Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Institut für Angewandte Mathematik

Zum Hartree-Fock-Verfahren und seiner numerischen Umsetzung

Diplomarbeit

Thomas Kelterbach

Referent: Prof. Dr. Michael Griebel
Bonn im März 1999

Einleitung

"Die Molekülphysik und die Quantenchemie verbinden unser Wissen über Aufbau und Struktur der Atome mit unserem Bestreben, die belebte und unbelebte Welt zu verstehen."[1] Als Molekül bezeichnet man die Verbindung von mehreren Atomen zu einem neuen hieraus entstehenden Teilchen. Andererseits läßt sich ein Molekül auch als die kleinste Einheit einer chemischen Verbindung definieren, die noch deren Eigenschaften aufweist. Die Molekülphysik beschäftigt sich mit der Struktur, den Bindungsverhältnissen und den physikalischen Eigenschaften von Molekülen. Hieraus sollen Kenntnisse über die Bedeutung der Molekülphysik hinsichtlich Funktion, Reaktion und Wirkung für Physik, Chemie und Biologie gewonnen werden. Die Quantenchemie versucht nun die benötigten Mittel zur Verfügung zu stellen, mit denen die Elektronenverteilung in Molekülen, ihre Bindungsverhältnisse und ihre Anregungszustände berechnet werden können. Die zugrundeliegenden mathematischen Modelle entstammen für viele relevante Fälle der Quantenphysik. Die Untersuchung solcher Modelle, ihre Lösung und die Darstellung der Ergebnisse gehört zu den Aufgaben des Wissenschaftlichen Rechnens. Der Berechnung von Atomen und Molekülen mit Methoden der Quantenchemie sind Komplexitätsprobleme immanent. Dies führt zur Notwendigkeit des Einsatzes von Höchstleistungsrechnern und effizienten Algorithmen.

Diese Arbeit beschäftigt sich im Wesentlichen mit dem grundlegenden numerischen Verfahren der Quantenchemie, dem Hartree-Fock-Verfahren. Die Hartree-Fock-Methode stellt eine Approximation an die elektronische Schrödingergleichung dar, wobei die Gesamtwellenfunktion des Sytems als antisymmetrisiertes Produkt der Einelektronenwellenfunktionen (Orbitale) angesetzt und die Variationsformulierung für die Energie des Systems benutzt wird. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, dieses Verfahren mit den Methoden des Wissenschaftlichen Rechnens zu behandeln. Dazu gehören Modellbildung, Numerik, Programmieren und Visualisieren. Die Arbeit gliedert sich in drei Teile: 'Grundlagen', 'Numerische Verfahren der Quantenchemie' und 'Numerische Simulation'. Zu Beginn eines jeden Teiles wird ein Überblick über die wichtigsten Punkte des jeweiligen Inhaltes gegeben.

Der Teil 'Grundlagen' beginnt mit einer Einführung in das Wissenschaftliche Rechnen. Die hierfür typische Vorgehensweise wird in allgemeiner Form kurz beschrieben. Daraus ergeben sich Schritte, die sich auch im Aufbau der Arbeit wiederfinden. Einen Einschub bildet das Kapitel 'Skalenaspekte' , in dem als Anwendung von Methoden des Wissenschaftlichen Rechnens die Entdimensionalisierung der Schrödingergleichung durchgeführt wird, die sich im Kapitel 'Quantenphysik' als nützlich

[1] [HW98] p.6

erweist. Im Kapitel 'Mathematische Praeliminarien' werden einige benötigte mathematische Begriffe und Sätze eingeführt. Da Wissenschaftliches Rechnen interdisziplinären Charakter hat, sind die beiden nächsten Kapitel den fachlichen Grundlagen gewidmet. Im Kapitel 'Quantenphysik' wird auf die erforderlichen quantenmechanischen Grundlagen eingegangen und danach werden einige relevante Aspekte der Quantenchemie dargestellt.
Im zweiten Teil geht es um Numerische Verfahren der Quantenchemie. Im Zentrum steht hierbei das grundlegende Hartree-Fock-Verfahren. Eingeleitet wird dieser Teil jedoch durch die Betrachtung der Modellbildung für die Gesamtwellenfunktion. Da der Modellbildung im Rahmen des Wissenschaftlichen Rechnens besondere Bedeutung zukommt, werden häufiger an geeigneten Stellen bestimmte Aspekte der Modellbildung angesprochen werden. Nach dem Hartree-Fock-Verfahren wird auf zwei bedeutende - aus diesem fortentwickelte - Methoden, die Konfigurationswechselwirkungsmethode und das Dichtefunktionalverfahren, eingegangen. Anschließend werden Eigenschaften einiger wichtiger Verfahren verglichen. Abgeschlossen wird der theoretische Teil durch eine kurze Diskussion offener Fragen zum Problem der Elektronenkorrelation.
Im dritten Teil 'Numerische Simulation' werden zuerst Basisfunktionen und Basissätze vorgestellt. In den beiden folgenden Kapiteln wird auf das numerische Verfahren zur Integration und der Lösung des auftretenden allgemeinen Eigenwertproblems eingegangen. Das nächste Kapitel enthält die Darstellung der Implementierung des Verfahrens. Die berechneten Moleküle und die Resultate der Berechnungen werden im Kapitel 'Durchgeführte Rechnungen' beschrieben. Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Parallelisierung. Anschließend wird die Validierung dargestellt, die den Bezug von berechneten Daten zur Realität herstellt. Die graphische Darstellung der berechneten Moleküle erfolgt im Kapitel 'Visualisierung'.
In den Schlußbemerkungen wird abschließend ein Fazit gezogen. Dabei werden zuerst in einer Zusammenfassung die wichtigsten Aspekte dieser Arbeit gebündelt dargestellt. Darüberhinaus wird eine Wertung und Einordnung vorgenommen. In einem Ausblick werden dann die Perspektiven einer möglichen weiteren wissenschaftlichen Auseinandersetzung mit den behandelten Themen aufgezeigt.

Inhaltsverzeichnis

Teil I

Grundlagen

Zu Anfang werden die zentralen Begriffe des **Wissenschaftlichen Rechnens** erläutert. **Atomare Einheiten** werden kurz als ein Skalenaspekt der Quantenmechanik betrachtet. Wichtige mathematische Begriffe und Sätze werden dargelegt.
Über die axiomatische Darstellung der Quantenmechanik gelangt man zur **stationären Schrödingergleichung**. Diese beschreibt den Aufbau und die Struktur von **Atomen** und **Molekülen**. Die Untersuchung solcher Systeme beschränkt sich in dieser Arbeit auf **nichtrelativistische** und **spinunabhängige** Fälle.
Analytisch ist diese Gleichung nur für wasserstoffähnliche Atome zu lösen und auch dem numerischen Lösen sind Grenzen gesetzt. Um die **Komplexität** zu reduzieren sind Näherungen erforderlich. Grundlegend ist die **Born-Oppenheimer-Näherung** bei der durch einen Separationsansatz die Bewegung der schweren **Kerne** von der der leichteren - und damit schnelleren - **Elektronen** abgekoppelt wird. Dies führt auf die **elektronische Schrödingergleichung**:

$$\hat{\boldsymbol{H}}\,\Psi \;=\; E\,\Psi$$

Diese ist das **mathematische Modell** auf der die numerischen **ab-initio** Verfahren der Quantenchemie basieren. Die mit dieser Separation verbundene Frage der **Geometrieoptimierung** wird angerissen, aber in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.
Der **Energieerwartungswert** für den Grundzustand eines Moleküls wird durch eine **Variationsformulierung** dargestellt:

$$E_0 \;=\; \min_{\Psi} < \Psi|\hat{\boldsymbol{H}}|\Psi >$$

Dies ist der Ausgangspunkt für das Hartree-Fock-Verfahren.

Kapitel 1

Wissenschaftliches Rechnen

Ausgangssituation

Die Untersuchung von Phänomenen durch die Naturwissenschaften mittels Beobachtung und Experiment stößt häufig auf Schwierigkeiten unterschiedlicher Art und nicht selten an systembedingte Grenzen:

- ▷ hohe Kosten,
  z.B. Bau von Prototypen
- ▷ Gefährdung,
  z.B. durch mögliches Austreten von Schadstoffen
- ▷ Schäden,
  z.B. Ölpest, AKW-GAU

In diesen drei Fällen ist eine Untersuchung nach den klassischen Methoden zwar grundsätzlich möglich, jedoch nicht empfehlenswert.

- ▷ erhebliche Schwierigkeiten bei der technischen Durchführung,
  z.B. Meßprobleme durch technische Unzulänglichkeiten
  In diesem Fall ist die Durchführung in der herkömmlichen Weise nur eingeschränkt möglich.
- ▷ prinzipielle Unmöglichkeit,
  z.B. Geschwindigkeit, Dauer (Geologie); Größe, Entfernung (Astronomie)

Diese Probleme legen es nahe, die Untersuchung von Gegebenheiten und Vorgängen von der realen Welt auf Modelle zu verlagern.

Modell

Ein **Modell** ist eine materielle, sprachliche, visuelle, beim Wissenschaftlichen Rechnen mathematische Darstellung von Zusammenhängen, deren Analyse bzw. unmittelbares Verständnis häufig auf erhebliche Schwierigkeiten stößt. In Naturwissenschaft und Technik sind **mathematische Modelle** von zentraler Bedeutung. Ein

Modell soll in bestimmten Aspekten mit dem eigentlich zu untersuchenden Objekt übereinstimmen. Andere, weniger relevante, Eigenschaften können bzw. müssen dabei vernachlässigt werden. Dies erleichert die Untersuchung erheblich. Dabei ist das Erkennen des notwendigen Grades der Übereinstimmung i.a. kein triviales Problem. Mathematische Modelle stellen Idealisierungen dar und müssen, um handhabbar zu sein, in aller Regel erst vereinfacht, z.B. linearisiert, werden. Dabei muß darauf geachtet werden, daß bei den zu untersuchenden Eigenschaften immer noch ein hinreichend großes Maß an Übereinstimmung mit dem Original bestehen bleibt. Das Nachvollziehen von realen Vorgängen bzw. Gegebenheiten anhand eines Modells bezeichnet man als

Simulation.

Simulation ist als Nachahmung eines mathematische Modells auf einem Rechner zu verstehen. Um ein solches Modell in einem konkreten Fall anwenden zu können, muß es in einem Computerprogramm realisiert werden. In Abhängigkeit von Ausgangsdaten wird dann eine Lösung mit Methoden der numerischen Mathematik ermittelt. Dies ist eine **numerische Simulation.**

Wissenschaftliches Rechnen

"**Wissenschaftliches Rechnen** umfaßt alle Hilfsmittel, Fertigkeiten und Theorien, die man benötigt, um Probleme der Wissenschaft und Technik in Form mathematischer Modelle auf einem Rechner zu lösen."[1]
Die dabei eingesetzten Methoden, Techniken, Verfahren und Vorgehensweisen entstammen im Wesentlichen der angewandten Mathematik und der Informatik. Darüberhinaus ist die Kenntnis von Teilen des Anwendungsgebietes unerläßlich. Die zu untersuchenden Fachgebiete entstammmen hauptsächlich den Natur- und Ingenieurwissenschaften.[2] Somit hat das Wissenschaftliche Rechnen interdisziplinären Charakter. Es ist damit ein Wissenschaftszweig, der Modelle für wissenschaftliche und technische Probleme entwickelt und die zugehörigen Gleichungssysteme mit Hilfe von Computern löst.

Vorteile, Probleme, Grenzen

Das Vorgehen mittels numerischer Simulation hat offensichtlich den Vorteil, daß die o. g. Probleme Gefährdung, Schäden und prinzipielle Unmöglichkeit entfallen. Auch wenn sich die durch Kosten und eingeschränkte Realisierbarkeit gegebenen Probleme z.T. nur verlagern, sprechen jedoch in aller Regel immer noch Vorteile für die numerische Simulation.

Weiterhin ermöglicht die erleichterte Wiederholbarkeit die häufigere Variation von Parametern, wodurch die Qualität der Untersuchungsergebnisse deutlich verbessert werden kann. Außerdem ergeben sich in aller Regel mehr Ergebnisdaten gegenüber den traditionellen Verfahren.

[1] [GO96] p.12
[2] Anwendungen sind auch in den Bereichen Medizin, Wirtschafts- und Gesellschaftswissenschaften möglich, diese werden jedoch hier nicht gesondert betrachtet.

Obwohl einige grundlegende Schwierigkeiten von Forschung und Entwicklung durch Simulation überwunden werden können, so treten doch neue Probleme auf und man stößt wiederum auch schnell an Grenzen.
Ein zentrales Problem besteht darin, ein angemessenes math. Modell zu finden, das einerseits noch den gewünschten Grad an Übereinstimmung aufweist, andererseits aber noch mit vertretbarem Aufwand berechenbar ist. Hierbei setzen Rechenzeit und Speicherplatz, die letztlich auch wieder Kosten verursachen, Grenzen. Aus dem Wesen einer Simulation und den auftretenden limitierenden Faktoren resultiert eine Reihe von Aufgabenstellungen, die im Rahmen des Wissenschaftlichen Rechnens zu bearbeiten sind. Da math. Modelle in der Regel kontinuierlich vorliegen und nicht analytisch lösbar sind, sondern numerisch gelöst werden müssen, müssen sie **diskretisiert** werden. Weiterhin muß ein **Lösungsverfahren** für die math. Darstellung des Problems gefunden werden. Um auch umfangreichere Fragestellungen bearbeiten zu können, müssen Verfahren auch für die leistungsfähigsten Rechner, die zur Verfügung stehen, dies sind heute i.a. **Parallelrechner**, entwickelt werden. Wieweit der Zielkonflikt zwischen Grad der Übereinstimmung und dem Aufwand des numerischen Lösungsprozeßes durch die Modellierung erfolgreich gelöst wurde, muß durch eine Gültigkeitsprüfung, mittels Vergleich der berechneten und tatsächlicher Daten, ermittelt werden. Dies geschieht im Rahmen der **Validierung**. Oft fallen bei der Berechnung umfangreiche Ergebnisdaten an, die schwer zu verarbeiten bzw. zu interpretieren sind. Dann muß mittels **Datenreduktion** die Informationsfülle verdichtet werden. Um die Interpretation großer Datenmengen zu erleichtern, sollten diese **visualisiert** werden.

Vorgehensweise

Modellierung

Ziel der Modellbildung beim Wissenschaftlichen Rechnen ist es, Zusammenhänge der realen Welt in mathematische Modelle zu übersetzen und umgekehrt die Interpretation der berechneten Lösung des mathematischen Modells in Bezug auf das ursprüngliche Problem zu ermöglichen. Hierzu sind ggf. weitere Modelle, z.B. physikalische, erforderlich, die als Zwischenstufen dienen. Modellierung basiert auf Vereinfachung und Idealisierung. Dieser Abstraktionsprozeß ist schwierig und benötigt oft mehrere Durchgänge. Er wird bestimmt durch die Zielsetzung der Untersuchung sowie die Gegebenheiten des realen Objekts. Das gefundene Modell muß eine, im Hinblick auf die Fragestellung, reduzierte Darstellung des zu untersuchenden Objektes sein, wobei eine Hauptschwierigkeit darin besteht zu entscheiden, welche Elemente wichtig und welche weniger wichtig sind, bzw. völlig außer acht gelassen werden können. Das Maß an Übereinstimmung zwischen Modell und Original muß angemessen sein, wobei die Angemessenheit bestimmt wird durch die Zielsetzungen der Untersuchung. Dabei stehen beide Hauptaspekte, die Übereinstimmung zwischen Modell und Original einerseits und die Handhabbarkeit des Modells andererseits, in einem für das Wissenschaftliche Rechnen charakteristischen Spannungsverhältnis: “Demgemäß unterliegt die Aufstellung eines Modells einem ständigen Ausgleich zwischen der Einbindung aller Faktoren, die möglicherweise Einfluß auf die Gültigkeit des Modells nehmen, und der Notwendigkeit, das mathematische Modell hinreichend einfach zu gestalten,

damit es durch die verfügbaren Hilfsmittel lösbar wird."[3] Nicht nur dieser Aspekt spricht für das Minimalitätsprinzip möglichst einfacher Gestaltung, sondern es gibt auch Beispiele dafür, daß einfachere Modelle komplexeren überlegen sind.
Jedes Modell hat einen **Gültigkeitsbereich**, in dem das Original geeignet modelliert wird. Es ist zu beachten, daß dieser Bereich nicht überschritten wird.
Die Eigenschaften eines mathematischen Modells hängen oft substantiell mit Anfangs- und Rand- bzw. Nebenbedingungen zusammen. Und zwar sowohl von der Seite des zu modellierenden Problems als auch im Hinblick auf die Existenz und Eindeutigkeit der Lösung.
Mathematische Modelle sind oft entscheidend von der Größenskala ihrer Parameter geprägt. Häufig ist es sinnvoll, durch Homogenisierung, Grenz- oder Mittelwertbildung auf eine andere Größenskala überzugehen. Ein weiterer **Skalenaspekt** ist der Übergang von dimensionsbehafteten zu dimensionslosen Größen. Diese **Entdimensionalisierung** dient der Vereinfachung und Übersichtlichkeit. Außerdem ist sie numerisch vorteilhaft und ermöglicht durch Charakterisierung und Berücksichtigung der, z.B. dynamischen, Ähnlichkeit praktische Experimente durch z.B. verkleinerte Objekte oder verlangsamte Abläufe.

Reduktion auf endliche Modelle

In einem math. Modell treten oft Größen als Kontinuum oder nicht abbrechende Folge auf, deren Repräsentation unendlichen Charakter hätte und daher nicht in einem Computerprogramm realisierbar ist. Da auf einem Computer nur Größen mit endlicher Darstellung bzw. eine endliche Anzahl von Operationen bearbeitet werden können, muß sich jedes Verfahren auf solche Größen und Verfahren beschränken. Liegt das math. Modell kontinuierlich vor, muß es, sofern sich die kontinuierlichen Größen nicht anderweitig eliminieren lassen, **diskretisiert** werden. Im Falle eines unendlichdimensionalen Modells muß dieses endlichdimensional approximiert werden. Dabei entsteht jeweils ein verfahrensimmanenter Fehler.

Parallelisierung

Die Geschwindigkeit eines Lösungsprozesses hängt von zwei Komponenten ab: dem numerischen Verfahren selber und dem Rechner, auf dem es implementiert ist. Für Skalarrechner sind diese beiden Komponenten weitgehend unabhängig und können daher jeder für sich optimiert werden. Diese Situation ändert sich grundlegend, wenn man zur weiteren Beschleunigung des Lösungsprozeßes parallele Rechnersysteme nutzt. Denn die benötigte Zeit setzt sich nun aus der eigentlichen Rechenzeit und der benötigten Kommunikationszeit der Teilsysteme (z.B. Prozessoren) untereinander zusammen. Daher wirft die Parallelisierung eines numerischen Verfahrens neue eigenständige Probleme auf. Es muß eine dem Problem angepaßte Parallelisierungsmethode z.B. Pipelining, Farming, domain decompostion (Gebietszerlegungstechniken) benutzt werden, die die Verteilung der Aufgaben und die Kommunikation festlegt. Dabei kann die Güte der Parallelisierungsmöglichkeit z.B. von der gewählten Diskretisierung entscheidend abhängen. Von großer Bedeutung ist die **Lastbalancierung**, also die möglichst gleichmäßige Auslastung der verschiedenen Prozessoren,

[3] [GO96] p.14

unter Berücksichtigung des nötigen Lastverteilungsaufwandes.

Lösen

Es muß untersucht werden, ob die **Existenz** und die **Eindeutigkeit** einer Lösung für das mathematische Modell gesichert ist. Ggf. müssen Anfangs- , Rand- bzw. Nebenbedingungen gestellt bzw. geändert werden. Dies ist eng mit der Modellierung verbunden. Das Problem bezeichnet man als korrekt oder sachgerecht gestellt, falls die **Stabilität** der Lösung in Abhängigkeit von den Daten gewährleistet ist. In aller Regel kann keine **analytische** Lösung des Problems gefunden werden, obwohl durch Programme zur Formelmanipulation die Möglichkeit zur Durchführung großer symbolischer Rechnungen erheblich verbessert worden ist. Deshalb ist in vielen Fällen eine **numerische** Lösung erforderlich. Dabei sollte das Lösungsverfahren natürlich möglichst schnell und speicherökonomisch sein.

Validierung

Da die praktische Anwendbarkeit innerhalb des Wissenschaftlichen Rechnens ein essentieller Bestandteil ist, müssen die auf der Basis eines Modells berechneten Ergebnisse mit der Realität verglichen werden. Diese **Validierung** des Modells ist eine Überprüfung, ob es mit hinreichender Genauigkeit den Zweck erfüllt, für den es konzipiert wurde. Aufgrund einer solchen Gültigkeitsprüfung muß das Modell ggf. modifiziert werden. Häufig tritt hierbei ein Zielkonflikt zwischen der Verbesserung des Übereinstimmungsgrades und der Verringerung des Aufwandes auf.
Es müssen neben Modellfehlern auch numerische Fehlerquellen analysiert werden[4]. Dazu gehören Rechenfehler (Rundungsfehler), die zwangsweise durch die Repräsentation der reellen Zahlen durch eine endliche Teilmenge derselben auf dem Computer entstehen, es ist keine exakte Arithmetik möglich. Außerdem können Datenfehler auftreten, weil Parameter des Modells nicht exakt zur Verfügung stehen. Von großer Bedeutung sind Verfahrensfehler, wie Abbruchfehler, die durch Beschränkung auf endlich viele Operationen entstehen, und Diskretisierungsfehler, die auftreten wenn eine kontinuierliche Darstellung durch eine diskrete ersetzt wird. Ziel einer Optimierung muß sein, möglichst ausgeglichene Fehlerniveaus zu erreichen.
"Ein validiertes Modell liegt vor, wenn das Modell hinsichtlich Struktur und Verhalten innerhalb der betrachteten Grenzen in der gewünschten Genauigkeit dem zugrundeliegenden System und dem gestellten Problem entspricht."[5]

Visualisierung

Das Ergebnis einer numerischen Berechnung ist in aller Regel eine große Menge von Zahlen. Solch eine Datenflut ist häufig nicht unmittelbar sinnvoll auswertbar. Hilfreich ist hierbei eine bildliche Darstellung, die **Visualisierung**. Durch solch eine optisch sinnfällige Aufbereitung der Daten kann deren Interpretation erheblich erleichtert werden. Dabei sind Farbgebung und geometrische Darstellungsformen

[4] In [Üb95] werden Modellfehler auch zu den Fehlerarten der Numerik gezählt (p.32). Außerdem wird zwischen Fehlern und Fehlereffekten sprachlich unterschieden. Diese Differenzierung wird in dieser Arbeit nicht getroffen.

