von der klassischen Mechanik bis hin zur Elementarteilchenphysik. In dieser Vorlesung tritt sie auf bei der Formulierung dynamischer Prozesse, wie die Atomare Bewegung oder die Dynamik der Wellenfunktionen in der Ab-initio Molekulardynamik.

Das Wirkungsprinzip, sozusagen das Prinzip der grössten Faulheit, beruht auf einer Lagrange-Funktion, welche typischerweise die Differenz von kinetischer und potentieller Energie ist. Diese muß zunächst bekannt sein. Das Wirkungsprinzip besagt nun, daß von allen möglichen Trajektorien $x(t)$ welche bei x_1 beginnen und bei x_2 enden, diejenige realisiert wird, welche die kleinste Wirkung

$$W[x(t)] = \int_0^t dt L(x(t), \dot{x}(t)) \quad (124)$$

aufweist.

$$\begin{aligned} \frac{dW[x(t) + \lambda \delta x(t)]}{d\lambda} &= \int_0^t dt \left[\frac{dL(x(t), \dot{x}(t))}{dx(t)} \delta x(t) + \frac{dL(x(t), \dot{x}(t))}{d\dot{x}(t)} \delta \dot{x}(t) \right] \\ &= \int_0^t dt \left[\frac{dL(x(t), \dot{x}(t))}{dx(t)} - \frac{d}{dt} \left(\frac{dL(x(t), \dot{x}(t))}{d\dot{x}(t)} \right) \right] \delta x(t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int_0^t dt \left[\frac{dL(x(t), \dot{x}(t))}{dx(t)} - \frac{d}{dt} \left(\frac{dL(x(t), \dot{x}(t))}{d\dot{x}(t)} \right) \right] \delta x(t) \\
&+ \delta x(t) - \delta x(0)
\end{aligned} \tag{125}$$

Wenn also die erste Variation der Wirkung bezüglich einer beliebigen Änderung des Pfades verschwinden soll, dann müssen die sogenannten Euler-Lagrange Gleichungen erfüllt sein.

$$\frac{dL(x(t), \dot{x}(t))}{dx(t)} = \frac{d}{dt} \frac{dL(x(t), \dot{x}(t))}{d\dot{x}(t)} \tag{126}$$

Nehmen wir ein altbekanntes Beispiel mit

$$E = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + V(x) \tag{127}$$

dann ist die Lagrange Funktion

$$L(x, \dot{x}) = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - V(x) \tag{128}$$

und die Euler Lagrange Gleichungen

$$m \ddot{x} = -\nabla V(x) \tag{129}$$

was gerade die Newton'schen Bewegungsgleichungen ergibt.

9 Appendix I: Bra's und Ket's

Die Schreibweise von Dirac is besonders nützlich für quantenmechanische Rechnungen, weil Sie kompakt und Unabhängig von der Darstellung (Realraumdarstellung oder Ebenenwellen darstellung, etc.) ist.

Grösse	Dirac Schreibweise	Ortsdarstellung
Wellenfunktion	$ \psi\rangle$	ψ
Konjugierte Wellenkton	$\langle\psi $	ψ^*
Überlappmatrizelement	$\langle\phi \psi\rangle$	$\int dr \phi^*(r)\psi(r)$
Matrizelement von A	$\langle\phi A \psi\rangle$	$\int dr \int dr' \phi^*(r)A(r,r')\psi(r')$
Wellenfunktion bei r komplex konjugierte	$\langle r \psi\rangle$	$\psi(r)$
Wellenfunktion bei r	$\langle\psi r\rangle$	$\psi^*(r)$
Ebenen-Wellen Koeffizient	$\langle G \psi\rangle$	$\psi(G)$
Ebene Welle bei r	$\langle r G\rangle$	e^{iGr}

10 Appendix I: Atomare Einheiten

Atomare Hartree Einheiten sind definiert durch $e = a_0 = \hbar = 1$. Umrechnungen zwischen Einheiten sind leicht durchzuführen, indem man sich auf ein Einheitensystem einigt, und alle Einheiten als Zahlen auffasst. Ein Meter in a.u. ist in atomaren Einheiten einfach 1*meter, wobei für Meter ein bestimmter Wert steht, den man aus der folgenden Tabelle ablesen kann.