[5] [Üb95] p.11

(Schnitt, Isoflächen, Partikelverfolgung) wichtige Techniken der Computergraphik. Für komplexe Zusammenhänge ist die Verwendung von interaktiven Visualisierungswerkzeugen vorteilhaft. Es ist allerdings zu beachten, daß in die graphische Darstellung möglicherweise bereits eine Interpretation mit einfließt.

Kapitel 2

Skalenaspekte: Atomare Einheiten

Eine Technik bei der Modellbildung soll exemplarisch demonstriert werden, bevor die eigentliche Fragestellung erläutert wird. Es erweist sich als vorteilhaft, fundamentale Gleichungen zu **entdimensionalisieren**. Dies geschieht, indem die dimensionsbehafteten Größen durch geeignete Vergleichsgrößen dividiert werden und somit durch diesen dimensionslosen Quotienten ersetzt werden. Die Vergleichsgrößen müssen für das betrachtete Problem konstant, im voraus bekannt und charakteristisch sein. Im betrachteten Fall sind die Vergleichsgrößen die sogenannten **atomaren Einheiten** (**a**tomic **u**nits, **a.u.**), bei denen fundamentale quantenmechanische Konstanten als Einheit gesetzt werden. Dies führt bei diesen Konstanten nun gerade dazu, daß sie nur noch als Eins auftreten. Im Vorgriff auf das Kapitel 4 wird eine typische Gleichung der Quantenmechanik untersucht. In SI - Einheiten lautet die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right] \Psi \;=\; E\,\Psi \tag{2.1}$$

Dabei bezeichnet Ψ die Zustandsfunktion und E den Energieeigenwert. Die auftretenden Konstanten sind:

Symbol	Konstantenbezeichnung	Zahlenwert u. SI-Einheit
e	Elementarladung	$1.602 \cdot 10^{-19}\ C$
m_e	Masse eines Elektrons	$9.109 \cdot 10^{-31}\ kg$
h	Plancksches Wirkungsquantum	$6.626 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s$
$\hbar$		$h/2\pi$
ϵ_0	elektr. Feldkonstante	$8.854 \cdot 10^{-12} CV^{-1}m^{-1}$

Um Gleichung 2.1 zu entdimensionalisieren wird die Ortsvariable mit einem noch zu bestimmenden Faktor λ transformiert: $x \mapsto \lambda x, y \mapsto \lambda y, z \mapsto \lambda z$. Damit erhält man:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e\lambda^2}\nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\lambda r'}\right] \Psi' \;=\; E\Psi'$$

Damit die Konstanten als Faktoren abspaltbar sind, muß folgende Beziehung für λ gelten:

$$\frac{\hbar^2}{m_e \lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} =: E_H$$

$$\Rightarrow \quad \lambda = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$

Damit entspricht λ gerade dem Bohrschen Atomradius a_0. Historisch gesehen ist a_0 der Radius der Kreisbahn, auf der sich das Elektron des Wasserstoffatoms im Bohrschen Atommodell bewegt. Aus quantenmechanischer Sicht ist a_0 der Abstand vom Kern mit der größten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte für das Elektron. E_H ist die sich ergebende Energieeinheit, die als Hartree bezeichnet wird. Damit gilt:

$$E_H \left[-\frac{1}{2}\nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \Psi' = E\, \Psi'$$

Mit $E' := \frac{E}{E_H}$ folgt:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] \Psi' = E'\, \Psi' \tag{2.2}$$

Dies ist die **dimensionslose** Schrödingergleichung.
Beim System der atomaren Einheiten werden also, wenn es auf SI-Einheiten basiert wird, den Einheiten von Masse (kg), Ladung (C) und Wirkung (kg m^2/s) die Elektronenmasse m_e, die Ladung des Elektrons e und die qm. Drehimpulskonstante $\hbar$ zugeordnet. Die Einheit der Permittivität ist $4\pi\epsilon_0$ statt $C^2N^{-1}m^{-2}$. Dazu ergeben sich der Bohrsche Atomradius a_0 und das Hartree als konsistente Einheiten der Länge und der Energie:

Größe	Symbol	Konstantenbezeichnung	SI: Wert u. Einheit
Länge	a_0	Bohrscher Atomradius	$5.292 \cdot 10^{-11}\ m$
Energie	E_H	Hartree	$4.35975 \cdot 10^{-18}\ J$

Die in Gleichung 2.2 auftretenden Werte müssen mit den entsprechenden **a.u.** behaftet werden. So ist z.B. der kleinste Eigenwert $E' = -0.5$ als Energie des Grundzustandes $E = -0.5\,\text{Hartree} \approx -13.6$ eV zu interpretieren. Allgemein läßt sich sagen, daß durch die Verwendung von atomaren Einheiten in quantenmechanischen Formulierungen die physikalischen Konstanten als Faktoren nicht mehr auftreten.
Die Kennzeichnung entdimensionalisierter Größen durch Striche wird, wie üblich, unterlassen.
Dieses Vorgehen hat den Vorteil der Übersichtlichkeit und eines geringeren Rechenaufwandes. Desweiteren ist manchmal die numerische Genauigkeit größer als die Genauigkeit der Naturkonstanten, die sich in a.u. ja gerade gegenseitig eliminieren.
Bisweilen werden im folgenden die quantenmechanischen Konstanten trotzdem mitgeführt, wenn dies die Verständlichkeit fördert.

Kapitel 3

Mathematische Praeliminarien

3.1 Hilbertraum

Für die Quantenmechanik ist der Begriff des Hilbertraumes von fundamentaler Bedeutung, da die Zustände eines physikalischen Systems durch Vektoren eines Hilbertraumes charakterisiert werden.

3.1.1 Metrik

Ein **metrischer Raum** ist ein Paar (X,d), wobei X eine Menge ist und

$$d : X \times X \to \mathbb{R}\ , \qquad \text{wobei } \forall x, y, z \in X \text{ gilt:}$$

$$d(x,y) \geq 0 \text{ und } d(x,y) = 0 \ \Leftrightarrow\ x = y$$

$$d(x,y) = d(y,x) \quad \text{(Symmetrie)}$$

$$d(x,y) \leq d(x,z) + d(z,y) \quad \text{(Dreiecksungleichung)}$$

3.1.2 Cauchyfolge

Ist (X,d) ein metrischer Raum, so heißt die Folge $(x_k)_{k \in \mathbb{N}}$ in X **Cauchy-Folge**, falls

$$d(x_k, x_l) \to 0 \text{ für } k, l \to \infty\ ;$$

x heißt Grenzwert der Folge, falls

$$d(x_k, x) \to 0 \text{ für } k \to \infty$$

3.1.3 Vollständigkeit

(X,d) ist ein **vollständiger metrischer Raum**, falls jede Cauchy-Folge in X einen Grenzwert in X besitzt.

3.1.4 Norm

Sei X ein $\mathbb{K}$-Vektorraum, wobei $\mathbb{K} = \mathbb{R}$ oder $\mathbb{K} = \mathbb{C}$ gelten soll. Das Paar $(X, \|\cdot\|)$ heißt **normierter Raum**, falls $\forall x, y \in X\ \forall\ \alpha \in \mathbb{K}$ die Abbildung

$$\|\cdot\| :\ X \to \mathbb{R}$$

folgende Bedingungen erfüllt:

$$\begin{aligned} \| x \| &\geq 0 \text{ mit } \| x \| = 0 \Leftrightarrow x = 0 \\ \| \alpha x \| &= |\alpha| \, \| x \| \\ \| x + y \| &\leq \| x \| + \| y \| \end{aligned}$$

3.1.5 Skalarprodukt

Sei X ein $\mathbb{K}$-Vektorraum. Eine Abbildung

$$<,>: \; X \times X \to \mathbb{K}$$

heißt hermitesche **Sesquilinearform**, falls gilt:

$$\begin{aligned} < x, y > &= \overline{< y, x >} \quad \text{Symmetrie} \\ < \alpha x, y > &= \bar{\alpha} < x, y > \text{ und } < x, \alpha y > = \alpha < x, y > \\ < x, y_1 + y_2 > &= < x, y_1 > + < x, y_2 > \end{aligned}$$

Eine hermitesche Sesquilinearform heißt **positiv definit**, wenn

$$< x, x > \geq 0 \text{ mit } < x, x > = 0 \Leftrightarrow x = 0$$

Eine positiv definite Sesquilinearform nennt man **Skalarprodukt**.
Im folgenden wird das durch

$$< f | g > := \int \overline{f(x)} \, g(x) \, dx$$

auf den entsprechenden Räumen definierte Skalarpodukt benutzt.

3.1.6 Definition (Hilbertraum)

Ein Vektorraum auf dem ein Skalarprodukt $<,>$ definiert ist und der vollständig bzgl. der durch $<,>$ induzierten Metrik $(d(x,y) =< x - y, x - y >^{\frac{1}{2}})$ ist, wird als **Hilbertraum** bezeichnet. Ein Hilbertraum ist **separabel**, wenn er eine abzählbare dichte Teilmenge enthält.

3.2 Lineare Operatoren im Hilbertraum

3.2.1 Definition (Linearer Operator)

Ein linearer Operator in einem Hilbertraum $\mathcal{H}$ ist ein Paar $(\hat{A}, D(\hat{A}))$ bestehend aus einem Teilraum $D(\hat{A})$ von $\mathcal{H}$, dem Definitionsbereich, und einer linearen Abbildung

$$\hat{A} : \; D(\hat{A}) \to \mathcal{H} \; .$$

3.2.2 Lemma

Ist $T : X \rightarrow Y$ linear, so sind folgende Aussagen äquivalent:
(i) T ist stetig
(ii) T ist stetig in x_0 für ein $x_0 \in X$
(iii) $\sup_{\|x\|_X \leq 1} \| Tx \|_Y < \infty$
(iv) Es existiert eine Konstante C mit $\| Tx \|_Y \leq C \cdot \| x \|_X$ für alle $x \in X$

Dieses Lemma legt folgende Definition nahe:

$$L(X,Y) := \{T : X \rightarrow Y \mid \text{T ist linear und stetig } \}$$

ist der Raum der stetigen (beschränkten) Operatoren.
Im folgenden wird in aller Regel ein linearer Operator nur als Operator bezeichnet.
Für einen Operator in unendlichdimensionalen Hilberträumen ist der Definitionsbereich von substantieller Bedeutung.

$$\text{Konvention:} \qquad < f|\hat{A}|g > := \int \overline{f(x)}\, \hat{A}\, g(x)\, dx$$

3.2.3 Adjungierter Operator

Sei $\hat{A}$ ein dicht definierter linearer Operator in einem Hilbertraum $\mathcal{H}$. Dann ist

$$D^{\dagger} \ := \ \{y \in \mathcal{H} \mid \exists C_y \geq 0 \ \forall x \in D(\hat{A}) : \ | < y, Ax > | \leq C_y \| x \|\}$$

ein linearer Teilraum von $\mathcal{H}$. Durch die Relation

$$< \hat{A}^{\dagger} y, x > = < y, Ax > \qquad \forall y \in D^{\dagger} \ , \ \forall x \in D(\hat{A})$$

wird eindeutig ein linearer Operator $\hat{A}^{\dagger}$ mit Definitionsbereich $D(\hat{A}^{\dagger}) = D^{\dagger}$ definiert. $\hat{A}^{\dagger}$ heißt der zu $\hat{A}$ **adjungierte Operator**.

3.2.4 Selbstadjungierter Operator

Ein Operator $\hat{A}$ heißt **selbstadjungiert (s.a.)**, falls gilt $\hat{A} = \hat{A}^{\dagger}$, d.h.:

$$D(\hat{A}^{\dagger}) \ = \ D(\hat{A}) \text{ und } \hat{A}^{\dagger} x \ = \ \hat{A} x \qquad \forall x \in D(\hat{A})$$

$$\text{Damit gilt: } < x, \hat{A} y > = < \hat{A}^{\dagger} x, y > = < \hat{A} x, y >$$

Die folgenden beiden Klassen von Operatoren sind wichtige Beispiele für **beschränkte Operatoren**.

3.2.5 Unitärer Operator

Ein Operator $\hat{A} \in L(\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2)$ heißt **unitär**, falls
$\hat{A}^{\dagger}\hat{A} \ = \ Id_{\mathcal{H}_1}$ und $\hat{A}\hat{A}^{\dagger} \ = \ Id_{\mathcal{H}_2}$ gilt.

$$\Rightarrow \quad \forall\, x, y \in \mathcal{H} : \ < \hat{A} x, \hat{A} y > = < x, y >$$

3.2.6 Projektionsoperator

Ein Operator $\hat{A}$ ist eine orthogonale **Projektion** auf $\mathcal{H}$, falls gilt:

$$(i) \qquad \hat{A}^{\dagger} = \hat{A} \qquad \text{(selbstadjungiert)}$$
$$(ii) \qquad \hat{A}^{2} = \hat{A} \qquad \text{(idempotent)}$$

Bemerkung: In der Schrödingerschen Formulierung der Quantenmechanik, der Wellenmechanik, sind in der Ortsdarstellung folgende Operatoren von grundlegender Bedeutung.

3.2.7 Ortsoperator

Der Hilbertraum $\mathcal{L}(\mathbb{R}^3)$ ist der quantenmechanische Zustandsraum eines elementaren lokalisierbaren Systems in der Ortsraumdarstellung, falls man die Punkte des $\mathbb{R}^3$ als Ortskoordinaten des Systems interpretiert.[1]

$$D(\hat{Q}) := \{\Psi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) \mid \int_{\mathbb{R}^3} |x_j \Psi(x)|^2 dx < \infty \quad j = 1, 2, 3\}$$

$D(\hat{Q})$ ist der Definitionsbereich des Multiplikationsoperators $\hat{Q} = (\hat{Q}_1, \hat{Q}_2, \hat{Q}_3)$, der als Ortsoperator bezeichnet wird.

$$\hat{Q}_j \; \Psi(x) = x_j \; \Psi(x) \qquad \forall \, \Psi \in D(\hat{Q})$$

$\hat{Q}$ ist auf $D(\hat{Q})$ selbstadjungiert.

3.2.8 Impulsoperator

Der Imulsoperator

$$\hat{P} = (\hat{P}_1, \hat{P}_2, \hat{P}_3) = \frac{1}{i}(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3})$$

ist ein selbstadjungierter Differentialoperator.

3.3 Dynamik

3.3.1 1-Parametergruppe

Eine **stetige 1-Parametergruppe von unitären Operatoren** in $\mathcal{H}$ ist eine Schar $(U(t))_{t \in \mathbb{R}}$, mit den folgenden Eigenschaften:
(i) $\forall \, t \in \mathbb{R}$ ist U(t) ein unitärer Operator
(ii) Die Abb. $t \mapsto U(t)(f)$ ist stetig für alle f in $\mathcal{H}$
(iii) $\forall \, s, t \in \mathbb{R} : \; U(t) \circ U(s) = U(s + t)$

[1] [BB93] p.271

Infinitesimaler Erzeuger

Sei $(U(t))_{t\in\mathbb{R}}$ eine einparametrige Gruppe von Operatoren in $\mathcal{H}$.
Der Operator $\hat{B}$ mit

$$\begin{aligned} D(\hat{B}) &= \{f \in \mathcal{H} \mid \lim_{t\to 0} \frac{U(t)f - U(0)f}{t} \text{ existiert}\} \\ \hat{B}f &= \lim_{t\to 0} \frac{U(t)f - U(0)f}{t} \qquad \forall\, f \in D(\hat{B}) \end{aligned}$$

heißt der **infinitesimale Erzeuger** von $(U(t))_{t\in\mathbb{R}}$.
Damit gilt:

$$\begin{array}{ll} (i) & U(0) = Id \\ (ii) & \hat{A} := i\hat{B} \text{ ist selbstadjungiert} \\ (iii) & \frac{d}{dt}f = \hat{B}f \end{array} \tag{3.1}$$

Die folgenden beiden Sätze werden zur axiomatischen Formulierung der Quantenmechanik benötigt.

3.3.2 Satz von Stone

Sei $(U(t))_{t\in\mathbb{R}}$ eine einparametrige unitäre Gruppe in $\mathcal{H}$ mit dem infinitesimalen Erzeuger $\hat{B}$. Dann gilt:

$$\exists! \text{ s.a. Operator } \hat{A} \text{ in } \mathcal{H} \text{ mit: } U(t) = e^{-it\hat{A}} \qquad \forall t \in \mathbb{R}$$

mit: $\hat{A} = i\hat{B}$.

3.4 Spektraltheorie

3.4.1 Definition (Spektralschar)

Eine Spektralschar $(E_\lambda)_{\lambda\in\mathbb{R}}$ ist eine Schar von orthogonalen Projektionen
$E_\lambda : \mathcal{H} \to \mathcal{H}, \lambda \in \mathbb{R}$ mit:

$$\begin{array}{lll} (i) & \forall\lambda \le \mu : \ E_\lambda \le E_\mu \text{ , also: } < f, E_\lambda f > \le < f, E_\mu f > \ \forall f \in \mathcal{H} & \text{(Monotonie)} \\ (ii) & \forall f \in \mathcal{H}, \lambda \in \mathbb{R} : \ E_\lambda f = \lim_{\epsilon\to 0} E_{\lambda+\epsilon} f \text{ , } \epsilon > 0 & \text{(Rechtsstetigkeit)} \\ (iii) & \forall f \in \mathcal{H} : \lim_{\lambda\to\infty} E_\lambda f = f \ \wedge \ \lim_{\lambda\to -\infty} E_\lambda f = 0 & \end{array} \tag{3.2}$$

Für jede Spektralschar wird durch

$$\hat{T} := \int_{\mathbb{R}} \lambda \, dE_\lambda$$

ein s.a. Operator definiert.
Für jede Spektralschar definiert man für ein Intervall J =]a,b] $\subset \mathbb{R}$ die Projektion E(J) durch $E(J) := E_b - E_a$, und erhält so sukzessive ein **Spektralmaß** auf den Borelmengen von $\mathbb{R}$.

3.4.2 Spektralsatz für selbstadjungierte Operatoren

Zu jedem s.a. Operator $\hat{T}$ gibt es genau eine Spektralschar $(E_\lambda)_{\lambda\in\mathbb{R}}$ mit:

$$D(\hat{T}) = \{f \in \mathcal{H} \mid \forall g \in \mathcal{H} \quad \text{existiert}^2 \int_{\mathbb{R}} \lambda \, d < g, E_\lambda f >\}$$
$$\forall f \in D(\hat{T}) \;\; \forall g \in \mathcal{H} : \qquad < g, \hat{T} f > \; = \int_{\mathbb{R}} \lambda \, d < g, E_\lambda f >$$

3.5 Alternierende k-Formen

Diese Definition wird bei der Untersuchung von antisymmetrischen Wellenfunktionen in Abschnitt 11.4 benötigt.

3.5.1 Definition (Alternierende k-Form)

Sei V ein reeller Vektorraum mit dim V = M. Dann bezeichnet man eine **multilineare** Abbildung

$$\omega : V \times \cdots \times V \to \mathbb{R}$$

als **Alternierende k-Form**, falls sie den folgenden äquivalenten Eigenschaften genügt:
(1) $v_1, \ldots, v_k \in V$ linear abhängig $\Rightarrow \omega(v_1, \ldots, v_k) = 0$.
(2) $v_i = v_j$ für $i \neq j \Rightarrow \omega(v_1, \ldots, v_k) = 0$
(3) Antisymmetrie: $\omega(v_1, \ldots, v_i, v_j, \ldots, v_k) = -\omega(v_1, \ldots, v_j, v_i, \ldots, v_k)$
(4) τ Permutation: $\omega(v_1, \ldots, v_k) = \mathrm{sgn}(\tau)\, \omega(v_{\tau(1)}, \ldots, v_{\tau(k)})$

Mit $\mathrm{Alt}^k V$ wird der Vektorraum der (alternierenden) k-Formen bezeichnet.

$$\dim \mathrm{Alt}^k V = \binom{M}{k}, \qquad \mathrm{Alt}^k V \cong \mathbb{R}^{\binom{M}{k}}$$

3.5.2 Standardform

Jede k-Form laßt sich folgendermaßen darstellen:

$$\sum_{k_1,\ldots,k_N} v_{1k_1} \cdot \cdots \cdot v_{Nk_N} \cdot a_{k_1,\ldots,k_N} \qquad a_{k_1 < \cdots < k_N} \in \mathbb{R}^{\binom{M}{k}}$$

mit:

$$a_{k_1,\ldots,k_N} = \begin{cases} 0 & \exists\, r, s : k_r = k_s \\ \mathrm{sgn}(\tau) a_{k_{\tau(1)},\ldots,k_{\tau(N)}} & \tau \text{ ordnende Permutation} \end{cases}$$

[2] Im Sinne eines uneigentlichen Riemann-Stieltjes Integral

Kapitel 4

Quantenphysik

Die Quantenphysik beschreibt Phänomene, bei denen die Wirkung in der Größenordnung der Planckschen Konstante liegt. Dies ist i.a. auf atomarer und subatomarer Ebene der Fall. Es hat sich gezeigt, daß die Objekte dieser Beobachtungsebene sowohl Teilchen- als auch Welleneigenschaften an den Tag legen. Dies schließt sich nach den Vorstellungen der klassischen Physik gegenseitig aus. Die komplementäre Beschreibung solcher Phänomene im Teilchen- und Wellenmodell wird als **Welle-Teilchen-Dualismus** bezeichnet.

4.1 Postulate der Quantenmechanik

Ein **quantenmechanisches System** ist durch ein Paar $(\mathcal{H}, \hat{H})$ gegeben, welches den folgenden vier Axiomen[1] genügt:

Axiom 1

$\mathcal{H}$ ist ein separabler Hilbertraum über dem Körper $\mathbb{C}$ der komplexen Zahlen mit dem Skalarprodukt $<,>$. Die Zustände des quantenmechanischen Systems sind die komplexen Geraden in $\mathcal{H}$, die den Nullvektor von $\mathcal{H}$ enthalten. Normierbare $\Psi \in \mathcal{H}$ werden als Wellenfunktionen bezeichnet.

Axiom 2

Die Observablen des Systems werden durch die selbstadjungierten Operatoren im Hilbertraum $\mathcal{H}$ repräsentiert. Die Menge $\mathcal{O}$ aller möglichen Observablen ist

$$\mathcal{O} := \{\hat{A} : D(\hat{A}) \rightarrow \mathcal{H} \mid D(\hat{A}) \subset \mathcal{H} \text{ dicht und } \hat{A} \text{ selbstadjungiert } \}$$

Axiom 3

Die Dynamik des quantenmechanischen Systems $(\mathcal{H}, \hat{H})$ wird durch eine einparametrige unitäre Gruppe (Transformation) $(U(t))_{t\in\mathbb{R}}$ bestimmt:

$$\Psi_t \;=\; U(t)\,\Psi_0 \qquad \Psi_t \in \mathcal{H},\; \| \Psi_t \| \neq 0$$

[1] Es gibt für die axiomatische Formulierung eine Reihe von Varianten, ich folge [Sch95]

Die Dynamik des Systems ist über den infinitesimalen Erzeuger der Gruppe mit dem Hamiltonoperator $\hat{H}$, als dem Operator, der der Energie zugeordnet ist, verbunden.

Axiom 4

Sei $\Psi \in \mathcal{H}$, $||\Psi|| = 1$ ein Zustand des quantenmechanischen Systems und sei $\hat{A}$ eine Observable mit zugehöriger Spektralschar (E_λ).
Für ein Intervall J =]a,b] ist dann

$$p(\Psi, \hat{A}, J) \ := \ ||E(J)\Psi||^2 \ = < \Psi, E(J)\Psi > = \int_a^b d(||E_\lambda \Psi||^2)$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Meßwert der Observablen $\hat{A}$ im Zustand Ψ im Intervall J liegt.

4.2 Elemente der Theorie

4.2.1 Korrespondenz zwischen quantenmechanischen Modellen und mathematischen Strukturen

Der Quantenmechanik liegt die folgende Korrespondenz zwischen physikalischen und mathematischen Größen zugrunde:

quantenmechanische Modelle	mathematische Strukturen
Zustände	normierte Vektoren eines Hilbertraumes $\mathcal{H}$
Observable	selbstadjungierte Operatoren in $\mathcal{H}$
Wahrscheinlichkeitsverteilung	Spektralmaß
Dynamik	unitäre Gruppe

4.2.2 Zustände

Die Zustände eines quantenmechanischen Systems werden durch normierte Zustandsfunktionen $\Psi \in \mathcal{H}$ beschrieben. Sie enthalten alle Informationen über das System.

4.2.3 Observable und Operatoren

In der Quantenmechanik wird jeder beobachtbaren Größe, den Observablen, ein s.a. Operator in $\mathcal{H}$ zugeordnet.
Das Spektrum eines Operators kann diskret, kontinuierlich oder gemischt sein. Das Spektrum eines selbstadjungierten Operators ist reell.

4.2.4 Messung einer Observablen

Der Meßprozeß kann mathematisch als Projektion auf einen Unterraum von $\mathcal{H}$ interpretiert werden. Daher können verschiedene Observable nur gleichzeitig scharf gemessen werden, wenn sie auf disjunkte Teilräume projezieren. Dies ist der Fall, wenn die entsprechenden Operatoren kommutieren. Andernfalls ergibt sich die Heisenbergsche Unschärferelation.

Axiom 4 enthält zwei Aussagen:
▷ Die Meßwerte liegen im Spektrum des, der Observablen zugeordneten, Operators.
▷ Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens bestimmter Meßwerte wird durch das Spektralmaß gegeben.

Daraus ergibt sich als Konsequenz unmittelbar die Frage nach dem Erwartungswert für eine Messung. Dieser wird durch den Mittelwert für die Wahrscheinlichkeitsdichte bzgl. der Spektralwerte bestimmt. Dieses soll im folgenden erläutert werden.

Meßwerte

Hat der Operator $\hat{A}$ ein diskretes Spektrum, so treten als Meßwerte gerade die Eigenwerte auf:

$$\hat{A}\,\Psi \;=\; a\,\Psi$$

mit Eigenwerten a und ggf. k-fach entarteten Eigenfunktionen Ψ. Für gebundene Systeme ist das Energiespektrum diskret, die Energie ist also quantisiert. Hingegen kann die Energie eines freien Teilchens kontinuierliche Werte annehmen.

Mittelwerte

Meßwerte sind für eine einzelne Messung nicht vorhersagbar, lediglich für große Zahlen von Messungen läßt sich ein Mittel- oder Erwartungswert angeben. Aus dem vierten Axiom läßt sich folgende Formulierung für den Erwartungswert herleiten:

$$\bar{a} \;=\; \frac{<\Psi|\hat{A}|\Psi>}{<\Psi|\Psi>}$$

Wahrscheinlichkeitsinterpretation

Mit Hilfe von Wahrscheinlichkeitsaussagen lassen sich die gegensätzlichen Interpretationen durch das Teilchen- und Wellenmodell überbrücken. Max Born deutete 1926 die Zustandsfunktion als Wahrscheinlichkeitsamplitude.

$$\mu_{\Psi,V} \;=\; \int_V |\Psi|^2 dx$$

ist demnach die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron bei einer Ortsmessung im Volumen V anzutreffen.

4.2.5 Dynamik

Nach dem dritten Axiom wird die Dynamik eines quantenmechanischen Systems durch eine unitäre Gruppe bestimmt:

$$\Psi_t \;=\; U(t)\Psi_0$$

Dies ist plausibel, da die zeitliche Transformation U(t) aus physikalischen Gründen linear und stetig sein sollte. Außerdem erscheint es sinnvoll, daß jeder Zustand zu jeder Zeit möglich und U(t) normerhaltend ist. Daraus folgt, daß U(t) unitär sein muß.

Sei $\hat{B}$ der infinitesimale Erzeuger von $(U(t))_{t\in\mathbb{R}}$. Nach dem Satz von Stone existiert ein eindeutig bestimmter s.a. Operator $\hat{\boldsymbol{H}} = i\hat{B}$, so daß gilt:

$$\Psi_t \;=\; e^{-i\hat{\boldsymbol{H}}t}\Psi_0$$

Dabei ist $\hat{\boldsymbol{H}}$ der **Hamiltonoperator** des quantenmechanischen Systems, somit ist die Dynamik mit der Energie des Sytems verknüpft.
Außerdem gilt für den infinitesimalen Erzeuger $\hat{B}$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi_t \;=\; \hat{B}\;\Psi_t$$

Mit $\hat{B} = -i\hat{\boldsymbol{H}}$ ergibt sich die **Schrödinger-Gleichung**:

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi_t \;=\; -i\;\hat{\boldsymbol{H}}\;\Psi_t$$

4.3 Stationäre Schrödinger-Gleichung

Im allgemeinen kann der Hamiltonoperator nicht nur implizit durch Ort und Impuls, sondern auch explizit von der Zeit abhängen. Es wird der Fall betrachtet, daß der Hamiltonoperator nicht explizit von der Zeit abhängt. Dies bedeutet, daß das System nur stationäre Zustände einnimmt. Für diesen Fall läßt sich für die Wellenfunktion Ψ ein **Produktansatz** machen:

$$\Psi(x,t) \;=\; \phi(x)\;\theta(t)$$

um Zeit- und Ortsabhängigkeit zu separieren. Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} \hat{\boldsymbol{H}}\Psi(x,t) \;&=\; i\hbar\cdot\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) \\ \Rightarrow\qquad \hat{\boldsymbol{H}}(\phi(x)\theta(t)) \;&=\; i\hbar\cdot\frac{\partial}{\partial t}(\phi(x)\theta(t)) \end{aligned}$$

Da die Funktion ϕ nicht von der Zeit und θ nicht vom Ort abhängt, folgt:

$$\frac{\hat{\boldsymbol{H}}\phi(x)}{\phi(x)} \;=\; \frac{i\hbar}{\theta(t)}\cdot\frac{\partial}{\partial t}\theta(t)$$

Da die linke Seite nur vom Ort und die rechte Seite nur von der Zeit abhängt, müssen beide Seiten gleich einer Konstanten C sein.

$$\frac{\hat{\boldsymbol{H}}\phi(x)}{\phi(x)} \;=\; \frac{i\hbar}{\theta(t)}\cdot\frac{\partial}{\partial t}\frac{\theta(t)}{\theta(t)} \;=\; C$$

Für den räumlichen Anteil gilt:

$$\hat{\boldsymbol{H}}\phi \;=\; C\phi$$

Da $\hat{\boldsymbol{H}}$ der Hamiltonoperator ist, muß C der Energieeigenwert sein.

$$\hat{\boldsymbol{H}}\phi \;=\; E\,\phi$$

Dies ist die **stationäre Schrödingergleichung**.
Für den zeitlichen Anteil gilt:

$$\frac{i\hbar}{\theta(t)} \cdot \frac{\partial}{\partial t}\theta(t) \;=\; E$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\theta(t) \;=\; -\frac{i}{\hbar}\,E\,\theta(t)$$

Dies ist eine gewöhnliche Differentialgleichung mit der Lösung:

$$\theta(t) \;=\; e^{-\frac{i}{\hbar}E\,t}$$

Daraus folgt für die Wellenfunktion eines zeitunabhängigen Systems:

$$\Psi(x,t) \;=\; \phi(x)\,e^{-\frac{i}{\hbar}E\,t}$$

Obwohl die Wellenfunktion von der Zeit abhängig ist, gilt dies - wie zu erwarten - nicht für die Mittelwerte zu Observablen:

$$<\Psi|\hat{A}|\Psi> = \; e^{\frac{i}{\hbar}E\,t}e^{-\frac{i}{\hbar}E\,t} \;<\phi|\hat{A}|\phi> = <\phi|\hat{A}|\phi>$$

4.4 Kanonische Quantisierung

Die Zuordnung eines quantenmechanischen Systems zu einem mechanischen System der klassischen Physik bezeichnet man als **Quantisierung**. Eines der möglichen Quantisierungsverfahren ist das kanonische, bei dem z.B. die klassischen Observablen Ort und Impuls der (klassischen) Hamilton-Formulierung durch die zugeordneten Orts-und Impulsoperatoren ersetzt werden.

4.4.1 Orts- und Impulsoperator

Observablen werden durch zugeordnete Operatoren repräsentiert. Klassische Variablen werden durch Operatoren ersetzt:

$$x \mapsto \hat{x} \;=\; x \qquad p_x \mapsto \hat{p}_x \;=\; \frac{\hbar\partial}{i\partial x}$$

In der Klassischen Mechanik wird die Energie eines Teilchens durch die Hamiltonfunktion beschrieben:

$$H(r,p) \;=\; E_{kin} + E_{pot} \;=\; \frac{1}{2}\cdot\frac{p^2}{m} + V_{pot}(r) \qquad p^2 \;=\; p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

$$\Rightarrow \quad \hat{\boldsymbol{H}} \;=\; -\frac{\hbar^2}{2\cdot m}\nabla^2 + \hat{\boldsymbol{V}}(r)$$

Dies ist der Hamiltonoperator für ein Teilchen im Potential V .

4.5 Der Spin

Teilchen haben neben Masse und Ladung noch eine weitere fundamentale Eigenschaft, die man als Spin bezeichnet. Dieser wurde aufgrund experimenteller Befunde postuliert und läßt sich als eine Art Eigendrehimpuls veranschaulichen. Er besitzt kein klassisches Analogon. Seine theoretische Fundierung findet der Spin in der relativistischen Quantenphysik. Der Spin ist eine Größe, die für eine Teilchenart charakteristisch ist. Man unterscheidet Teilchen mit ganz- und halbzahligem Spin, erstere werden als **Bosonen**, letztere als **Fermionen** bezeichnet. Der Spin eines Elektrons kann, als Projektion auf z.B. die z-Achse, die Werte $+\frac{\hbar}{2}, -\frac{\hbar}{2}$ annehmen. Die Spinkoordinate hat also zwei Werte.

4.6 Superpositionsprinzip

Wenn ein quantenmechanisches System die Zustände $\psi_i \in \mathcal{H}, i \in \mathbb{N}$ annehmen kann, so ist die lineare Überlagerung

$$\psi = \sum_i a_i \psi_i \quad a_i \in \mathbb{C}$$

ebenfalls ein erlaubter Zustand. Dies korrespondiert mit der Forderung, daß die Zustandsfunktionen aus einem Vektorraum und die auftretenden Operatoren linear sind.

4.7 Pauli-Prinzip (I)

W. Pauli formulierte 1925 das von ihm empirisch begründete Ausschließungsprinzip: In einem Atom kann jeder erlaubte Quantenzustand jeweils nur von einem Elektron besetzt sein.

4.8 Mathematische Modellierung der Gesamtwellenfunktion eines Systems identischer Teilchen

4.8.1 Zustandsfunktion

Sei $\{\hat{\varphi}^i\}_{1\leq i\leq N}$ ein vollständiger Satz kommutierender Operatoren in $\mathcal{H}_1^i$, wobei $\mathcal{H}_1^i$ der Hilbertraum der Zustandsfunktion des i-ten Teilchens ist. Damit bilden die (gemeinsamen) Eigenzustände $\varphi_{\alpha_i}^i$ eine (orthonormale) Basis von $\mathcal{H}_1^i$. Durch

$$\varphi^N := \varphi^N_{\alpha_1,\dots,\alpha_N} := \prod_{i=1}^N \varphi^i_{\alpha_i}$$

wird ein Basisvektor des Hilbertraumes der Zustandsfunktion des N-Teilchen-Systems, welcher das direkte Produkt der $\mathcal{H}_1^i$ ist, definiert.

4.8.2 Identische Teilchen

Definition

Identische Teilchen sind "Teilchen, die sich unter gleichen physikalischen Bedingungen vollkommen gleich verhalten und damit durch keine objektive Messung voneinander unterschieden werden können."[2]
In der Quantenmechanik gilt folgendes

Prinzip der Ununterscheidbarkeit.

Es besagt, daß miteinander wechselwirkende, identische Teilchen prinzipiell nicht unterscheidbar sind, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten i.a. überlappen. Die Erstellung eines **mathematischen Modells** für den Zustand eines Systems wechselwirkender Teilchen (Wellenfunktion) zu einem **physikalischen Modell** ununterscheidbarer Teilchen stößt auf die folgende Schwierigkeit: Für die mathematische Darstellung ist eine Numerierung der Teilchen bzw. der zugeordneten Objekte unumgänglich. Hingegen ist eine Identifizierung der Teilchen im physikalischen Sinne unmöglich. Jedoch ist die Identifikation der Teilchen für eine Untersuchung des Systems eben irrelevant. Von Bedeutung sind demgegenüber die meßbaren Größen des Systems, also die Erwartungswerte von - Observablen zugeordneten - Operatoren. Diese müssen invariant gegenüber der Vertauschung der Numerierung der Teilchen sein. Somit ergibt sich folgende

Definitionsgleichung für Systeme identischer Teilchen.

Sei $\hat{A}$ ein selbstadjungierter Operator, der eine Observable repräsentiert.

$$\begin{aligned} &< \varphi_{k_1}(1), \ldots, \varphi_{k_i}(i), \varphi_{k_j}(j), \ldots, \varphi_{k_N}(N)|\hat{A}|\varphi_{k_1}(1), \ldots, \varphi_{k_i}(i), \varphi_{k_j}(j), \ldots, \varphi_{k_N}(N) > \\ \stackrel{!}{=} &< \varphi_{k_1}(1), \ldots, \varphi_{k_i}(j), \varphi_{k_j}(i), \ldots, \varphi_{k_N}(N)|\hat{A}|\varphi_{k_1}(1), \ldots, \varphi_{k_i}(j), \varphi_{k_j}(i), \ldots, \varphi_{k_N}(N) > \end{aligned} \tag{4.1}$$

Da jede Permutation sich aus Transpositionen zusammengesetzt auffassen läßt, werden im folgenden nur Transpositionen P_{ij} betrachtet. Offensichtlich gilt:

$$P_{ij}^2 \;=\; 1 \;\Leftrightarrow\; P_{ij} \;=\; P_{ij}^{-1}$$

Damit lautet 4.1 wie folgt:

$$< \varphi^N|\hat{A}|\varphi^N > \stackrel{!}{=} < P_{ij}\varphi^N|\hat{A}|P_{ij}\varphi^N > = < \varphi^N|P_{ij}^\dagger \hat{A} P_{ij}|\varphi^N >$$

$$\Rightarrow P_{ij}^\dagger \hat{A} P_{ij} \;=\; \hat{A}$$

Mit $\hat{A} \;=\; I$ folgt:

$$I \;=\; P_{ij}^\dagger P_{ij} \;\Rightarrow\; P_{ij}^\dagger P_{ij}^2 \;=\; P_{ij}^\dagger$$

[2] [Nol91] p.3

Transpositionen sind also selbstadjungiert und unitär in $\mathcal{H}$. Es gilt:

$$P_{ij}\hat{A} \;=\; P_{ij}P_{ij}^{\dagger}\hat{A}P_{ij} \;=\; \hat{A}P_{ij} \tag{4.2}$$

Also kommutieren die Operatoren $\hat{A}$ mit den Transpositionen. Da φ^N Eigenzustand von P_{ij} sein muß, folgt:

$$P_{ij}\varphi^N \;=\; \lambda\varphi^N$$

Aus $P_{ij}^2 = I$ folgt:

$$\lambda \;=\; \pm 1$$

Als Konsequenz ergibt sich, daß die Zustandsfunktion eines Systems identischer Teilchen gegenüber Vertauschung der Koordinaten eines Teilchenpaares entweder **symmetrisch** oder **antisymmetrisch** ist. Nach 4.2 vertauscht eine Transposition auch mit dem Operator der Dynamik. Der Symmetriecharakter ist also invariant unter der zeitlichen Entwicklung des Systems.

4.8.3 Spin - Statistik Zusammenhang

Zwischem dem Spin und den statistischen Eigenschaften eines Systems von Teilchen besteht folgender Zusammenhang:

Wellenfunktion	Statistik	Spin	Bezeichnung	Beispiel
symmetrisch	Einstein-Bose	ganzzahlig	Bosonen	Photonen
antisymmetrisch	Fermi-Dirac	halbzahlig	Fermionen	Elektronen

Pauli-Prinzip (II)

Unter Beachtung des Superpositionsprinzips und der Antisymmetrie der fermionischen Zustandsfunktion kann aus der Betrachtung der Wahrscheinlichkeitsdichte gewisser Zustände gefolgert werden, daß Zustände, bei denen zwei Teilchen denselben Quantenzustand einnehmen, zu einer verschwindenden Wahrscheinlichkeitsdichte dieses Zustandes führen. Also unterliegen alle **Fermionen** dem **Pauli-Verbot**.

4.9 Gesamtwellenfunktion fermionischer Systeme

4.9.1 Gesamtwellenfunktion

Untersucht wird ein fermionisches System, bestehend aus **N Elektronen**.
Betrachtet wird eine zeitunabhängige Zustandsfunktion, die als spinfrei angenommen wird:

$$\Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N) \qquad \Psi : \mathbb{R}^{3N} \to \mathbb{C}\ , \text{ mit } x_i \in \mathbb{R}^3 \quad \Psi \in \mathcal{H}$$

4.9.2 Orbitale

Die Gesamtwellenfunktion baut sich aus den Einelektronenwellenfunktionen (Zustandsfunktionen der Elektronen) auf.

Die $\psi_i : \mathbb{R}^3 \to \mathbb{C} \quad \psi_i \in \mathcal{H}_1, \quad 1 \leq i \leq N$

werden als Orbitale bezeichnet und bilden ein Orthonormalsystem.

$\Psi \;=\; \hat{A}(\psi_1, \ldots, \psi_N)$, mit einem geeigneten linearen Operator

$\hat{A} : \mathcal{H}_1(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}) \times \cdots \times \mathcal{H}_1(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}) \to \mathcal{H}(\mathbb{R}^{3N}, \mathbb{C})$

Die Einelektronenzustandsfunktionen werden als Orbitale bezeichnet und sind die potentiellen Zustände die ein Elektron einehmen kann. Die besetzten Orbitale sind die tatsächlich eingenommenen Zustände und die unbesetzten Zustände bezeichnet man als virtuelle Orbitale.

4.9.3 Pauli-Prinzip

$$\Psi \;=\; \hat{A}(\psi_1, \ldots, \psi_N) \;=\; \Psi_{\psi_1, \ldots, \psi_N} \qquad \text{mit: } \psi_i \;=\; \psi_j \text{ für } i \neq j \Rightarrow \Psi \equiv 0$$

Es wird folgende Notation verwendet: $\psi_i(j) \;=\; \psi_i(x_j)$

Obwohl das Pauli-Prinzip (physikalisch) aus der Antisymmetrie folgt, wird diese bei der Konstruktion zulässiger Wellenfunktionen fermionischer Systeme als getrennte Forderung behandelt. Diese Form der Berücksichtigung muß also im Sinne der mathematischen Modellierung verstanden werden und kann nicht unmittelbar physikalisch interpretiert werden.