Grösse	Symbol	Wert in a.u.
Wirkungsquant	\hbar	1.0
Elektronenladung	e	1.0
Bohr radius	a_0	1.0
Hartree	H	1.0
Atomare Zeiteinheit	τ_0	1.0
Elektronenmasse	m_e	1.0
Lichtgeschwindigkeit	c	137.0359894314
Angstrom	Å	1.8897259926
Pikosekunde	ps	$4.13413733582540 \times 10^4$
Atomare Masseneinheit	u	1822.8885046287
Elektronenvolt	eV	$3.674930867 \times 10^{-2}$
Rydberg	Ry	0.5
Kilojoule pro mol	kJ/mol	$3.808798349 \times 10^{-4}$
Kilokalorie pro mol	kcal/mol	$1.593601229 \times 10^{-3}$
Debye	D	.3934399699
Mol	mol	6.0221367×10^{23}
Boltzmannkonstante	k_B	$3.166678911 \times 10^{-6}$
Coulomb	C	$6.241506344 \times 10^{18}$
Meter	m	$1.889725993 \times 10^{10}$
Sekunde	s	$4.13413733582540 \times 10^{16}$
Kilogramm	kg	$1.097768376 \times 10^{30}$
	ϵ_0	$7.95774715 \times 10^{-2}$
	μ_0	6.691714×10^{-4}

Die Boltzmannkonstante ist hier die Energie $k_B T$ – ausgedrückt in Hartree – für eine Temperatur von einem Kelvin.

11 Appendix III. Paarkorrelationsfunktion eines freien Elektronengases in der Hartree Fock Näherung

Wir werden die Wahrscheinlichkeit berechnen, mit der wir ein Elektron am Ort r_1 und gleichzeitig ein weiteres am Ort r_2 antreffen. In der Hartree Fock Näherung kann man dies Grösse mit Hilfe orthonormaler Orbitale durch

$$n(r_1, r_2) = \sum_{i,j} \chi_i^*(r_1) \chi_j^*(r_2) \chi_j(r_2) \chi_i(r_1) - \delta_{s,s'} \chi_i^*(r_1) \chi_j^*(r_2) \chi_j(r_1) \chi_i(r_2) \quad (130)$$

ausdrücken. Der erste Term ist gerade das produkt der Ladungsdichten and den beiden Orten. Dieses Resultat würde man erwarten wenn die Elektronen vollkommen unkorreliert wären.

$$\begin{aligned} n(r_1, r_2) &= \left[\sum_i \chi_i^*(r_1) \chi_i(r_1) \right] \left[\sum_j \chi_j^*(r_2) \chi_j(r_2) \right] \\ &- \sum_{i,j} \delta_{s,s'} \chi_i^*(r_1) \chi_j^*(r_2) \chi_j(r_1) \chi_i(r_2) \\ &= n(r_1) n(r_2) - \sum_{i,j} \delta_{s,s'} \chi_i^*(r_1) \chi_j^*(r_2) \chi_j(r_1) \chi_i(r_2) \end{aligned} \quad (131)$$

Als Orbitale nehmen wir nun die Eigenzustände des freien Elektronengases

$$\chi_i(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ikr} |s\rangle \quad (132)$$

und erhalten damit

$$\begin{aligned} n(r_1, r_2) - n(r_1) n(r_2) &= - \sum_{i,j} \delta_{s,s'} \frac{1}{V^2} \exp(i(k_i r_2 + k_j r_1 - k_j r_2 - k_i r_1)) \\ &= - \sum_{i,j} \delta_{s,s'} \frac{1}{V^2} \exp(i(k_i - k_j)(r_2 - r_1)) \end{aligned} \quad (133)$$

Jetzt können wir die Integration über die Zustände als k-Raum Integration umwandeln, wobei $d^3k = \frac{(2\pi)^3}{V}$. Das Integrationsvolumen ist die Fermikugel mit dem Radius k_F . Dieser Fermi Vektor k_F ist durch die Ladungsdichte bestimmt. Der Einfachheit halber nehmen wir im folgenden an, daß beide Spinrichtungen identisch sind.

$$n(r_1, r_2) - n(r_1) n(r_2) = -2 \frac{1}{(2\pi)^6} \int_{k < k_F} d^3k \int_{k' < k_F} d^3k' \exp(i(k' - k)(r_2 - r_1)) \quad (134)$$