4.9.4 Antisymmetrie

Die Vertauschung von Ortsvariablen, die die Elektronen repräsentieren, bei der Gesamtwellenfunktion führt zum Vorzeichenwechsel.

$$\Psi(x_1, \ldots, x_i, x_j, \ldots, x_N) \;=\; -\Psi(x_1, \ldots, x_j, x_i, \ldots, x_N)$$

Kapitel 5

Quantenchemie

Quantenchemie ist derjenige Teil der Theoretischen Chemie, der den Aufbau von Atomen und Molekülen aus Elektronen und Kernen auf Basis der Quantenphysik, insbesondere der Schrödingergleichung, beschreibt. Damit wird das Verständnis von spektroskopischen und Bindungseigenschaften von Atomen, Molekülen und Festkörpern erleichtert und z.T. erst ermöglicht.

Im Rahmen dieser Arbeit werden nur nichtrelativistische Betrachtungen durchgeführt. Da Atome und Moleküle als Systeme von Elektronen im Feld der Kerne betrachtet werden, werden also fermionische Systeme untersucht. Es werden hier nur zeitunabhängige Systeme betrachtet, also wird im folgenden immer nur auf die stationäre Schrödingergleichung Bezug genommen.

5.1 Atome

Ziel ist es also die (stationäre) Schrödingergleichung für Atome und weiterhin auch Moleküle zu lösen. Analytisch ist dies nur für wasserstoffähnliche Systeme möglich. Jedoch führt die daraus resultierende Begriffsbildung der **Atomorbitale** im allgemeinen Fall zum qualitativen Modell der Schalenstruktur von Atomen, welches wiederum Grundlage für das Periodensystem der Elemente ist.

5.1.1 Einelektronenatome

Zuerst wird ein Elektron betrachtet, das sich in einem **Zentralfeld** mit dem Potential V befindet. In Polarkoordinaten lautet dann die Schrödingergleichung:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + V(r)\right]\Psi(r,\vartheta,\varphi) \;=\; E\,\Psi(r,\vartheta,\varphi)$$

Dabei lautet der Laplaceoperator in Polarkoordinaten:

$$\Delta \;=\; \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\hat{\boldsymbol{l}}^2}{r^2}$$

wobei $\hat{\boldsymbol{l}}$ der Drehimpulsoperator ist und $\hat{\boldsymbol{l}}^2$ gerade mit dem Winkelanteil des Laplaceoperators übereinstimmt.

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 \;=\; -\left(\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \;+\; \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta})\right)$$

Man benutzt den Separationsansatz

$$\Psi(r,\vartheta,\varphi) \;=\; R(r)\,W(\vartheta,\varphi)$$

Daraus folgt:

$$(-2r^2)\left[-\frac{1}{2}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+V(r)-E\right]R(r)\,W(\vartheta,\varphi) \;=\; -\hat{\boldsymbol{l}}^2 R(r)\,W(\vartheta,\varphi)$$

$$\Rightarrow\; \frac{1}{R(r)}(-2r^2)\left[-\frac{1}{2}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+V(r)-E\right]R(r) \;=\; -\frac{1}{W(\vartheta,\varphi)}\,\hat{\boldsymbol{l}}^2 W(\vartheta,\varphi)$$

Also hängt die linke Seite nicht von den Winkel- und die rechte Seite nicht von den Radialkoordinaten ab. Daher müssen beide Seiten konstant ($\equiv -C$) sein und die Gleichung zerfällt in eine Differentialgleichung für den Radial- und eine für den Winkelanteil. Man betrachtet zuerst den Winkelanteil:

$$\hat{\boldsymbol{l}}^2 W(\vartheta,\varphi) \;=\; C\,W(\vartheta,\varphi)$$

Dies ist die Eigenwertgleichung für den quadrierten Drehimpulsoperator. Durch erneute Variablentrennung

$$W(\vartheta,\varphi) \;=\; p(\vartheta)\,q(\varphi) \text{ und } s \;:=\; cos\vartheta$$

gelangt man zu

$$\frac{d}{ds}\left[(1-s^2)\frac{dp}{ds}\right]+\left(C-\frac{m^2}{1-s^2}\right)p \;=\; 0$$

mit $m \;=\; 0,1,2,\ldots$ und $-\infty \;<\; p(s) \;<\; \infty$ für $s \;=\; \pm 1$. Dies ist eine Form der Legendreschen Differentialgleichung mit der Lösung:

$$C_l \;=\; l\,(l+1) \qquad l=0,1,2,\ldots$$

$$W(\vartheta,\varphi) \;=\; Y_l^m(\vartheta,\varphi) \qquad m=-l,\ldots,+l$$

mit den Kugelflächenfunktionen

$$Y_l^m(\vartheta,\varphi) \;=\; N_l^m\; P_l^m(cos\vartheta)e^{im\varphi}$$

Dabei ist

$$N_l^m \;=\; \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}$$

ein Normierungsfaktor und die

$$P_l^m(\cos\vartheta) \;=\; \frac{(-1)^{l+|m|}}{2^l\,l!}\sin^{|m|}\vartheta\;\frac{d^{l+|m|}}{d(\cos\vartheta)^{l+|m|}}\sin^{2l}\vartheta$$

sind die zugeordneten Legendreschen Polynome. Für den Radialanteil gilt damit:

$$(-2r^2)\left[-\frac{1}{2r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+V(r)-E\right]R(r) \;=\; l(l+1)\,R(r)$$

$$\Rightarrow\left[-\frac{1}{2r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+V(r)-E+\frac{l(l+1)}{2r^2}\right]R(r) \;=\; 0$$

$$\Rightarrow\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}-2V(r)+2E-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R(r) \;=\; 0$$

Das Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom besteht aus einem Elektron und einem Kern mit einem Proton. Das Zentralfeld wird durch das **Coulomb-Potential** beschrieben, der Kern als punktförmig angenommen.

$$V(r) \;=\; -\frac{e^2}{r}$$

Damit gilt:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{2}{r} + 2E - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] R(r) \;=\; 0$$

Diese Gleichung läßt sich auf eine Differentialgleichung vom Laguerreschen Typ zurückführen und damit ist auch der Radialanteil der Schrödingergleichung geschlossen lösbar:

$$R_{nl}(r) \;=\; N_{nl}\, L_{n+l}^{2l+1}(\rho)\, \rho^l\, e^{-\frac{\rho}{2}} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \quad l = 0, 1, 2, \ldots$$

Dabei ist

$$N_{nl} \;=\; -\sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3}}$$

ein Normierungsfaktor und die

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \;=\; \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{((n+l)!)^2}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!}\rho^k \qquad \text{mit } \rho \;=\; \frac{2\,r}{n\,a_0}$$

sind die zugeordneten Laguerreschen Polynome. Für die Energieeigenwerte gilt dann:

$$E_n \;=\; -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

Die Eigenfunktionen

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) \;=\; R_{nl}(r)\, Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

sind die Einelektronen-Zustandsfunktionen und werden als **Atomorbitale** bezeichnet.

Wasserstoffähnliche Systeme

Als wasserstoffähnlich bezeichnet man Einelektronensysteme mit gegenüber dem Wasserstoff höherer Kernladung Z (z.B.: He^+, Li^{2+}, Be^{3+}) . Analog zum Wasserstoffatom gilt:

$$E_n \;=\; -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2}\frac{Z^2}{n^2} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

Quantenzahlen

Für gebundene Teilchen ist die Energie quantisiert, der Index der Energieeigenwerte E_n wird als **Hauptquantenzahl n** bezeichnet. Die Eigenfunktionen ψ_{nlm_l} werden dagegen außerdem noch bzgl. ihrer **Drehimpulseigenschaften** durch die **Nebenquantenzahl** l und die **Magnetquantenzahl** m_l charakterisiert. Dabei gilt:

$$n = (1, 2, 3, ...) \quad l = (0, 1, 2, ..., (n-1)) \quad m_l = (-l, -l+1, ..., l-1, l)$$

Zu einem Eigenwert gehören gemäß ihrer unterschiedlichen Drehimpulseigenschaften

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) \;=\; n^2 \text{ verschiedene Eigenfunktionen.}$$

Also sind die Eigenwerte E_n n^2-fach entartet. Für die Nebenquantenzahl l werden auch die spektroskopischen Symbole s,p,d,f (sharp, principal, diffuse, fundamental) verwendet:

l	0	1	2	3	4	...
Bez.	s	p	d	f	g	...

5.1.2 Mehrelektronenatome

Um Mehrelektronenatome qualitativ zu untersuchen, vernachlässigt man die Wechselwirkung der Elektronen untereinander und betrachtet jedes Elektron als im Feld der Kerne und der anderen Elektronen befindlich. Dieses Gesamtfeld wird näherungsweise als Zentralfeld angenommen.
Nun ist obiges Vorgehen eingeschränkt übertragbar. Die zugehörige Schrödingergleichung läßt sich auch noch separieren und der Winkelanteil weiterhin analytisch lösen. Dies gilt aber nicht mehr für den Radialanteil. Für die Energieeigenwerte ϵ ergibt sich damit eine Abhängigkeit nicht nur von der Haupt-, sondern auch von der Nebenquantenzahl: $\epsilon = \epsilon_{nl}$. Auch ohne genaue quantitative Kenntnis der Energien im Einzelfall lassen sich die Zustandsfunktionen durch ihre bekannten Drehimpulseigenschaften charakterisieren.
Damit die Zustandsfunktion eindeutig bestimmt ist, muß den drei Quantenzahlen n, l, m_l noch die **Spinquantenzahl** m_s hinzugefügt werden. Damit liegt für einen Energieeigenwert E_n eine $2n^2$-fache Entartung vor.

Pauli-Prinzip (III)

Mit Hilfe der Quantenzahlen läßt sich das Pauli-Prinzip auch folgendermaßen formulieren: In einem quantenmechanischen System kann es nicht mehr als ein Elektron geben, dessen Zustand $\psi_{nlm_lm_s}$ durch den gleichen Satz der vier Quantenzahlen n, l, m_l, m_s charakterisiert ist.

Das Aufbauprinzip

Das Aufbauprinzip ist ein qualitatives Konzept, das auf der Kenntnis der Drehimpulseigenschaften fußt und weder die Kenntnis der radialen Zustandsfunktion noch die genauen Energiewerte benötigt. Die Elektronen nehmen Zustände möglichst geringer Energie ein. Hierbei muß das Pauliprinzip beachtet werden: je zwei Elektronen dürfen nicht in allen 4 Quantenzahlen n, l, m_l und m_s übereinstimmen. Also gibt es zu jeder Hauptquantenzahl n jeweils maximal 2 s-, 6 p-, 10 d-, 14 f-Elektronen (usw.) mit $l = 0, 1, \ldots, (n-1)$. Die Einelektronenenergien lassen sich vereinfacht folgendermaßen ordnen:

$$e_{1s} < e_{2s} < e_{2p} < e_{3s} < e_{3p} < e_{3d}, e_{4s} < e_{4p} < \ldots$$

Gemäß diesen Regeln können nun die Elektronen den Atomorbitalen zugeordnet werden. Diese sukzessive Besetzung der Elektronenniveaus motiviert die Bezeichnung Aufbauprinzip. Die Besetzung der Atomorbitale mit den vorhandenen Elektronen nach dem Aufbauprinzip führt zur Schalenstruktur der Elektronenhülle. Dies führt insbesondere zum prinzipiellen Verständnis des Periodensystems der Elemente.

5.2 Moleküle

Ein Molekül wird als System von N Elektronen und K Kernen aufgefaßt. Der zugehörige Hamiltonoperator hat in atomaren Einheiten (nichtrelativistisch, spinfrei) die folgende Form:

$$\begin{array}{rcccccccccc} \hat{\boldsymbol{H}} & = & -\frac{1}{2}\sum_i^N \nabla_i^2 & + & \sum_{i<j} \frac{1}{|r_i - r_j|} & - & \sum_i^N \sum_\alpha^K \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|} & + & \sum_{\alpha<\beta}^K \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} & - & \frac{1}{2}\sum_\alpha^K \frac{1}{M_\alpha}\nabla_\alpha^2 \\ & & \hat{\boldsymbol{T}}_{el} & + & \hat{\boldsymbol{V}}_{El-El} & + & \hat{\boldsymbol{V}}_{El-K} & + & \hat{\boldsymbol{V}}_{K-K} & + & \hat{\boldsymbol{T}}_K \end{array}$$

Dabei ist $\hat{T}$ der Operator der kinetischen, $\hat{V}$ der Operator der potentiellen Energie. R, r bezeichnen die Ortskoordinaten der Kerne bzw. Elektronen und M_α die Masse der Kerne. Ziel ist es die zugehörige Schrödingergleichung

$$\hat{\boldsymbol{H}}\ \Psi(r, R) \ = \ E\ \Psi(r, R)$$

zu lösen. Hierbei erweist sich folgende Näherung als fundamental.

5.3 Born-Oppenheimer-Näherung

Da die Probleme bei der Lösung der Schrödingergleichung für ein Mehrelektronensystem sich als sehr komplex erweisen, muß das Modell simplifiziert werden. Max Born und J.R. Oppenheimer führten 1927 eine Vereinfachung durch, die auf dem großen Unterschied der Massen von Protonen und Elektronen basiert$(m_p/m_e \approx 1836)$. Zwischen Elektronen und Kernen besteht, wobei letztere aus mehreren Protonen und etwa gleichschschweren Neutronen aufgebaut sind, etwa ein Verhältnis der Massen von 10^3 bis 10^5. Deshalb paßt sich die Bewegung der Elektronen der Bewegung der deutlich langsameren Kerne nahezu sofort an. Deshalb betrachtet man die Elektronenbewegung getrennt von der Kernbewegung, also bzgl. eines statischen Gerüstes aus Kernen. Dies ist die Born-Oppenheimer-Näherung. Näherungsweise läßt sich so die Kernbewegung von der Elektronenbewegung abtrennen. Dazu wird der Hamiltonoperator in eine Summe

$$\hat{\boldsymbol{H}} \;=\; \hat{\boldsymbol{H}}_K + \hat{\boldsymbol{H}}_e$$

zerlegt, wobei

$$\hat{\boldsymbol{H}}_K \;=\; \hat{\boldsymbol{T}}_K + \hat{\boldsymbol{V}}_{KK}$$

nur reine Kernanteile enthält, während

$$\hat{\boldsymbol{H}}_e \;=\; \hat{\boldsymbol{T}}_e + \hat{\boldsymbol{V}}_{ee} + \hat{\boldsymbol{V}}_{eK}$$

neben den reinen Elektronenanteilen auch die Elektronen-Kern-Wechselwirkung umfaßt. Mit dieser Zerlegung lassen sich die gesuchten Zustandsfunktionen näherungsweise als Produkt darstellen.

$$\psi(r,R) \;=\; \psi_e(r,R)\cdot\psi_K(R)$$

Die Funktion $\psi_e(r;R)$ hängt vom Parameter R ab. $\psi_K(R)$ beschreibt die Bewegung der Kerne. Man betrachtet die Elektronenbewegung bei fixierten Kernpositionen, also $\hat{\boldsymbol{T}}_K \;=\; 0$ und $\hat{\boldsymbol{V}}_{KK} \;=\; const.$

$$(\hat{\boldsymbol{H}}_e + \hat{\boldsymbol{V}}_{KK})\psi_e\psi_K \;=\; E\psi_e\psi_K$$

Da der Operator $\hat{\boldsymbol{V}}_{eK}$ multiplikativ ist, gilt:

$$\psi_K\hat{\boldsymbol{H}}_e\psi_e + \hat{\boldsymbol{V}}_{KK}\psi_e\psi_K \;=\; E\psi_e\psi_K$$

$$\Rightarrow \hat{\boldsymbol{H}}_e\psi_e \;=\; (E-\hat{\boldsymbol{V}}_{KK})\psi_e$$

$$\text{oder mit} \quad E_e(R) \;:=\; E-\hat{\boldsymbol{V}}_{KK}(R)$$

$$\text{folgt die Gleichung:} \quad \hat{\boldsymbol{H}}_e\psi_e(r;R) \;=\; E_e(R)\psi_e(r;R)\;,$$

die als **elektronische Schrödingergleichung** bezeichnet wird. Für die Gesamtenergie (totale Energie) gilt dann:

$$E_{tot}(R) \;=\; E_e(R) + V_{KK}(R)$$

Einsetzen des Produktansatzes in die Schrödingergleichung ergibt:

$$(\hat{H}_K + \hat{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{e}})\psi_e\psi_K \;=\; E\psi_e\psi_K$$

$$\Rightarrow \hat{T}_K\psi_e\psi_K + \hat{V}_{KK}\psi_e\psi_K + \psi_K\,\hat{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{e}}\,\psi_e \;=\; E\psi_e\psi_K$$

Man betrachtet den Laplaceoperator im 1. Term:

$$\begin{aligned}\Delta\psi_e\psi_K &= \nabla(\nabla\psi_e\psi_K)\\ &= \nabla(\psi_e\nabla\psi_K + \psi_K\nabla\psi_e)\\ &= \psi_e\nabla^2\psi_K + \psi_K\nabla^2\psi_e + 2\cdot\nabla\psi_e\nabla\psi_K\end{aligned}$$

Da der Laplace-Term in $\hat{T}_K$ noch mit dem Kehrwert der relativ schweren Kernmassen gewichtet wird und die Elektronenbewegung sich nur wenig bei kleinen Kernbewegungen ändert und damit der Gradient $\nabla\psi_e$ klein ist, wird im folgenden die Näherung

$$\hat{T}_K \psi_e \psi_K \approx \psi_e \hat{T}_K \psi_K$$

zugrunde gelegt. Damit gilt:

$$\psi_e \hat{T}_K \psi_k + \psi_e \hat{V}_{KK} \psi_K + \psi_K E_e \psi_e \;=\; \psi_e E \psi_K$$

$$\Rightarrow \quad \hat{T}_K \; \psi_K + E_{tot}(R) \; \psi_K \;=\; E \; \psi_K$$

Dies ist eine Näherung der Schrödingergleichung für die Kernbewegung.

5.4 Geometrieoptimierung

Die Born-Oppenheimer-Näherung ermöglicht es, die Energie eines chemischen Systems als Funktion der Kernkoordinaten $\vec{R}$ aufzufassen:

$$E \;=\; E(\vec{R}) \quad \vec{R} \in \mathbb{R}^{3K}$$

wobei K die Anzahl der Kerne ist.
Tatsächlich sind es nur (3 K - 6) Freiheitsgrade (bzw. (3 K - 5) bei linearen Molekülen), da Translation und Rotation eines molekularen Systems als Ganzes keinen Einfluß auf die Energie haben. Daher bilden die Potentialflächen $E(\vec{R})$ (3K-6)-dimensionale Hyperflächen in einem Raum der Dimension (3 K - 5). Die Kernanordnungen, für die die Potentialfläche **Minima** aufweist, stellen stabile Strukturen (**gebundene Zustände**) dar. Die Ermittlung solcher Minima auf der Potentialfläche wird als **Geometrieoptimierung** bezeichnet.
Die Berechnung der Energiewerte kann z.B. durch Lösen der elektronischen Schrödingergleichung

$$\hat{H}^{el}_{\vec{R}}(\vec{r}) \; \psi^{el}_{\vec{R}}(\vec{r}) \;=\; E^{el}_{\vec{R}} \cdot \psi^{el}_{\vec{R}}(\vec{r}) \quad ,$$

erfolgen. Sie enthält die Kernkoordinaten als Parameter.
Darüberhinaus sind auch Übergangszustände von Interesse. Reaktionswege verlaufen auf der Potentialfläche, vom Reaktandental über einen Sattelpunkt (**Übergangszustand**) in ein Produkttal. Das Energieprofil hat längs eines solchen Weges am Sattelpunkt ein Maximum. Ist der Sattelpunkt bekannt, kann man mit einem Gradientenverfahren in beide Täler absteigen und erhält den Reaktionsweg (Abstiegsverfahren). Alternativ kann man, beginnend im Reaktandental, versuchen einen Sattelpunkt zu erreichen (Aufstiegsverfahren). Dazu ist z.B. der Aufstieg längs der Talsohle, also jeweils der geringste Anstieg, zu wählen (Gradientenextremalwege). Es ergibt sich das Problem, daß solche Wege nicht zwangsläufig zu dem Sattelpunkt führen, von dem aus das gewünschte Produkttal erreicht wird. Es kann auch Talwege geben, die sich verzweigen oder nicht an einem Sattelpunkt enden ($\leadsto$ Differentialgeometrie). Ganz allgemein tritt die Schwierigkeit auf, daß eine Energiehyperfläche in aller Regel eine Vielzahl von Minima aufweist.

5.5 Näherungsverfahren

Die Verfahren zur Berechnung der Energie und weiterer Eigenschaften von Molekülen lassen sich folgendermaßen einteilen:

▷ empirische (Kraftfeldmethoden)

▷ semiempirische (Hückel-Methode, Extended-Hückel-Methode,...)

▷ ab-initio Methoden

Die ersteren Beiden sind historisch bedeutsam und werden in ggf. weiterentwickelten Varianten für große Systeme verwendet. Ab-initio (lat. vom Ursprung her) bedeutet in diesem Zusammenhang, daß ein Verfahren ausschließlich auf der physikalischen Grundlage, hier der Schrödingergleichung, basiert und kein chemisches Erfahrungswissen einfließt. Die elektronische Schrödingergleichung ist mit der Nebenbedingung der Antisymmetrie der Wellenfunktion das mathematische Modell, auf dem ab-initio Rechnungen für Moleküle basieren. Im Rahmen dieser Arbeit geht es ausschließlich um ab-initio Verfahren, grundlegend hierfür ist das Hartree-Fock-Verfahren.

Da die analytische Lösung der Schrödingergleichung nur in wenigen Spezialfällen, den wasserstoffähnlichen Atomen, möglich ist, müssen numerische Verfahren benutzt werden. Dabei muß die große Komplexität berücksichtigt werden: Das Energiefunktional hängt von 3 N - Ortsvariablen ab, wenn das System N Elektronen hat. Daher müsen sich direkte Lösungen mit numerischen Verfahren[1] auf kleine Moleküle beschränken. Es ist also erforderlich mit Hilfe von Näherungsverfahren die Komplexität des Problems zu reduzieren.

5.5.1 Störungsrechnung

Die Störungsrechnung ist ein wichtiges Werkzeug der mathematischen Physik. In der Formulierung der Störungstheorie[2] nach Rayleigh und Schrödinger geht es darum, für den, durch λ parametrisierten, Hamiltonoperator $\hat{\boldsymbol{H}}_\lambda$ die Koeffizienten der Taylorentwicklung von Energie und Wellenfunktion nach Potenzen von λ zu bestimmen. Im folgenden wird nicht weiter auf die Störungsrechnung eingegangen.

5.5.2 Variationsrechnung

Aus den Postulaten der Quantenmechanik folgt für den Erwartungswert der Energie des Systems im Zustand Ψ:

$$\bar{E} \;=\; \frac{<\Psi|\hat{\boldsymbol{H}}|\Psi>}{<\Psi|\Psi>} \;= <\Psi|\hat{\boldsymbol{H}}|\Psi> \qquad \text{falls } \parallel \Psi \parallel = 1$$

Im folgenden soll Ψ normiert sein und $\Psi \in D(\mathcal{H})$ gelten.
Es läßt sich folgende Variationsformulierung ableiten:

$$E_0 \;=\; \min_{\Psi\in\mathcal{H}} <\Psi|\hat{\boldsymbol{H}}|\Psi>$$

Das Minimum ist der niedrigste Energieeigenwert E_0, die Grundzustandsenergie. Die minimierende Funktion Ψ_0 ist die Eigenfunktion zum Energieeigenwert E_0 und

[1] Siehe hierzu [Gar98]

[2] [Kut92] p.97

stellt die Zustandsfunktion des Systems im Grundzustand dar. Da die Eigen(zustands-)funktionen paarweise orthogonal sind, lassen sich die angeregten Zustände sukzessive folgendermaßen berechnen:
Sei X_E^i der Eigenraum zum i-ten Eigenwert. $X_i := \bigcup_{k \leq i} X_E^k$

$$E_{i+1} = \min_{\{\Psi | \Psi \in \mathcal{H}, \Psi \perp X_i\}} < \Psi | \hat{\boldsymbol{H}} | \Psi >$$

Bevor man den Erwartungswert berechnen kann, muß ein geeigneter Ansatz für die Wellenfunktion des fermionischen Systems gefunden werden. Dies wird im nächsten Kapitel untersucht.

Teil II

Numerische Verfahren der Quantenchemie

Ein zentrales Problem ist die **Modellierung** der **Gesamtwellenfunktion**. Da ein System von **Elektronen** untersucht wird und Elektronen **Fermionen** sind, muß die Zustandsfunktion **antisymmetrisch** sein. Die Gesamtwellenfunktion wird zurückgeführt auf die Einelektronenwellenfunktionen. Dies geschieht beim **Hartree-Fock-Verfahren** mittels der **Slaterdeterminante**. Der Energieerwartungswert wird mit Hilfe einer Variationsformulierung bestimmt. Die **Energie** setzt sich zusammen aus dem **kinetischen**, dem **potentiellen** und dem **Coulombschen** Energieterm und dem Term für die **Austauschwechselwirkung** - ein rein quantenmechanischer Effekt - zu dem es kein klassisches Analogon gibt. Der Ansatz der Molekülorbitale als Linearkombination der Atomorbitale (**LCAO**) führt zu den **Roothaan-Hall-Gleichungen**, die ein **allgemeines Eigenwertproblem** darstellen:

$$F\,C = S\,C\,E$$

Die Betrachtungen werden auf **Closed-Shell** Moleküle beschränkt, also nur die **Restricted-Hartree-Fock** Methode behandelt. Um die Fockmatrix F aufstellen zu können, müssen die **Ein-** und **Zweielektronenintegrale** ausgewertet werden. Da F von der Lösung des Systems abhängt, erfolgt die Lösung iterativ bis das System **selbstkonsistent** (**SCF**) ist. Die Modellierung der Gesamtwellenfunktion durch nur eine Slaterdeterminante führt zum Problem der **Elektronenkorrelation**. Es werden Verfahren, die dieses Problem berücksichtigen, z.B. **CI** und **DFT**, behandelt und miteinander verglichen.

Kapitel 6

Modellierung der Gesamtwellenfunktion

6.1 Unabhängige unterscheidbare Teilchen

Hartree setzte als Approximation der Gesamtwellenfunktion das Produkt von N orthonormalen Wellenfunktionen ψ_i an, die Einelektronen-Molekülorbitale repräsentieren sollen:

$$\Psi = \prod_{i=1}^{N} \psi_i$$

Dieser Ansatz entspricht einem Modell unterscheidbarer Teilchen, was jedoch nicht den quantenmechanischen Eigenschaften entspricht, da so nicht die Ununterscheidbarkeit der Elektronen, die zu Antisymmetrie und Pauliprinzip führt, berücksichtigt wird.

6.2 Unabhängige identische Teilchen

Um auf der Ebene des physikalischen Modells identische Teilchen zu beschreiben, muß die Gesamtwellenfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch modelliert werden[1]. Da Elektronen fermionische Teilchen sind, verhalten sich elektronische Systeme antisymmetrisch. Deshalb verbesserte Fock den Produktansatz von Hartree, indem er die Gesamtwellenfunktion als eine normierte Slaterdeterminante ansetzte: Die beiden[2] Forderungen des Pauliprinzips und der Antisymmetrie werden durch die Determinantenabbildung geeignet beschrieben.

Definition (Slater-Determinante)

Eine **Slater-Determinante** zur Beschreibung einer elektronischen Wellenfunktion ist eine formale Determinante, gebildet aus N (Anzahl der Elektronen) Orbitalen ψ_i,

[1] siehe 4.8.2
[2] Physikalisch folgt das Paulipinzip aus der Antisymmetrie, vgl. Diskussion in 4.8.3 und 4.9.3

multipliziert mit einem Normierungsfaktor:

$$\Psi^{SD} := \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & . & . & . & \psi_1(x_N) \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ \psi_N(x_1) & . & . & . & \psi_N(x_N) \end{vmatrix}$$

Die ψ_1 , ... , ψ_N repräsentieren die besetzten Orbitale.
Damit wird der Ununterscheidbarkeit der Elektronen Rechnung getragen. Es wird allerdings ein System unabhängiger Teilchen repräsentiert. Dabei ist der Begriff "unabhängig" so zu verstehen, daß die Wechselwirkung eines Elektrons mit den restlichen (N-1) Elektronen durch die Wechselwirkung mit dem **mittleren Feld** der restlichen (N-1) Elektronen approximiert wird. Dieses mittlere Feld ist statisch und vernachlässigt die Beeinflussung der Elektronenbewegung durch die Bewegung aller anderen Elektronen: Ein Elektron befindet sich tatsächlich in einem **instantanen Feld**. Dies bedeutet, daß die Bewegung der Elektronen korreliert. Die Korrelationsenergie ist definiert als die Differenz der exakten nichtrelativistischen Energie E_{NR} des Systems und dem **HF-Limit**.
Letzteres ist das Minimum der HF-Energie über eine Basis des gesamten (unendlichdimensionalen) Raumes der zulässigen Orbitale:

$$E_{corr} := E_{NR} - E_{HF}$$

6.3 Wechselwirkende identische Teilchen

Die Korrelation, also das gegenseitige Ausweichen der Elektronen, kann man durch einen Mehr-Determinantenansatz berücksichtigen. Da die Eigenfunktionen des Systems ein vollständiges Orthonormalsystem bilden, gilt dies auch für aus Eigenfunktionen gebildete Slaterdeterminanten. Man klassifiziert diese Slaterdeterminanten durch die Anzahl der im Grundzustand besetzten Orbitale, die durch virtuelle Orbitale substituiert werden. Man spricht von einfach, zweifach, dreifach, etc. substituierten oder angeregten Konfigurationen. Verfahren, die die Gesamtwellenfunktion als Linearkombination von substituierten Slaterdeterminanten ansetzen, bezeichnet man als **Konfigurations-Wechselwirkungs-Verfahren** (**CI**: **C**onfiguration **I**nteraction). Auf diese Art von Verfahren wird kurz in Kapitel 8 eingegangen. Die $\psi_i, (N+1) \leq i \leq M$ bezeichnet man als unbesetzte (virtuelle) Orbitale.

$$\Psi^{CI} = d_0\Psi_0 + \sum_{a,r} d_a^r \Psi_a^r + \sum_{a<b,r<s} d_{ab}^{rs}\Psi_{ab}^{rs} + \sum_{a<b<c,r<s<t} d_{abc}^{rst}\Psi_{abc}^{rst} + ...$$

Dabei bezeichnet $\Psi_{ab...}^{rs...}$ eine Slaterdeterminante bei der das a-te und b-te etc. besetzte Orbital durch das s-te, r-te etc. virtuelle Orbital ersetzt worden ist.

6.4 Modellhierarchie

Damit ergibt sich folgende Hierarchie bezüglich der Modellierung der Gesamtwellenfunktion:

Methode	Ansatz Wellenfunktion	Teilchenmodell
Hartree	Orbital-Produkt	unterscheidb., unabhängig
Hartree-Fock	einzelne Slaterdeterminante	identisch, unabhängig
CI	Entwicklung in Slaterdeterminanten	identisch, abhängig

Der ursprüngliche - zu stark vereinfachende - Ansatz der Gesamtwellenfunktion als Hartree-Produkt führte nicht zu akzeptablen Ergebnissen.
Beim Hartree-Verfahren wird der Zweielektronenanteil lediglich durch die Wirkung des abstoßenden Coulomb-Potentials gegeben. Die stabilisierende und energieerniedrigende Austauschwechselwirkung fehlt. Die Korrektur der Hartree Ergebnisse durch den Fock-Ansatz liegt in der Größenordnung von 10 %.[3] Die Hartree-Fock-Methode vernachlässigt zwar die Korrelationsenergie, bietet aber einen akzeptablen Kompromiß was den Übereinstimmungsgrad mit der Realität und den Berechnungsaufwand angeht. Die allgemeinere Modellierung der Gesamtwellenfunktion, und damit die korrekte Einbeziehung der Korrelationsenergie, führt zu erheblichen Problemen bei der praktischen Berechnung, da der Aufwand sehr hoch ist.
Eine bessere Güte bei der Modellierung geht einher mit erhöhtem Aufwand bei der Berechnung, dies ist ein typisches Verhalten.

Das Hartree-Fock- und das CI-Verfahren werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt. Auf das Hartree-Verfahren wird nicht weiter eingegangen.

[3] [BG90] p.251

Kapitel 7

Das Hartree-Fock-Verfahren

Das Hartree-Fock-Verfahren ist das Standardverfahren für ab-initio Rechnungen und dient als Grundlage einer Reihe von weiterentwickelten Methoden. Es basiert auf einer Variationsformulierung, wobei der zugehörige Rayleigh-Quotient den Mittelwert der Energie darstellt, und der Beschreibung der Gesamtwellenfunktion als Slaterdeterminante der Einelektronenwellenfunktionen (Orbitale). Das zu lösende Gleichungssystem wird in drei Schritten aufgestellt:

- ▷ Energiemittelwert für eine Slaterdeterminante ermitteln
- ▷ Minimierung dieses Energiefunktionals
- ▷ Molekülorbitale als Linearkombination von festen Basisfunktionen darstellen (Linearer Variationsansatz)

7.1 Energiemittelwert für eine Slaterdeterminante

Gemäß den quantenmechanischen Postulaten betrachtet man den **Erwartungswert** der Energie, den man als arithmetisches Mittel auffassen kann:

$$\bar{E} \;=\; \langle\Psi|\hat{\boldsymbol{H}}|\Psi\rangle$$

Produkt der Einelektronenfunktionen: $$\prod_{n=1}^{N} \psi_n \;=\; \psi_1(1)\cdot\psi_2(2)\cdot\ldots\cdot\psi_N(N)$$

Antisymmetrierungsoperator $\hat{\boldsymbol{A}}$: $$\hat{\boldsymbol{A}} \;=\; \frac{1}{N!}\sum_P \sigma(P)P$$

Dieser besitzt folgende Eigenschaften[1]: $[\hat{\boldsymbol{H}},\hat{\boldsymbol{A}}]=0$, $\hat{\boldsymbol{A}}^{+}=\hat{\boldsymbol{A}}$ und $\hat{\boldsymbol{A}}^{2}=\hat{\boldsymbol{A}}$.
P bezeichnet eine Permutation.
Dann wird die Gesamtwellenfunktion nach Fock folgendermaßen angesetzt:

$$\Psi \;=\; \sqrt{N!}\,\hat{\boldsymbol{A}}\prod\psi_n(n)$$

[1] Siehe 4.8.2

Dies entspricht der normierten Slaterdeterminante Ψ^{SD}.

$$\begin{aligned} \text{Damit gilt:} \qquad E &= N! \langle \hat{\boldsymbol{A}} \prod \psi_n(n), \hat{\boldsymbol{H}}\, \hat{\boldsymbol{A}} \prod \psi_n(n) \rangle \\ &= N! \langle \prod \psi_n(n), \overset{+}{\hat{\boldsymbol{A}}}\, \hat{\boldsymbol{H}}\, \hat{\boldsymbol{A}}\, \psi_n(n) \rangle \\ &= N! \langle \prod \psi_n(n), \hat{\boldsymbol{H}}\, \hat{\boldsymbol{A}}\, \psi_n(n) \rangle \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \quad E = \sum_P \chi(P) \langle \prod \psi_n(n), \hat{\boldsymbol{H}} P \prod \psi_n(n) \rangle$$

Für den Hamiltonoperator wird die folgende Kurzform verwendet:

$$\hat{\boldsymbol{H}} = \sum_{i=1}^{N} \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{i}} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j<i}^{N} \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}$$

Wobei $\hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{i}}$ den Einelektronenoperator der kinetischen und potentiellen Energie darstellt, der auf das i-te Elektron wirkt. Analog stellt $\hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}$ den Zweielektronenoperator der Wechselwirkung der Elektronen untereinander dar. Damit gilt:

$$\begin{aligned} E \;=\; & \sum_{i=1}^{N} \sum_P \chi(P) \langle \prod \psi_n(n), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{i}}\, P \prod \psi_n(n) \rangle \\ & + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1, j>i}^{N} \sum_P \chi(P) \langle \prod \psi_n(n), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}\, P \prod \psi_n(n) \rangle \end{aligned}$$

Man betrachtet die beiden Skalarprodukte: Die Operatoren $\hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{i}}$ und $\hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}$ wirken nur auf den i-ten bzw. i und j-ten Faktor des Produkts $\prod \psi_n(n)$. Also können die anderen (N-1) bzw. (N-2) Einelektronenfunktionen vor den Operator gezogen werden.

Einelektronenterme

Man betrachtet den Summanden mit der Transposition P_{kl} mit $k, l \neq i$:

$$\begin{aligned} & \langle \prod \psi_n(n), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{i}}\, P_{kl} \prod \psi_n(n) \rangle \\ = \quad & \langle \psi_1(1), \psi_1(1) \rangle \cdot \ldots \cdot \langle \psi_i(i), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{i}}\, \psi_i(i) \rangle \cdot \ldots \\ & \cdot \langle \psi_k(k), \psi_l(l) \rangle \cdot \ldots \cdot \langle \psi_l(l), \psi_k(k) \rangle \cdot \ldots \cdot \langle \psi_N(N), \psi_N(N) \rangle \end{aligned}$$

Für orthonormale ψ_j sind n-3 Faktoren identisch 1 und zwei Faktoren verschwinden. Für P_{ki} mit $(k \neq i)$ verschwindet ein Faktor. Nur für die identische Permutation ergibt sich ein nichtverschwindendes Produkt.

Zweielektronenterme

Entsprechendes folgt für das Skalarprodukt mit dem Zweielektronenoperator $\hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}$. Man betrachtet die Transposition P_{kl} mit $k, l \neq i, j$:

$$\begin{aligned} & \langle \prod \psi_n(n), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}\, P_{kl} \prod \psi_n(n) \rangle \\ = \quad & \langle \psi_1(1), \psi_1(1) \rangle \cdot \ldots \cdot \langle \psi_i(i)\psi_j(j)\, \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}\, \psi_i(i)\psi_j(j) \cdot \ldots \\ & \cdot \langle \psi_k(k), \psi_l(l) \rangle \cdot \ldots \cdot \langle \psi_l(l), \psi_k(k) \rangle \cdot \ldots \cdot \langle \psi_N(N), \psi_N(N) \rangle \end{aligned}$$

Auch hier tritt zweimal der Faktor Null auf. Für die Permutationen $P_{ki}(k \neq i)$, $P_{kj}(k \neq j)$, $P_{li}(l \neq i)$, $P_{lj}(l \neq j)$ erhält man jeweils einen Faktor identisch Null. Ein nichtverschwindendes Produkt erhält man für die identische Permutation und $P_{ij}(i \neq j)$.

Energiemittelwert

Also folgt:

$$\begin{aligned} E = & \sum_{k=1}^{N} \langle \psi_k(i), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{i}}\, \psi_k(i) \rangle \\ & + \sum_{k=1}^{N} \sum_{l=1, l>k}^{N} \Big[\langle \psi_k(i)\psi_l(j), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}\, \psi_k(i)\psi_l(j) \rangle - \langle \psi_k(i)\psi_l(j), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}\, \psi_l(i)\psi_k(j) \rangle \Big] \end{aligned}$$

Dabei wurde eine Umbennung der Summationsindizes vorgenommen. Folgende Kurzschreibweise wird eingeführt:

$$\begin{aligned} I_k &= \langle \psi_k(i), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{i}}\, \psi_k(i) \rangle \\ J_{kl} &= \langle \psi_k(i)\psi_l(j), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}\, \psi_k(i)\psi_l(j) \rangle \\ K_{kl} &= \langle \psi_k(i)\psi_l(j), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}\, \psi_l(i)\psi_k(j) \rangle \\ \Rightarrow \quad E &= \sum_{k=1}^{N} I_k + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N} \sum_{l=1}^{N} (J_{kl} - K_{kl}) \end{aligned} \tag{7.1}$$

Interpretation der Energieterme

Die Ein- und Zweielektronenintegrale lassen sich physikalisch folgendermaßen interpretieren:
I_k stellt den Mittelwert potentieller Energie bezüglich des Kernfeldes und der kinetischen Energie eines Elektrons im Spinorbital ψ_k dar.
J_{kl} kann als quantenmechanisches Analogon der klassischen Coulombschen Wechselwirkung aufgefaßt werden und wird daher als **Coulomb-Integral** bezeichnet.
K_{kl} hat kein klassisches Analogon, es ist auf einen rein quantenmechanischen Effekt zurückzuführen. Dieses Integral resultiert aus der Berücksichtigung der **Ununterscheidbarkeit** der Elektronen in Form des Slaterdeterminantenansatzes. Da es also die Austauschbarkeit der Teilchen modelliert, wird es auch als **Austauschintegral** bezeichnet.

7.2 Minimierung des Energieerwartungswertes

Das Energiefunktional muß nun unter der Nebenbedingung der Orthonormalität der Orbitalfunktionen minimiert werden. Die Nebenbedingung:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

wird mit der Methode der Langrangeschen Multiplikatoren in das Funktional eingearbeitet.