Dies Integrale faktorisieren in zwei Teile, wovon der eine gerade konjugiert komplex zum anderen ist

$$n(r_1, r_2) - n(r_1) n(r_2) = -2 \frac{1}{(2\pi)^6} \left[\int_{k < k_F} d^3k \exp(ik(r_2 - r_1)) \right]^2 \quad (135)$$

Jetzt verwenden wir ein äußerst nützliches Theorem, das es erlaubt eine ebene Welle in Kugelfunktionen zu zerlegen.

$$e^{ikr} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^{\ell} j_{\ell}(|k|r) Y_{\ell,m}(r) Y_{\ell,m}^*(k) \quad (136)$$

Die Funktionen $j_{\ell}(x)$ sind sogenannte Besselfunktionen. $j_0(x)$ ist $\sin(x)/x$.

Da das Integral aller Kugelfunktionen mit $\ell \neq 0$ verschwindet, vereinfacht sich das Integral zu

$$n(r_1, r_2) - n(r_1)n(r_2) = -2 \frac{1}{(2\pi)^6} \left[\int_{k < k_F} d^3k \frac{\sin(|k|r)}{|k|r} \right]^2 \quad (137)$$

Es wurde verwendet, daß $Y_0(r) = 1/\sqrt{4\pi}$ eine Konstante ist. Nun transformieren wir auf ein radiales Integral

$$n(r_1, r_2) - n(r_1)n(r_2) = -2 \frac{1}{(2\pi)^6} \left[4\pi \int_0^{k_F} dk |k|^2 \frac{\sin(|k|r)}{|k|r} \right]^2, \quad (138)$$

führen eine Koordinatentransformation $x = |k|r$ durch

$$n(r_1, r_2) - n(r_1)n(r_2) = -2 \frac{1}{(2\pi)^6} \left[4\pi |r|^{-3} \int_0^{k_F r} dx x^2 \frac{\sin(x)}{x} \right]^2, \quad (139)$$

und integrieren, wobei wir die Beziehung $d(x \cos(x) - \sin(x))/dx = x \sin(x)$ verwenden.

$$n(r_1, r_2) - n(r_1)n(r_2) = -2 \frac{1}{(2\pi)^6} (4\pi)^2 \left[|r|^{-3} (k_F r) \cos(k_F r) - \sin(k_F r) \right]^2, \quad (140)$$

Es bleibt uns nur noch, den Fermivektor k_F mit der Elektronendichte zu verknüpfen. Die Ladungsdichte ist die Dichte der Zustände

$$2 \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3 = n(r), \quad (141)$$

woraus k_F in Abhängigkeit der Dichte erhalten werden kann.

Damit erhalten wir einen einfacheren Ausdruck

$$n(r_1, r_2) - n(r_1)n(r_2) = -\frac{n^2}{2} \left[3 \frac{k_F r \cos(k_F r) - \sin(k_F r)}{k_F r} \right]^2, \quad (142)$$

bei dem der Ausdruck in Klammern am Ursprung den Wert 1 hat.

Die Korrelationsfunktion besagt, um welchen Betrag die Dichte um ein Elektron sich von der Gesamtladungsdichte aufgrund der Korrelation ändert.

$$C(r_1, r_2) = \frac{n(r_1, r_2)}{n} - n = -\frac{n}{2} \left[3 \frac{k_F r \cos(k_F r) - \sin(k_F r)}{k_F r} \right]^2, \quad (143)$$

Der Übersichtlichkeit halber führen wir eine neue Grösse $r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}}$ ein, die dem Radius einer Kugel entspricht, welche gerade ein Elektron eines Spins enthält. Dies hat den Vorteil, daß $r_s * k_F = 2\pi(\frac{3}{4\pi})^{2/3}$ eine konstante ist.