Damit ergibt sich folgender Variationsansatz:

$$
\begin{aligned}
&\sum_{k=1}^{N} \langle \delta\psi_k(i), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{i}}\, \psi_k(i) \rangle \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N} \sum_{l=1, l\neq k}^{N} \Big(\langle \delta\psi_k(i)\psi_l(j), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}\, \psi_k(i)\psi_l(j) \rangle + \langle \psi_k(i)\delta\psi_l(j), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}\, \psi_k(i)\psi_l(j) \rangle \\
&\quad - \langle \delta\psi_k(i)\psi_l(j), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}\, \psi_l(i)\psi_k(j) \rangle - \langle \psi_k(i)\delta\psi_l(j), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}\, \psi_l(i)\psi_k(j) \rangle \\
&\quad - \epsilon_{kl} \langle \delta\psi_k(i), \psi_l(j) \rangle \Big)
\end{aligned}
$$

Da $\hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}$ symmetrisch ist, sind das zweite und dritte und auch das vierte und fünfte Skalarprodukt substantiell identisch. Somit folgt:

$$
\begin{aligned}
&\sum_{k=1}^{N} \left\langle \delta\psi_k(i), \left(\hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{i}} + \sum_{l=1, l\neq k}^{N} \langle \psi_l(j), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}\, \psi_l(j) \rangle - \epsilon_{kl} \right) \psi_k(i) \right\rangle \\
&- \sum_{k=1}^{N} \left\langle \delta\psi_k(i), \left(\sum_{l=1, l\neq k}^{N} \langle \psi_l(j), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}\, \psi_k(j) \rangle \right) \psi_l(i) \right\rangle = 0
\end{aligned}
$$

Da diese Gleichung für beliebige Variationen $\delta\psi_k^*(i)(k = 1, 2, .., N)$ erfüllt sein soll, müssen die Faktoren im Integranden bzgl. der Koordinaten des i-ten Elektrons für alle k verschwinden. Also gilt:

$$
\left(\hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{i}} + \sum_{l=1, l\neq k}^{N} \langle \psi_l(j), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}\, \psi_l(j) \rangle - \epsilon_{kl} \right) - \left(\sum_{l=1, l\neq k}^{N} \langle \psi_l(j), \hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{ij}}\, \psi_k(j) \rangle \right) \psi_l(i) = 0 \quad ,
$$

für $k = 1, 2, ..., N$.

$$
\begin{aligned}
\text{Coulomboperator:} \qquad \hat{\boldsymbol{J}}_l(i)\psi_k(i) &= \left(\int \frac{\psi_l(j)\psi_l(j)}{r_{ij}} \right) \psi_k(j) \\
\text{Austauschoperator:} \qquad \hat{\boldsymbol{K}}_l(i)\psi_k(i) &= \left(\int \frac{\psi_l(j)\psi_k(j)}{r_{ij}} \right) \psi_l(i)
\end{aligned}
$$

Durch eine geeignete lineare Transformation läßt sich die Lagrange-Matrix auf Diagonalgestalt transformieren, dabei ändert sich die Gesamtwellenfunktion bis auf Normierung nicht. Also gilt:

$$
\left(\hat{\boldsymbol{h}}_{\boldsymbol{i}} + \sum_{l=1}^{N} [\hat{\boldsymbol{J}}_l(i) - \hat{\boldsymbol{K}}_l(i)] \right) \psi_k(i) \; = \; \epsilon_k \psi_k(i)
$$

$$
\hat{\boldsymbol{f}}(i)\; \psi_k(i) \; = \; \epsilon_k\; \psi_k(i)
$$

Es ist zu beachten, daß die Zweielektronenoperatoren von der Lösung abhängen. Da das System der Eigenfunktionen des hermiteschen Operators $\hat{\boldsymbol{f}}$ vollständig ist, existieren unendlich viele Lösungen dieser Eigenwertgleichung. Für die Berechnung der Gesamtwellenfunktion des Grundzustandes, die ja durch die Slaterdeterminante approximiert wird, sind jedoch nur die N energetisch niedrigsten (besetzten) Orbitale relevant.

7.3 Roothaan-Hall-Gleichungen

Für die praktische Lösung der Fock-Gleichungen erweist sich ein linearer Variationsansatz als sinnvoll: Die Molekülorbitale werden als Linearkombination der Atomorbitale der im Molekül enthaltenen Atome angesetzt. (**LCAO** - Methode: **l**inear **c**ombination of **a**tomic **o**rbitals). Die Atomorbitale φ_k werden dann auch als Basisfunktionen bezeichnet.

$$\psi_i \;=\; \sum_{k=1}^{M} c_{ik}\,\varphi_k \qquad 1 \le i \le N$$

Von einem geschlossenschaligen (closed shell) Molekül spricht man, wenn die Elektronenniveaus jeweils paarweise mit Elektronen antiparallelen Spins aufgefüllt sind, die Orbitale also entweder doppelt oder gar nicht besetzt sind. Also sind alle N/2 Ortsorbitale doppelt besetzt. Da die Austauschwechselwirkung nur zwischen Elektronen gleichen Spins auftritt, gilt für geschlossenschalige Systeme für den Energieerwartungswert:

$$E \;=\; \sum_{\mu,\nu}^{M} P_{\mu\nu}\left(h_{\mu\nu} + \frac{1}{2}\sum_{\rho,\sigma}^{M} P_{\rho\sigma}\left[(\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\rho\nu)\right]\right)$$

$$P_{\mu\nu} := 2\sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} c^*_{i\mu}c_{i\nu} \qquad \text{Dichtematrix} \tag{7.2}$$

Dies führt auf ein allgemeines Eigenwertproblem, die sogenannten **Roothaan-Hall-Gleichungen**:

$$\boldsymbol{F\,C} \;=\; \boldsymbol{S\,C\,E} \tag{7.3}$$

Dabei ist F die Fockmatrix, C die Matrix der Eigenvektoren, also der Entwicklungskoeffizienten der Molekülorbitale in den Basisfunktionen, S die Überlappungsmatrix und E steht für die Eigenwerte.

Fock-Matrix F: $$F_{\mu\nu} \;:=\; h_{\mu\nu} + \sum_{\rho\sigma} P_{\rho\sigma}\left[(\mu\nu,\rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma,\rho\nu)\right]$$

Einelektronenintegral: $$h_{\mu\nu} \;:=\; \int \varphi_\mu \hat{\boldsymbol{h}} \varphi_\nu \qquad \text{mit } \hat{\boldsymbol{h}} \;=\; -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}$$

Zweielektronenintegral[2]: $$(\mu\nu,\rho\sigma) \;:=\; \int\!\!\int \varphi^*_\mu(i)\varphi_\nu(i)\frac{1}{r_{ij}}\varphi^*_\rho(j)\varphi_\sigma(j)\,dr_i dr_j$$

Überlappungsmatrix S: $$S_{\mu\nu} \;:=\; \int \varphi_\mu\varphi_\nu$$

Die Auswertung der Zweielektronenintegrale stellt das Hauptproblem der Berechnung dar, da der Aufwand ohne weitere Maßnahmen $\mathcal{O}(N^4)$ ist. Aus der Definition des Zweielektronenintegrals ist eine dreifache Vertauschungssymmetrie ersichtlich, damit skaliert der Aufwand mit $\frac{n^4}{8}$.

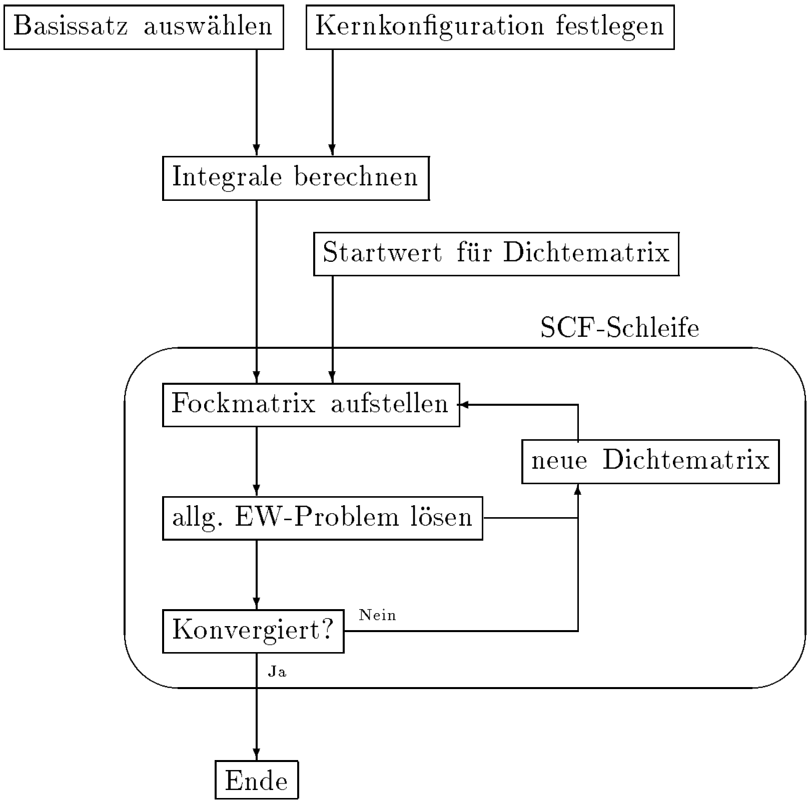
7.4 SCF

Die Nichtlinearität des Energiefunktionals führt dazu, daß der Fockoperator bzw. die Fockmatrix von der Lösung abhängt. Eine einfache Methode dieses nichtlineare System zu lösen besteht nun darin, iterativ Lösungen zu berechnen, wobei die Fockmatrix jeweils mit Hilfe der vorhergehenden Lösung aufgestellt wird. Dies wird fortgeführt, bis alte und neue Lösungen sich nur noch hinreichend wenig voneinander unterscheiden, d.h. die neu berechneten Orbitale mit denen, aus denen die Fockmatrix aufgebaut wurde, konsistent sind. Daher bezeichnet man diese Vorgehensweise als **S**elf **C**onsistent **F**ield (**SCF**). Üblicherweise werden Methoden, die die Roothaan-Hall-Gleichungen lösen als **SCF**-Verfahren bezeichnet.
Beim **RHF** (<u>R</u>estricted <u>H</u>artree <u>F</u>ock) setzt man paarweise gleiche Ortsanteile und Energien der Orbitale an. Dagegen werden beim **UHF** (<u>U</u>nrestricted <u>H</u>artree <u>F</u>ock) Verfahren unterschiedliche Ortsanteile und Orbitalenergien für Elektronen einer Schale zugrundegelegt. Beim UHF ist die Wellenfunktion jedoch nicht notwendigerweise Eigenfunktion des Gesamtspinoperators.

[2]Elektronenwechselwirkungsintegral (**e**lectron **r**epulsion **i**ntegral, ERI)

Schema SCF-Prozedur

Die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung mittels einer SCF-Prozedur läßt sich durch folgendes Schema illustrieren:



Dieses Schema beschreibt das Vorgehen beim konventionellen SCF: Die Integrale werden einmalig berechnet und ggf. abgespeichert und dann zur Aufstellung der Fock-Matrix benutzt. Bei dieser Variante werden schnell die Grenzen des Hauptspeichers gesprengt, sogar der Festplattenplatz wird bei großen Molekülen in signifikantem Maße in Anspruch genommen. Außerdem ist das Laden der Daten zeitintensiv. Beim Direct SCF erfolgt die Neuberechnung der Integrale bei Bedarf bei jedem Iterationsschritt neu. Diese Methode hat den Vorteil die Limitierung durch den Speicherplatz zu umgehen und so auch die Berechnung größerer Moleküle zu ermöglichen. Jedoch erfordert dies einen erhöhten Zeitaufwand durch die wiederholte Berechnung der Integrale.
Das Thema Basissätze wird in Kapitel 12 behandelt. Die Festlegung der Kernkonfiguration gehört zur Geometrieoptimierung (5.4) auf die in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen wird. Dem mathematisch zentralen Problem der Integration sind die Kapitel 13 und 14 gewidmet. Als Startwert für die Dichtematrix kann z.B. der wechselwirkungsfreie Fall ($P \equiv 0$) benutzt werden. Das Aufstellen der Fockmatrix geschieht nach 7.3. Die Lösung des allgemeinen Eigenwertproblems wird in Kapitel 15 behandelt. Als Ergebnis erhält man die Eigenvektoren, aus denen gemäß 7.2 die neue Dichtematrix berechnet wird. Bei zu langsamer Konvergenz oder dem Auftreten von Zyklen müssen geeignetere Methoden benutzt werden.

Kapitel 8

Konfigurationswechsel-wirkungsmethoden

Wie schon in Kapitel 6 ausgeführt, wird die Elektronenkorrelation beim Hartree-Fock-Verfahren nicht erfaßt. Eine Möglichkeit diesem Mangel abzuhelfen sind die Konfigurationswechselwirkungsverfahren. Diese Bezeichnung ist eher physikalisch motiviert. Aus mathematischer Sicht ist es ausreichend die Modellierung der Gesamtwellenfunktion zu betrachten.

Gesamtwellenfunktion

Beim **CI** - Verfahren wird, wie schon unter 6.3 erwähnt, die Gesamtwellenfunktion als Linearkombination von Slaterdeterminanten angesetzt.

$$\Psi^{CI} \; = \; d_0 \, \Psi_0 + \sum_{a,r} d_a^r \, \Psi_a^r + \sum_{a<b, r<s} d_{ab}^{rs} \, \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{a<b<c, r<s<t} d_{abc}^{rst} \, \Psi_{abc}^{rst} + \dots$$

Wird zur Bildung der Slaterdeterminanten der gesamte - unendlichdimensionale - Orbitalraum zugrundegelegt, so liegt eine unendliche Reihe vor. Für praktische Zwecke werden die Orbitale jedoch durch Linearkombination von M Basisfunktionen approximiert. Dann gibt es

$$K \; := \; \binom{M}{N}$$

Möglichkeiten zur Bildung von Slaterdeterminanten.

Mittelwert der Energie

Damit ergibt sich, unter geringfügiger Änderung der Notation, für den Energieerwartungswert:

$$\begin{aligned} E \; &= < \Psi^{CI} | \hat{\boldsymbol{H}} | \Psi^{CI} > \\ &= \sum_{k=1}^{K} \sum_{l=1}^{K} a_k \, a_l < \Psi_k^{SD} | \hat{\boldsymbol{H}} | \Psi_l^{SD} > \end{aligned}$$

Minimierung des Energieerwartungswertes

Die Minimierung des Energieerwartungswertes führt auf ein allgemeines Eigenwertproblem:

$$H\,a \;=\; E\,S\,a \qquad \text{mit}$$

$$H_{kl} \;:=< \Psi_k^{SD}|\hat{\boldsymbol{H}}|\Psi_l^{SD} >, \quad S_{kl} \;:=< \Psi_k^{SD}|\Psi_l^{SD} >$$

Die Matrix H ist dünn besetzt.

Full CI

Werden alle Slaterdeterminanten zur Bildung von Ψ^{CI} berücksichtigt, so bezeichnet man die, diesem Ansatz zugeordneten, Verfahren als **Full CI**.

Truncated CI

Die Beschränkung auf endlich viele Terme führt zu Methoden, die als **Truncated CI** bezeichnet werden. Diese limitierten CI Rechnungen kann man durch den Grad der Berücksichtigung von angeregten Slaterdeterminanten klassifizieren. Werden Determinanten bis zum n-fachen Anregungsgrad zugrunde gelegt, so gibt es

$$K \;:=\; \binom{N}{n}\binom{M-N}{n}$$

Möglichkeiten zur Determinantenbildung.
Ein Standardfall ist die Beschränkung auf einfach- und zweifach-angeregte Determinanten: **CI-SD** (**S**ingle, **D**ouble). Bei diesen Methoden werden nur die Entwicklungskoeffizienten der Determinanten variiert.

Weitere Varianten

Es exitieren zahlreiche Varianten des oben beschriebenen Konzepts:
MCSCF (Multi Configuration SCF): Sowohl Entwicklungskoeffizienten der Determinanten als auch Koeffizienten der Orbitale werden optimiert.
CASSCF (Complete Active Space SCF): nur ein Teil der Orbitale ist aktiv.
Darüberhinaus existieren weitere Varianten.
Die Größenordnung der Anzahl der Determinanten kann bei CI-Rechnungen bei 10^5 bis 10^6 liegen.

Kapitel 9

Dichte-Funktional-Theorie

Eine weitere Methode zur Berechnung der Korrelationsenergie beruht auf der **Dichte-Funktional-Theorie**. Sie basiert auf der Idee, die **Energie als Funktional der Elektronendichte** aufzufassen. Daher soll zuerst kurz der Begriff der Elektronendichte eingeführt werden.

9.1 Theorie der Elektronendichte

Der Begriff der Elektronendichte basiert auf der Betrachtung der räumlichen Verteilung der Ladung eines Systems in Entsprechung zur Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. Für ein einzelnes Elektron ist dies einfach die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(r)|^2$. Für ein Mehrelektronensystem definiert man entsprechend:

Definition (Elektronendichte)

$$\varrho(r) := N \cdot \int \ldots \int |\Psi(r, s_1, x_2, \ldots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \ldots dx_N$$

Bemerkung: $\varrho(r)$ gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte an, <u>ein</u> Elektron an der Stelle r anzutreffen

$$\text{Es gilt:} \quad \int \varrho(r)\, dr \;=\; N \qquad \text{(Nebenbedingung)} \tag{9.1}$$

Definition (Zwei-Teilchendichte)

$$\tilde{\varrho}(r_1, r_2) \;:=\; \frac{N(N-1)}{2!} \cdot \int \ldots \int |\Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, x_3, \ldots, x_N)|^2 ds_1 ds_2 dx_3 \ldots dx_N$$

$$\varrho_1(r_1) \;=\; \frac{2}{N-1} \int \tilde{\varrho}(r_1, r_2) dr_2$$

$$\begin{aligned}
\text{Slaterdeteminante } \rightsquigarrow \varrho_1(x) &= \sum_{i=1}^{N} \phi_i^*(x)\phi_i(x) \\
\tilde{\varrho}(1,2) &= \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N} \phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\phi_i(1)\phi_j(2) - \phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\phi_i(2)\phi_j(1) \\
\hat{\varrho}(\Psi)(x) &= \sum_{i=1}^{N} \delta(x - x_i)\Psi
\end{aligned}$$

9.2 Dichte-Funktional-Theorie

Im Gegensatz zu den Konfigurationswechselwirkungsmethoden wird der Hartree-Fock-Ansatz jedoch nicht bzgl. der Wellenfunktion modifiziert, sondern das Energiefunktional um Wechselwirkungsterme ergänzt. Dies führt auf ein Verfahren, das mit nur **einer einzelnen Slaterdeterminante** als Wellenfunktion bzgl. der Elektronenkorrelation exakt ist.

9.3 N - Elektronen-System

Ein N-Elektronen-System nimmt im Feld der Kerne, das hier als äußeres Potential v aufgefaßt wird, einen stationären (Grund-)zustand ein. Damit sind alle Eigenschaften des Moleküls festgelegt, so auch die Elektronendichte. Mathematisch schlägt sich dies darin nieder, daß durch das Potential v der Hamiltonoperator

$$\begin{aligned}
\hat{\boldsymbol{H}} &= -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2 \;+\; \sum_{i=1}^{N} v(x_i) \;+\; \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N} w(|r_i - r_j|) \\
&= \qquad \hat{\boldsymbol{T}} \qquad + \qquad \hat{\boldsymbol{V}} \qquad + \qquad \hat{\boldsymbol{W}}
\end{aligned}$$

für ein N-Elektronen-System festgelegt ist. Der wechselwirkungsfreie Fall wird als **Referenzfall** bezeichnet:

$$\begin{aligned}
\hat{\boldsymbol{H}}^0 &= \hat{\boldsymbol{T}} + \hat{\boldsymbol{V}} \qquad (\hat{\boldsymbol{W}} \equiv 0) \\
\hat{\boldsymbol{H}}(v)\;\Psi_0(v) &= E_0(v)\;\Psi_0(v)
\end{aligned}$$

Mittels des Variationsprinzips ergeben sich die Grundzustandsenergie E_0 und die Zustandsfunktion Ψ_0 durch Minimierung des Energiemittelwertes:

$$E_0 = < \Psi_0|\hat{\boldsymbol{H}}|\Psi_0 > = \min_{\Psi} < \Psi|\hat{\boldsymbol{H}}|\Psi >$$

Somit läßt sich die Energie als Funktion des äußeren Potentials auffassen: $E = E(v)$. Im folgenden wird nur der Grundzustand des Systems betrachtet. Das System wird also durch das äußere Potential und die Anzahl der Elektronen vollständig beschrieben. Da die Elektronendichte implizit auch die Anzahl der Elektronen enthält, versucht man nun - unter Umkehrung der **kausalen Verhältnisse** - das Potential v als Funktion der Elektronendichte ϱ aufzufassen: $v = v(\varrho)$. Die Frage ist also, ob es für jede gegebene Dichte ϱ höchstens ein Potential, für das ϱ die Dichte des Grundzustandes ist, gibt. Diese Fragestellung wird durch das Hohenberg-Kohn-Theorem geklärt. Dieses sichert die Existenz eines Energiefunktionals $E = E(\varrho)$.

Definition (Menge der zulässigen Potentiale)

$\mathcal{V}_N \;:=\; \{v \in L^p \mid \hat{\boldsymbol{H}}(v) \text{ hat einen Grundzustand } \} \qquad 1 \leq p \leq \infty$

9.4 Hohenberg-Kohn-Theorem

Voraussetzung: Sei $v_1 - v_2 \neq const$, $v_1, v_2 \in \mathcal{V}_N$
Behauptung: Dann gilt: $\varrho(v_1) \neq \varrho(v_2)$

Beweis: (indirekt)

Seien $\hat{\boldsymbol{H}}_1(v), \hat{\boldsymbol{H}}_2(v), \Psi_1, \Psi_2, E_1, E_2$ die zugeordneten Hamiltonoperatoren, Eigenfunktionen und Grundzustandsenergien.
Annahme: $\exists\, v_1, v_2 : v_1 - v_2 \neq const$ mit $\Psi_1 \equiv \Psi_2 =: \Psi$

$$
\begin{aligned}
& H_1\Psi \;=\; E_1\Psi \qquad \wedge \qquad H_2\Psi \;=\; E_2\Psi \\
\Rightarrow \quad & (H_1 - H_2)\Psi \;=\; (E_1 - E_2)\Psi \\
\Rightarrow \quad & \sum_{i=1}^{N}(v_1(x_i) - v_2(x_i))\Psi \;=\; (E_1 - E_2)\Psi \\
\Rightarrow \quad & \Psi \equiv 0, \text{ also } \Psi \text{ keine Eigenfunktion für } v \in L^p. \text{ (Widerspruch)}
\end{aligned}
$$

Also: $\Psi_1 \neq \Psi_2$
Annahme: $\exists\, v_1, v_2 : v_1 - v_2 \neq const$ mit $\varrho(v_1) \;=\; \varrho(v_2)$

$$
\begin{aligned}
E_1 \;&=\; < \Psi_1|\hat{\boldsymbol{H}}_1|\Psi_1 > \\
&<\; < \Psi_2|\hat{\boldsymbol{H}}_1|\Psi_2 > \qquad \text{da } \Psi_1 \neq \Psi_2 \\
&=\; < \Psi_2|\hat{\boldsymbol{H}}_2|\Psi_2 > + < \Psi_2|\hat{\boldsymbol{H}}_1 - \hat{\boldsymbol{H}}_2|\Psi_2 > \\
&=\; E_2 + \int \varrho(r)(v_1(r) - v_2(r))\, dr \\
& \text{Analog gilt: } E_2 \;<\; E_1 + \int \varrho(r)(v_2(r) - v_1(r))\, dr \\
& \Rightarrow \qquad E_1 + E_2 \;<\; E_2 + E_1 \text{ (Widerspruch)} \qquad \square
\end{aligned}
$$

Also ist $v \in \mathcal{V}_N$ eine (eindeutige) Funktion der Grundzustandsdichte ϱ .

Definition (Menge der zulässigen Elektronendichten)

$\mathcal{A}_N := \{\varrho \mid \varrho$ ist die Elektronendichte, die zum Grundzustand eines N-Teilchen Systems gehört$\}$

Definition (Hohenberg-Kohn-Funktional)

$$F_{HK}(\varrho) \;:=\; E(v(\varrho)) - \int v(\varrho)\, \varrho\, dx \qquad \varrho \in \mathcal{A}_N$$

Wobei gilt:

$$\langle\Psi|\,\hat{\boldsymbol{V}}\,|\Psi\rangle \;=\; \int v(\varrho)(x)\int\ldots\int|\Psi|^2 dx_2\ldots dx_N\;dx \;=\; \int v(\varrho)(x)\;\varrho(x)\;dx$$

Mit Hilfe des Hohenberg-Kohn-Funktionals wird also die Energie in den Potentialterm und alle übrigen Anteile zerlegt.

9.5 Variationsformulierung

Ziel ist es für die Energie, betrachtet als Funktional der Elektronendichte, eine Variationsformulierung zu finden: Dazu betrachtet man $F_{HK} + \int v\varrho\,dx$ als Funktional zweier unabhängiger Variablen ϱ und v.
Sei $\varrho \in \mathcal{A}_N \rightarrow\; \exists\,\tilde{v} \;=\; \tilde{v}(\varrho)$, davon unabhängig wird $v \in \mathcal{V}_N$ gewählt. Dann gilt:

$$\begin{aligned}
F_{HK}(\varrho) + \int v\varrho\,dx \;&=\; F_{HK}(\varrho) + \int \tilde{v}\varrho\,dx + \int (v-\tilde{v})\varrho\,dx \\
&=\; E(\tilde{v}) + \int (v-\tilde{v})\varrho\,dx \\
&=\; \langle\Psi_0(\tilde{v})|\hat{\boldsymbol{H}}(\tilde{v})|\Psi_0(\tilde{v})\rangle + \int (v-\tilde{v})\varrho\,dx \\
&=\; \langle\Psi_0(\tilde{v})|\hat{\boldsymbol{H}}(v)|\Psi_0(\tilde{v})\rangle \\
&\geq\; E(v)
\end{aligned}$$

Man erhält folgende **Variationsformulierung des Dichtefunktionals**:

$$E(v) \;=\; \min_{\varrho\in\mathcal{A}_N}\left\{F_{HK}(\varrho) + \int v\;\varrho\;\;dx\right\} \qquad v \in \mathcal{V}_N$$

9.6 Herleitung der Kohn-Sham-Gleichungen

Es wird die Variation des Dichtefunktionals untersucht. Man beginnt mit der kinetischen Energie im wechselwirkungsfreien Fall.

9.6.1 Referenzfall

Man betrachtet den Referenzfall ($\hat{\boldsymbol{W}} \equiv 0$):

Definition: $\quad T(\varrho) := E(v(\varrho)) - \int v(\varrho)\;\varrho\;\;dx$

T ist das von der Dichte abhängige Funktional der kinetischen Energie im wechselwirkungsfreien Fall, während E^0_{kin} und E_{kin} die kinetische Energie im Referenz- bzw. allgemeinen Fall in Abhängigkeit von der Zustandsfunktion beschreiben. Die Existenz von T wird durch das Hohenberg-Kohn-Theorem gesichert.

Definition: $\mathcal{A}^0_N := \{\varrho \mid \varrho$ gehört zu einem Grundzustand von N Teilchen, der durch eine Determinantendarstellung repräsentiert wird. $\}$

$\mathcal{A}_N^0$ ist der Definitionsbereich von T.

Ansatz der Wellenfunktion als Slaterdeteminante $\rightsquigarrow$

$$\varrho(x) = \sum_{i=1}^{N} \phi_i^*(x)\phi_i(x) \qquad \text{wobei die } \phi_i \text{ die Orbitale bezeichnen}$$

Einige Hilfsmittel aus der Funktionalanalysis

Diracsche Delta'funktion'[1]: $\int f(x)\,\hat{\boldsymbol{\delta}}(x-x')\,dx = f(x')$

Darstellung einer Linearform: $L_\psi(\phi) = \langle\phi|\psi\rangle \rightsquigarrow (\mathcal{L}^p)^* \cong \mathcal{L}^q \quad \text{mit } \frac{1}{p}+\frac{1}{q}=1$

Variation: $F(\phi) = \int \phi\psi\,dx \quad \phi \in \mathcal{L}^p\ ,\ \psi \in \mathcal{L}^q \Rightarrow \frac{\delta F(\phi)}{\delta\phi} = \psi$

Koordinatenwechsel:

$$\begin{aligned}\frac{\delta\varrho(x')}{\delta\varrho(x)} &= \frac{\delta}{\delta\varrho(x)}\int \varrho(x)\,\hat{\boldsymbol{\delta}}(x-x')\,dx \\ &= \hat{\boldsymbol{\delta}}(x-x')\end{aligned}$$

Variation der kinetischen Energie

$$E_{kin}^0 = \langle\Phi_0^0|\,\hat{\boldsymbol{T}}\,|\Phi_0^0\rangle = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\langle\phi_i|\nabla^2|\phi_i\rangle$$

$$\frac{\delta\varrho(x')}{\delta\phi_i^*(x)} = \hat{\boldsymbol{\delta}}(x-x')\phi_i(x)$$

$$\begin{aligned}\frac{\delta E_{kin}^0}{\delta\phi_i^*(x)} &= -\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(x) \\ &= \int \frac{\delta T}{\delta\varrho(x')}\frac{\delta\varrho(x')}{\delta\phi_i^*(x)}\,dx' \\ &= \int \frac{\delta T}{\delta\varrho(x')}\,\hat{\boldsymbol{\delta}}(x-x')\phi_i(x)\,dx' \qquad = \phi_i(x)\int \frac{\delta T}{\delta\varrho(x')}\,\hat{\boldsymbol{\delta}}(x-x')\,dx' \\ &\overset{Dirac}{=} \frac{\delta T}{\delta\varrho(x)}\phi_i(x)\end{aligned}$$

$$\frac{\delta E_{kin}^0}{\delta\phi_i^*(x)} = -\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(x) = \frac{\delta T}{\delta\varrho(x)}\phi_i(x)$$

[1] Eigentlich handelt es sich um eine Distribution, also eine stetige Linearform, aber das ist ein Kapitel für sich ...

Nun wendet man das Variationsprinzip auf

$$E(\varrho) \;=\; F_{HK}(\varrho) \;+\; \int v\;\varrho\;dx$$

an, wobei im Referenzfall $F_{HK} \equiv T$ gilt. Die Nebenbedingung bzgl. der Elektronendichte 9.1 wird mit Lagrangemultiplikatoren ϵ_i eingearbeitet.

$$\begin{aligned}
\frac{\delta}{\delta\varrho}\{T + \int v\;\varrho\;dx\} &= 0 \\
\Rightarrow \qquad \frac{\delta}{\delta\varrho}\left\{T + \int \varrho v\;dx - \epsilon_i\left(\int \varrho\;dx - N\right)\right\}\phi_i &= 0 \\
\Rightarrow \qquad \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(x) - \epsilon_i\right)\phi_i &= 0
\end{aligned}$$

9.6.2 Wechselwirkungsfall

Jetzt wird wieder der Fall $\hat{\boldsymbol{W}} \not\equiv 0$ betrachtet:
Man zerlegt das Hohenberg-Kohn-Funktional in den gerade untersuchten kinetischen Teil im wechselwirkungsfreien Fall, den Coulombanteil und einen nicht explizit bekannten Austausch- und Korrelationsanteil:

$$\begin{aligned}
F_{HK}(\varrho) &= T(\varrho) + E_H(\varrho) + E_{XC}(\varrho) \quad \text{mit } \varrho \in \mathcal{A}_N \cap \mathcal{A}_N^0 \\
E_H(\varrho) &:= \frac{1}{2}\int\int \varrho(r')w(|r'-r|)\varrho(r)drdr' \\
E_{XC}(\varrho) &:= F_{HK}(\varrho) - T(\varrho) - E_H(\varrho) \;=\; E_{kin} - T + E_{ww} - E_H
\end{aligned}$$

Dabei bezeichnet der Hartree-Energie-Term E_H die Energie der Coulomb-Wechselwirkung. Der Kohn-Sham Austausch- und Korrelationsterm (**EX**change & **C**orrelation) E_{XC} beinhaltet einerseits die Veränderung der kinetischen Energie gegenüber dem Referenzzustand und andererseits die Differenz zwischen der Gesamtwechselwirkungsenergie der Elektronen untereinander und dem Coulomb-Term.

$$\begin{aligned}
E &= F_{HK} + E_{pot} \;=\; E_{kin} + E_{pot} + E_{ww} \\
&= T \quad + E_{pot} \,+\, E_H \,+\, E_{XC} \\
v_H &:= \int \varrho(r')w(|r'-r|)dr' \quad \text{(Hartree-Potential)} \qquad , \; v_{XC} \;:=\; \frac{\delta E_{XC}}{\delta\varrho(x)} \\
E(\varrho) &= T(\varrho) + \int v\varrho + \int v_H\varrho + E_{XC}(\varrho) \\
\frac{\delta E(\varrho)}{\delta\varrho} &= 0 \quad \Rightarrow \quad \textbf{Kohn-Sham-Gleichungen:}
\end{aligned}$$

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(x)\right)\;\phi_i(x) \;=\; \epsilon_i\;\phi_i(x) \;\;\text{mit } v_{eff} := v + v_H + v_{XC}$$

9.7 Das DFT-Verfahren

Die Lösung der Kohn-Sham Gleichungen liefert also Orbitale und Energien, die die Korrelationsenergie berücksichtigen, dies sogar obwohl als Wellenfunktion nur eine einzelne Slaterdeterminante angesetzt wird. Jedoch liegen Austausch- und Korrelationspotential nicht explizit vor, und es ist zur Zeit auch kein Weg bekannt, diese systematisch zu ermitteln bzw. zu approximieren. Man ist auf heuristische Näherungen angewiesen. Ein grundlegender Ansatz ist hierbei das einfache Modell des homogenen Elektronengases. Somit sind DFT-Verfahren im engeren Sinne nicht als ab-initio Verfahren zu bezeichnen, sondern zu den semiempirischen zu rechnen, da Austausch- und Korrelationspotentiale mit Hilfe empirischer Methoden optimiert werden. Da v_{eff} von den Lösungen ϕ_i abhängt, liegt wieder eine **SCF-Struktur** vor. Die Hartree-Fock-Gleichungen können von ihrer Struktur her als Spezialfall der Kohn-Sham-Gleichungen interpretiert werden, wobei der HF-Austauschterm mit dem KS-Austauschterm korrespondiert und der Korrelationsanteil vernachlässigt wird. Dies wird durch folgendes Schema illustriert, wobei die Bezeichnungen analog denen in 7.1 gewählt sind.

Methode	Modell Wellenfunktion	Energieterme
Hartree	Orbital-Produkt	I + J
HF	Slaterdeterminante	I + J + K
DFT	Slaterdeterminante	I + J + K_X + K_C

Ein wesentlicher Unterschied der Konzepte besteht jedoch darin, daß beim HF-Verfahren die beste Ein-Determinanten-Näherung an den Grundzustand, hingegen bei der KS-Methode die beste Näherung an die Elektronendichte des Grundzustandes gesucht wird, die nicht mit einer Determinante der Orbitale übereinstimmen muß. Daher sind die Energiewerte vergleichbar, die Orbitale jedoch nicht. Die Theorie ist auf den Grundzustand beschränkt. Die DFT-Methode benötigt, je nach Wahl des Austausch- und Korrelationspotentials, nur etwa den doppelten Aufwand gegenüber dem HF-Verfahren [2]. Das DFT-Verfahren eignet sich besonders gut[3] für die Berechnungen bei Übergangsmetallen[4].

[2] [Han94] p.108

[3] [KS96] p.76

[4] [Win96]: Der Begriff des Übergangselements bwz. des Übergangsmetalls ist historisch im Rahmen früher Untersuchungen über die Periodizität der Elemente entstanden. Im Periodensystem nach Mendelejev war zu erkennen, daß die Elemente der Gruppe VIII in einigen Eigenschaften der Gruppe VII, in anderen der Gruppe I ähneln, und somit eine Art von Übergang bilden. In moderner Definition sind Übergangselemente durch d- und/oder f- Valenzelektronen gekennzeichnet. Beispiele: Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au

Kapitel 10

Vergleich wichtiger Verfahren

Hier seien zwei weitere wichtige Verfahren zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation, die wie CI als Post-Hartree-Fock-Verfahren bezeichnet werden können, kurz erwähnt.

10.1 Møller-Plesset-Methode

Das Verfahren von Møller und Plesset (**MP**) basiert auf der **Störungsrechnung** nach Rayleigh und Schrödinger[1]. Dabei wird der Beitrag der Korrelationsenergie als (kleine) Störung aufgefaßt. Üblich sind Verfahren, die Störungen bis zweiter (MP2) oder vierter Ordnung (MP4) berücksichtigen.

10.2 Verfahren auf Basis der Theorie gekoppelter Paare

Bei der gekoppelte-Paar-Theorie (Coupled Cluster, **CC**) wird davon ausgegangen, daß sich Paare von Elektronen gemäß dem Pauli-Prinzip nicht "zu nahe" kommen dürfen[2] und daher die Paarkorrelationen den größten Anteil an der Elektronenkorrelation ausmachen. Dieser Ansatz hat den Vorteil gegenüber der Störungsrechnung, daß sie auch noch bei großen Störungen bzw. Beiträgen der Elektronenkorrelation anwendbar ist.

10.3 Kriterien

Zentrales Kriterium für die Beurteilung der Güte eines Verfahrens in quantitativer Hinsicht ist der Bedarf an Speicherplatz und Rechenzeit. Vor allem spielen jedoch auch qualitative Aspekte eine entscheidende Rolle. Die wesentlichen Kriterien dieser Art sind:

- ▷ Elektronenkorrelation
- ▷ Größenkonsistenz
- ▷ Variationalität

[1] [SO96] p.320
[2] [KS96] p.69

Darüberhinaus spielen auch weiter Aspekte eine Rolle. So versagt die RHF-Methode bei der Dissoziation, also dem Auseinanderbringen der Kerne, z.B. beim Wasserstoffmolekül H_2, also beim Überführen des Moleküls in zwei voneinander getrennte Wasserstoffatome. Dies ist der Fall, weil für beide Elektronen nur ein gemeinsames Ortsorbital zur Verfügung steht, dies ist für weit entfernte Kerne sicherlich unrealistisch. Ebenfalls werden schwierige Bindungsverhältnisse z.B Dreifachbindung beim Stickstoffmolekül N_2 nur unzureichend wiedergegeben.

10.3.1 Elektronenkorrelation

Beim Hartree-Fock-Verfahren wird die Elektronenkorrelation nicht berücksichtigt. Andere Verfahren berechnen die Korrelationsenergie mit unterschiedlicher Güte, wobei nicht nur der Approximationsfehler in quantitativer Hinsicht wichtig ist, sondern auch die a-priori Kenntnis, daß die Energie nicht unterschätzt wird, die exakte Energie also eine untere Schranke bildet. Optimal ist natürlich die korrekte Berücksichtigung der Elektronenkorrelation, wobei der Fehler lediglich parametrisch von der Basiswahl abhängt (Full CI). Ist der große, hierbei entstehende, Aufwand nicht mehr tragbar, so hat Truncated CI immer noch die Eigenschaft, daß die berechnete Energie zwischen E_{NR} und der HF-Energie liegt. Bei anderen Verfahren ist nicht sicher, ob die berechnete Energie nicht auch unter E_{NR} liegt. Bei Anwendung solcher Verfahren ist chemisches Hintergrundwissen und Erfahrung von besonders großer Bedeutung.

10.3.2 Größenkonsistenz

Das Kriterium der Größenkonsistenz (size consistency, **s.c.**) fordert, daß die berechnete Energie für ein Ensemble aus nicht wechselwirkenden Teilen eines Moleküls der Summe der einzeln berechneten Energien für die isolierten Teilsysteme entspricht.

$$\text{z.B.} \qquad E(AA) \;=\; 2\,E(A)$$

Allgemeiner kann man fordern, daß die Energie für ein System von N wechselwirkenden Teilchen im Grenzfall $N \to \infty$ zur Anzahl N der Teilchen proportional wird. Dies ist wichtig für die Untersuchung relativer Energie von Molekülen unterschiedlicher Größe und für die Berechnung von Dissoziationsenergien.

10.3.3 Variationalität

Verfahren, denen das Variationsprinzip zugrunde liegt, haben den Vorteil, daß bekannt ist, daß je tieferliegend die Energie ist, desto besser - im Sinne des jeweiligen Energiefunktionals - ist auch die Approximationsqualität. Wenn das Energiefunktional jedoch nicht exakt ist (DFT), kann die berechnete Energie die exakte Energie auch unterschreiten.

10.4 Vergleich

In den Vergleich wird auch die **UHF**-Methode[3] einbezogen.

Verfahren	E_{corr}	**s.c.**	variationell
UHF	$-$	$+$	$+$
Full CI	$++$	$+$	$+$
Truncated CI	$+$	$-$	$+$
MP	$+$	$+$	$-$
CC	$+$	$+$	$-$
DFT	$+$	$+$	$+/-$

Oft wird dem Kriterium der Größenkonsistenz eine größere Bedeutung als der Variationalität zugesprochen. [4]

[3] Vergleiche Abschnitt 7.4

[4] [Lev91] p.514

Kapitel 11

Analyse des Korrelationsproblems

Wie schon in Kapitel 6 'Modellierung der Gesamtwellenfunktion' erwähnt, stellt der Ansatz einer Slaterdeterminante als Gesamtwellenfunktion eine Einschränkung dar. Die physikalische Interpretation wurde in diesem Kapitel kurz aufgezeigt. Aber dieser Sachverhalt läßt sich auch rein mathematisch betrachten, dies soll im folgenden geschehen. Es wird nun untersucht, wie diese Einschränkung aufgehoben, also die Elektronenkorrelation korrekt berücksichtigt werden kann. Hierzu werden verschiedene Sichtweisen geschildert.

11.1 Antisymmetrische Gesamtwellenfunktion

11.1.1 Slaterdeterminante

Die Slaterdeterminante stellt einen **Spezialfall** einer antisymmetrischen Gesamtwellenfunktion dar, die bei Zugrundelegung einer endlichen Anzahl von Basisfunktionen (Orbitalen) gebildet werden kann. Für M normierte Funktionen gibt es $\binom{M}{N}$ Möglichkeiten eine formale Determinante $\Psi_{k_1,\ldots,k_N}$ $(1 \leq k_1, \ldots, k_N \leq M)$ bzgl. einer N $\times$ N - Matrix zu bilden.

$$\Psi^{SD}_{k_1,\ldots,k_N} := \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(x_1) & . \; . \; . & \psi_{k_1}(x_N) \\ . & . \; . \; . & . \\ . & . \; . \; . & . \\ . & . \; . \; . & . \\ \psi_{k_N}(x_1) & . \; . \; . & \psi_{k_N}(x_N) \end{vmatrix}$$

Beim Hartree-Fock-Verfahren werden nur die **N energetisch niedrigsten** - also die im Grundzustand besetzten - Molekülorbitale verwendet:

$$\Psi^{HF} := \Psi^{SD}_{1,\ldots,N}$$

11.1.2 Linearkombination von Slaterdeterminanten

Die allgemeine antisymmetrische Wellenfunktion läßt sich durch Linearkombination von Slaterdeterminanten zu jeweils N Orbitalen aus der Vereinigungsmenge von besetzten und virtuellen Orbitalen (Gesamtanzahl M) aufstellen:

$$\Psi^{CI} := \sum_{1 \leq k_1 < \ldots < k_N \leq M} \Psi^{SD}_{k_1,\ldots,k_N}$$

$$\mathcal{H}^{CI} := \text{span}\left(\{\Psi^{SD}_{k_1,\ldots,k_N}\}\right) \quad , \quad \dim \mathcal{H}^{CI} = \tbinom{M}{N} \;, \quad 1 \leq k_1 < \ldots < k_N \leq M$$

ist damit der Raum der antisymmetrischen Wellenfunktionen bzgl. eines endlichen Systems von M Basisorbitalen ϕ_i.

Es ist klar, daß Räume der antisymmetrischen Wellenfunktionen sich von diesem Raum $\mathcal{H}^{CI}$ nicht substantiell unterscheiden, sondern lediglich in Darstellung und Interpretation variieren können.