Man kann jetzt die Austauschenergie pro Elektron erhalten, indem man das elektrostatische Potential des Austauschlochs am Ort des festgehaltenen Elektrons bestimmt. Die gesamte elektrostatische Energie hat die Form

$$E = \frac{1}{2} \int d_r \int d_r' \frac{n(r, r')}{|r - r'|} \quad (144)$$

wovon der unkorrelierte Anteil der Zweiteilchendichte den Hartreeterm ergibt und der Zweite Teil den Austauschenergie.

$$\epsilon_{xc}(n(r)) = \frac{1}{2} \int d_r' \frac{C(r, r')}{|r - r'|} \quad (145)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{xc}(n) &= \int d^3 r_2 \frac{1}{2|r_1 - r_2|} \left[\frac{n(r_1, r_2)}{n} - n \right] \\ &= -\frac{n}{2} 4\pi \int d|r| r^2 \frac{1}{2|r|} \left[3 \frac{k_F |r| \cos(k_F |r|) - \sin(k_F |r|)}{k_F |r|} \right]^2, \end{aligned} \quad (146)$$

Wir verwenden die Formel

$$\int_0^\infty dx \frac{(\sin x - x \cos(x))^2}{x^5} = \frac{1}{4} \quad (147)$$

und erhalten damit

$$\epsilon_{xc}(n) = -n k_f^{-2} \frac{9\pi}{4} = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3n}{\pi}} \quad (148)$$

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Klassische Molekulardynamik	2
2.1	Die iterative Lösung der Bewegungsgleichungen	2
2.2	Kraftfelder	4
2.2.1	Kraftfelder für Edelgase	4
2.2.2	Kraftfelder für kovalente Moleküle	6
2.2.3	Polarisationswechselwirkung	8
2.2.4	Weiterführende Literatur	8
3	Numerische Überlegungen für MD Simulationen	9
3.1	Minimierungsstrategien	9
3.1.1	Steepest descent	9
3.1.2	Conjugate Gradient	10
3.1.3	Reibungsdynamik	10
3.2	Zwangsbedingungen	11
3.3	Thermostate	12
3.3.1	Ensembles	12
3.3.2	Der Nose-Hoover Thermostat	13
3.4	Korrelationsfunktionen	14
3.4.1	Paarverteilungsfunktion	14
3.4.2	Velocity correlation function	15
4	Dichtefunktionaltheorie	19
4.1	Quantenmechanische Beschreibung von Elektronen und Kernen .	19
4.2	Born Oppenheimer Näherung	19
4.3	Klassische Näherung für die Atomkerne	20
4.4	Die elektronische Vielteilchen-Wellenfunktion und Slater Determinanten	20
4.5	Dichtefunktionaltheorie	22
4.6	Das Austauschloch	24
4.7	Die Bedeutung der Einteilchenzustände in der Dichtefunktionaltheorie	27
4.8	Eingefrorene Rumpfelektronen	27
5	Nützliche Konzepte zum Verstehen von Elektronenstruktur	27
5.1	Das Harris Funktional	27
5.2	Aufschlüsselung der Beiträge zur chemischen Bindung	28
5.3	Ionische Bindung	28
5.4	Der kovalente Beitrag zur Bindung	30
5.4.1	Tight-binding Orbitale	31
5.4.2	Hybridorbitale	31
5.4.3	Bindungsorbitale	32

5.5	Mulliken's Populationsanalyse, COOP's (Crystal orbital overlap populations) and COHP's(Crystal orbital hamilton populations)	33
6	Elektronenstrukturmethoden	36
6.1	Gaußians und Slaterfunktionen	36
6.1.1	Slater type orbitals (STOs)	36
6.1.2	Gaußfunktionen	37
6.2	Die Linearen Methoden	37
6.2.1	Die Atomkugeln	38
6.2.2	Die Umhüllungsfunktion	39
6.3	Die Pseudopotentialmethode	40
6.4	Die "Projector Augmented Wave" Methode	41
6.5	Operatoren	43
6.6	Die Gesamtenergie	44
6.7	Näherungen	45
6.8	Hamilton Operator und Kräfte	45
7	Die Ab-Initio Molekulardynamik Methode	46
7.1	Fiktiver Lagrangian	46
7.2	Ein einfaches Modellsystem	47
7.2.1	Numerisches Rauschen	48
7.2.2	Massenkorrektur	49
7.3	Adiabatizität	50
8	Appendix I: Das Wirkungsprinzip	51
9	Appendix I: Bra's und Ket's	53
10	Appendix I: Atomare Einheiten	54
11	Appendix III. Paarkorrelationsfunktion eines freien Elektrogases in der Hartree Fock Näherung	55