11.1.3 Verallgemeinerte Slaterdeterminnte

Der Zusammenhang zwischen der Slaterdeterminanten und dem Ansatz für eine allgemeine antisymmetrische Gesamwellenfunktion läßt sich auch folgendermaßen illustrieren:

$$\begin{aligned}
\Psi^{SD} &= \sum_P \sigma(P)\, \psi_1(P(1)) \cdot \ldots \cdot \psi_N(P(N)) \\
&= \sum_P \sigma(P) \left(\sum_{k_1=1}^{M} C_{1k_1}\ \phi_{k_1}(P(1)) \right) \cdot \ldots \cdot \left(\sum_{k_N=1}^{M} C_{Nk_N}\ \phi_{k_N}(P(N)) \right) \\
&= \sum_P \sigma(P) \sum_{k_1,\ldots,k_N}^{M} C_{1k_1} \cdot \ldots \cdot C_{Nk_N}\ \ \phi_{k_1}(P(1)) \cdot \ldots \cdot \phi_{k_N}(P(N)) \\
&= \sum_{k_1,\ldots,k_N}^{M} C_{1k_1} \cdot \ldots \cdot C_{Nk_N}\ \ \det(\phi_{k_i}(j))_{i,j} \quad (r \neq s \Rightarrow k_r \neq k_s) \\
&= \sum_{k_1 < \ldots < k_N} \sum_Q C_{1Q(k_1)} \cdot \ldots \cdot C_{NQ(k_N)}\ \ \det\left(\phi_{Q(k_i)}(j)\right)_{i,j} \\
&= \sum_{k_1 < \ldots < k_N} \sum_Q C_{1Q(k_1)} \cdot \ldots \cdot C_{NQ(k_N)}\ \sigma(Q)\ \det\left(\phi_{k_i}(j)\right)_{i,j} \\
&= \sum_{k_1 < \ldots < k_N} \underbrace{\det(C_{rk_s})_{r,s}}_{\text{Pauliprinzip}} \quad \underbrace{\det\left(\phi_{k_i}(j)\right)_{i,j}}_{\text{Antisymmetrie}}
\end{aligned}$$

Man erkennt, daß die erste Determinante das Pauliprinzip und die zweite die Antisymmetrie gegenüber Vertauschung der Ortsvariablen (Elektronen) garantiert. Damit ist auch offensichtlich, daß diese beiden Forderungen - im mathematischen Modell - unabhängig voneinander sind.
Offensichtlich bleiben diese beiden Eigenschaften erhalten, wenn jeder Summand noch mit einem Faktor ω gewichtet wird.

$$\Psi^{\omega}(1,2,\ldots,N) := N_{\omega} \sum_{k_1 < \ldots < k_N} \omega_{[k_1,k_2,\ldots,k_N]}\ \det\left(C_{r(k_s)}\right)_{r,s}\ \det\left(\phi_{k_i}(j)\right)_{i,j}$$

wobei $1 \leq k_i \leq M$, $1 \leq i, j \leq N$, N die Anzahl der Elektronen und M die Anzahl der Basisfunktionen ϕ_l ist. N_ω ist eine Normierungskonstante.

11.2 Räume von Gesamtwellenfunktionen

In diesem Abschnitt werden die Räume zulässiger Gesamtwellenfunktionen abstrakt beschrieben.

11.2.1 Allgemeine Gesamtwellenfunktionen

Der Raum der Gesamtwellenfunktionen eines Systems von N-Teilchen wird durch das Tensorprodukt von N Einteilchenzustandsräumen $\mathcal{H}_1$ gebildet:

$$\mathcal{H} \;=\; \mathcal{H}_1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_1$$

Die Realisierung des Hilbertraumes muß die Quadratintegrabilität berücksichtigen und erfolgt darüberhinaus in Abhängigkeit des Definitionsbereiches der verwendeten quantenmechanischen Operatoren. Der Standardfall ist der Sobolevraum $H^{2,2}$ für den Laplaceoperator Δ.
Für praktische Berechnungen ist es erforderlich die Orbitale durch Linearkombinationen von M festen Basisfunktionen zu approximieren (LCAO):

$$\mathcal{H}_1^M \;:=\; \text{span}\,(\chi_1, \ldots, \chi_M) \qquad \dim \mathcal{H}_1^M = M$$

$$\mathcal{H}^M \;=\; \mathcal{H}_1^M \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_1^M$$

Zur Verdeutlichung, daß der unendlichdimensionale Funktionenraum gemeint ist, werden auch folgende Bezeichnungen verwendet:

$$\mathcal{H}^\infty \;=\; \mathcal{H}_1^\infty \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_1^\infty$$

$$\text{Es gilt:} \qquad \mathcal{H}_1^M \subset \mathcal{H}_1^\infty \quad \text{und} \quad \mathcal{H}^M \subset \mathcal{H}^\infty$$

11.2.2 Fermionische Gesamtwellenfunktionen

Der Raum der Gesamtwellenfunktionen eines fermionischen Systems mit N-Teilchen, in dem das Pauliprinzip und die Antisymmetrie gegenüber Vertauschung der Teilchenkoordinaten gewährleistet sind, wird mit $\mathcal{H}_{as}$ bezeichnet. $\mathcal{H}_{as}$ ist das **antisymmetrische äußere Produkt** $\otimes_a$ der Hilberträume $\mathcal{H}_1$ der Einteilchenwellenfunkionen.

$$\mathcal{H}_{as} \;=\; \mathcal{H}_1 \otimes_a \cdots \otimes_a \mathcal{H}_1$$

Analog gilt mit den Bezeichnungen wie oben:

$$\mathcal{H}_{as}^M \;=\; \mathcal{H}_1^M \otimes_a \cdots \otimes_a \mathcal{H}_1^M \qquad \mathcal{H}_{as}^\infty \;=\; \mathcal{H}_1^\infty \otimes_a \cdots \otimes_a \mathcal{H}_1^\infty$$

Antisymmetrierung führt zu einer hohen Dimension der Funktionenräume. Aufgrund dieser Komplexität sind Vereinfachungen bzw. Näherungen unerläßlich.

11.3 Verfahren

11.3.1 Hartree-Fock-Verfahren

Beim Hartree-Fock-Verfahren wird der Energieerwartungswert bzgl. einer Slaterdeterminante minimiert:

$$E_0 \;=\; \min_{\Psi^{HF}} < \Psi^{HF}|\hat{\boldsymbol{H}}|\Psi^{HF} >$$

Durch den linearen Variationsansatz wird über die Entwicklungskoeffizienten c_{ik} der Molekülorbitale in den Basisfunktionen minimiert:

$$E_0 \;=\; \min_{c_{ik}} < \Psi^{HF}|\hat{\boldsymbol{H}}|\Psi^{HF} > \;=\; \min_{c_{ik}} \left(\sum_{\mu,\nu}^{M} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu}^{M} \sum_{\rho,\sigma}^{M} P_{\mu\nu}\, P_{\rho\sigma} \left[(\mu\nu|\rho\sigma) - (\mu\sigma|\rho\nu) \right] \right)$$

mit $P_{\mu\nu} := 2\, \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}}\; c_{i\mu}^{*} c_{i\nu}$ und der Nebenbedingung der Orthonormalität der Molekülorbitale.

11.3.2 Konfigurationswechselwirkungsmethoden

Ein Verfahren, das die Elektronenkorrelation berücksichtigt, erhält man, wenn man den Energieerwartungswert bzgl. Ψ^{CI} minimiert:

$$\begin{aligned} E_0 \;&=\; \min_{\Psi^{CI} \in \mathcal{H}^{CI}} < \Psi^{CI}|\hat{\boldsymbol{H}}|\Psi^{CI} > \\ &=\; \min_{a_k} \left(\sum_{k=1}^{K} \sum_{l=1}^{K} a_k\, a_l < \Psi_k^{SD}|\hat{\boldsymbol{H}}|\Psi_l^{SD} > \right) \end{aligned} \tag{11.1}$$

11.3.3 Weitere Aspekte

Die verallgemeinerte Slaterdeterminante läßt sich als Ψ^{HF} interpretieren, wenn man für die Basisfunktionen ϕ_l die Atomorbitale ansetzt und $\omega_{k_1,\ldots,k_N} = 1$ wählt. Für die besetzten und virtuellen Molekülorbitale entspricht sie gerade Ψ^{CI}. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Atomorbitale anzusetzen und die $\omega_{k_1,\ldots,k_N}$ als Parameter variieren zu lassen. Werden alle Faktoren als Koeffizienten der Integrale zusammengefaßt, erhält man so ein Energiefunktional mit sehr komplexer innerer Struktur der Koeffizienten. Dies wird in Abschnitt 11.6 ausgeführt.
Die Gesamtwellenfunktion eines fermionischen Systems kann im Sinne einer k-Form interpretiert werden (vgl. Abschnitt 11.4). Dies kann sinnvoll sein, um mglw. Aussagen über solche Strukturen auch in diesem Kontext anwenden zu können.
Alternativ zum Energiefunktional der Wellenfunktion, kann man die Energie auch in Abhängigkeit der Ladungsdichte betrachten. Auf Probleme dieser Sichtweise im Sinne der DFT wird kurz in Abschnitt 11.5 hingewiesen.

11.4 Gesamtwellenfunktion fermionischer Systeme als k-Formen

$$\psi_i \in \mathrm{span}(\chi_1, \ldots, \chi_M) = \mathcal{H}_1^M =: V \cong \mathbb{R}^M$$

Sei $x = (x_1, \ldots, x_N)$. Dann betrachtet man für jedes x die multilineare Abbildung:

$$\hat{\omega}_x(\psi_1, \ldots, \psi_n) := \sum_{k_1,\ldots,k_N} C_{1k_1} \cdot \ldots \cdot C_{Nk_N}\, a_{k_1,\ldots,k_N;x}$$

mit

$$a_{k_1,\ldots,k_N,x} \ := \ N_{k_1,\ldots,k_N;x}\ \det(\chi_{k_i}(x_j))_{k_i,j}$$

$$\hat{\omega}_x \in Alt^k V\ ,\ \dim ALT^k V = \binom{M}{N}\ ,\ k = N = \#\ \text{Elektronen}$$

$$\hat{\omega}_x(\psi_1, \ldots, \psi_n) = \sum_{k_1,\ldots,k_N} C_{1k_1} \cdot \ldots \cdot C_{Nk_N}\, N_{k_1,\ldots,k_N;x}\ \det(\chi_{k_i}(x_j))_{k_i,j}$$

Damit gilt:

$$\forall x \in \mathbb{R}^{3N}: \quad \hat{\omega}_x(\psi_1, \ldots, \psi_N) \ = \ \Psi^{\omega}(x)$$

Damit läßt sich der allgemeine Antisymmetrierungsoperator

$$\hat{A}^{\hat{\omega}} : (\psi_1, \ldots, \psi_N) \to \Psi$$

punktweise als Alternierende k-Form auffassen.

11.5 Darstellbarkeit der Elektronendichte

Die Elektronendichte ist von besonderem Interesse, da sie die Eigenschaften eines Systems eindeutig bestimmt[1]. Jedoch stößt die Verlagerung des Minimierungsprozesses vom Raum der Wellenfunktionen auf den der Dichten auf die Schwierigkeit der Charakterisierung des Raumes der Dichten, die von einer antisymmetrischen Grundzustandsfunktion herrühren, da dieser Zusammenhang noch nicht gänzlich geklärt ist[2]. Dies ist also die Frage nach dem Definitionsbereich des Kohn-Hohenberg Energiefunktionals.
Eine Dichte ρ wird als **v-darstellbar** bezeichnet, falls sie mit einer antisymmetrischen Wellenfunktion des Grundzustandes zu $\hat{\boldsymbol{H}}$, mit dem äußeren Potential v, assoziiert ist. ρ heißt **N-darstellbar**, falls sie von einer antisymmetrischen Wellenfunktion gewonnen werden kann.
N-Darstellbarkeit ist eine schwächere Bedingung als v-Darstellbarkeit.
Eine Dichte ρ ist N-darstellbar, wenn die Bedingungen

$$\rho(r) \geq 0\ , \qquad \int \rho(r) dr = N \ \text{und} \ \int |\nabla \rho^{\frac{1}{2}}|^{\frac{1}{2}} dr < \infty$$

erfüllt sind. Ein Weg das Problem der v-Darstellbarkeit zu umgehen, ist eine Umformulierung des Energiefunktionals und der Variationsformulierung in einer Art und Weise, so daß die N-Darstellbarkeit eine geeignete Charakterisierung des Definitionsbereiches ist [3].

[1] vgl. Abschnitt 9.3
[2] [PY89] p.53
[3] [PY89] p.56

11.6 Energieerwartungswert als Funktional von Dichtekoeffizienten

Es stehen zwei Vorgehensweisen zur Berechnung des Energieerwartungswertes zur Verfügung. Ausgehend von dem allgemeinen Ansatz

$$E_0 \; = \; \min_{\Psi \in \mathcal{H}_{as}^{M}, ||\psi||=1} < \Psi | \hat{\boldsymbol{H}} | \Psi >$$

wird beim CI-Verfahren die Energie gemäß Gleichung 11.1 dargestellt. Bei der zweiten Möglichkeit wird der Energieerwartungswert nach den Integralen bzgl. der Basisfunktionen geordnet. In Analogie zu den Roothaan-Hall-Gleichungen, lassen sich die Koeffizienten vor den Integralen zusammenfassen:

$$E(Q_{\mu\nu}, \tilde{Q}_{\mu\nu\rho\sigma}) \; = \; \sum_{\mu,\nu}^{M} Q_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu}^{M} \sum_{\rho,\sigma}^{M} \tilde{Q}_{\mu\nu\rho\sigma} [(\mu\nu|\rho\sigma) - (\mu\sigma|\rho\nu)]$$

Dies führt auf die Frage nach dem Definitionsbereich dieses Energiefunktionals in den Dichtekoeffizienten Q und $\tilde{Q}$. Diese Dichtekoeffizienten korrespondieren gerade mit den Ein- und Zweiteilchenmatrizen.

Das erste intentionale Vorgehen hat den Vorteil, daß durch das Einbringen physikalischen und chemischen Wissens erhebliche Vereinfachungen vorgenommen werden können und so zahlreiche Terme wegfallen. Das zweite extentionale verzichtet darauf, läßt aber hoffen, abstraktere mathematische Aussagen - sofern diese existieren - anwenden zu können. Ersterer Weg wird in der Quantenchemie - aufgrund der bereits erzielten Erfolge - bevorzugt.

Teil III

Numerische Simulation

Eine wesentliche Aufgabe der numerischen Simulation besteht im Aufstellen und Lösen der **Roothaan-Hall-Gleichungen**:

$$F\,C = S\,C\,E$$

Basisfunktionen und -sätze, die ein essentieller Bestandteil des Hartree-Fock-Verfahrens sind, werden vorgestellt. Bzgl. der gewählten Basisfunktionen werden die **Integrale** der **Überlappung**, der **kinetischen**, der **potentiellen** und der **Wechselwirkungsenergie** berechnet. Die 3- bzw. 6-dimensionalen Integrale der s-Orbitale lassen sich analytisch auf das **eindimensionale Integral**

$$F_j(T) = \int_0^1 u^{2j}\, e^{-Tu^2}\, du$$

reduzieren. Mit Hilfe der **Rekursionsformeln** nach **McMurchie-Davidson** kann die Berechnung der Integrale zu höheren Orbitalen auf den Fall der s-Orbitale zurückführt werden. Die Roothaan-Hall-Gleichungen stellen ein allgemeines Eigenwertproblem dar und werden mittels **Cholesky-Reduktion** auf ein **gewöhnliches Eigenwertproblem** überführt und dann durch den **Householder**-Algorithmus auf Tridiagonalgestalt transformiert. Sämtliche Eigenwerte und -vektoren werden mit dem **QL-Verfahren** bestimmt.
Die **Implementierung** ist in der Programmiersprache C erfolgt.
Folgende Moleküle sind berechnet worden:

- Wasserstoffmolekül (H_2)
- Ionisierter Heliumwasserstoff (HeH^+)
- Methan (CH_4)
- Ammoniak (NH_3)
- Wasser (H_2O)
- Fluorwasserstoff (FH)
- Stickstoffmolekül (N_2)
- Kohlenmonoxid (CO)
- Distickstoffdifluorid (N_2F_2)
- Benzol (C_6H_6)

Bei der Berechnung wurde die **Molekülsymmetrie** nicht berücksichtigt. Die charakteristischen Daten der **berechneten Moleküle**: Struktur, Ladung, Geometrie und Koordinaten, werden beschrieben. Die **Validierung** liefert zwei Ergebnisse: Zum einen ist das RHF-Verfahren korrekt programmiert worden und zum anderen ist für viele Anwendungen das Hartree-Fock-Verfahren - was die Güte der Approximation an die Realität angeht - nicht ausreichend.
Die **Elektronendichte** der berechneten Moleküle wird **visualisiert**.

Kapitel 12

Basissätze

Zur Aufstellung der Roothaan-Hall-Gleichung (7.3) müssen im Sinne des LCAO-Ansatzes Basisfunktionen festgelegt werden, durch die die Molekülorbitale als Linearkombinationen dargestellt werden. Dies führt auf die Frage nach der Wahl einer geeigneten Basis ggf. eines Erzeugendensystems für den, den unendlichdimensionalen Funktionenraum approximierenden, endlichdimensionalen Teilraum.

$$\psi_i(r) \;=\; \sum_{k=1}^{M} c_{ik}\; \chi_k(r) \qquad 1 \le i \le N$$

Ausgehend von der Interpretation, sich Moleküle als aus Atomen zusammengesetzt vorzustellen, kann man die Atomorbitale der im Molekül enthaltenen Atome als Basisfunktionen benutzen. Es ist zu berücksichtigen, daß der Aufwand bei der Berechnung der Zweielektronenintegrale[1] $\langle \chi_\mu \chi_\nu | \chi_\rho \chi_\sigma \rangle$ gering gehalten werden muß. Je nachdem, auf wieviel Zentren sich die auftretenden Basisfunktionen verteilen, spricht man von Ein-, Zwei-, Drei und Vierzentrenintegralen.

12.1 Basisfunktionen

12.1.1 Slater-Funktionen

Unter theoretischen Aspekten sind Slater-Funktionen, (STO : **S**later **t**ype **o**rbitals) besonders geeignet, weil sie den Orbitalen der wasserstoffähnlichen Atome ähneln. Außerdem haben sie für $r \to 0$ und $r \to \infty$ das korrekte Verhalten.

$$S(\zeta, n, l, m; r, \vartheta, \varphi) \;=\; N \cdot r^{(n-1)} \cdot e^{-\zeta \cdot r} \cdot Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$$

Dabei ist N eine Normierungskonstante, Zeta die effektive Ladung des Atomkerns und n,l,m die Quantenzahlen[2]. Nachteilig ist die aufwendige Berechnung der Vierzentrenintegrale.

[1] vgl. Definition 7.3 auf Seite 44
[2] vgl. 5.1.1 auf Seite 29

12.1.2 Gauß-Orbitale

Deshalb sind Gauß-Orbitale (**GTO** : **G**aussian **t**ype **o**rbitals) eingeführt worden. In kartesischen Koordinaten sind sie wie folgt definiert:

$$G(\alpha, n, l, m; x, y, z) \;=\; N \cdot x^l \cdot y^m \cdot z^n \cdot e^{-\alpha \cdot r^2}$$

Dabei ist N eine Normierungskonstante, x,y,z sind kartesische Koordinaten mit $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Die auftretenden Parameter n, l, m sind aber **keine** Quantenzahlen, sondern nur formale Exponenten. Jedoch klasifiziert man GTO's nach der Summe L = l + m + n : s-Typ (L=0), p-Typ (L=1), d-Typ (L=2), usw. Probleme treten bei GTO's des d- und höheren Typs auf. So existieren für den d-Typ nur 5 linear unabhängige und orthogonale GTO's, während es 6 d-Typ Funktionen gibt. Der Vorteil der Gauß-Orbitale liegt darin, daß das Produkt zweier Gauß-Orbitale wieder ein solches ist, wodurch sich die Berechnung von Vierzentrenintegralen erheblich vereinfacht. Hingegen ist das asymptotische Verhalten schlecht.

Linearkombination von Gauß-Orbitalen

Den besten Kompromiß zwischen einfacher Berechenbarkeit und realistischem asymptotischen Verhalten stellt die Approximation von Slater-Funktionen durch eine Linearkombination von Gauß-Orbitalen dar:

$$\chi_\mu \;=\; \sum_{l=1}^{K} d_{\mu l}\, G(\alpha_l)$$

Diese Linearkombination bezeichnet man als **Kontraktion**. In diesem Kontext werden die Gauß-Orbitale G als **primitive** Basisfunktionen bezeichnet. Die Exponentialkoeffizienten der Gauß-Orbitale α_l und die Kontraktionskoeffizienten d_l kann man aus Berechnungen an Atomen erhalten.

12.2 Basissätze

Es gibt eine große Vielfalt an Basissätzen mit diversen Notationen, so daß die eingeschränkte Überschaubarkeit zu folgender Vermutung verleiten mag: “There are probably as many basissets defined for polyatomic calculations as there are quantum chemists”[3]. Andererseits ist die Struktur der einzelnen Basissätze wohlbegründet und ausgerichtet auf Anforderungen wie geringstmöglicher Berechnungswaufwand, möglichst gute allgemeine Verwendbarkeit oder besonders leistungsfähige Modellierung für spezielle Anwendungen. “The Choice of basissets is not nearly the black art, however, that it may first appear.”[4].

12.2.1 Minimaler Basissatz

Ein Basisatz bei dem pro besetztem Atomorbital im Grundzustand nur eine Basisfunktion benutzt wird, nennt man **minimalen Basissatz**. Dies ist so zu verstehen, daß für alle Orbitale zu einer Nebenquantenzahl eine Basisfunktion angesetzt

[3] [SO96] p. 180
[4] [SO96] p. 180

wird, solange mindestens ein Orbital dieser Schale wirklich besetzt ist. Die folgende Tabelle[5] zeigt die Anzahl der Basisfunktionen in minimalen Basissätzen für einige Elemente:

Periode	1.	2.	3.	4.	4.	5.	5.
Elemente	H-He	Li-Ne	Na-Ar	K,Ca	Sc-Kr	Rb,Sr	Y-Xe
Anzahl	1	5	9	13	18	22	27

Dabei ist die Besetzumg der Orbitale nach dem Aufbauprinzip[6] zu berücksichtigen. Der Standardfall für einen minimalen Basissatz ist STO-NG, bei der N[7] primitive Gauß-Orbitale kontrahiert werden, um ein STO zu approximieren. Der wichtigste Fall ist STO-3G. Um den Integrationsaufwand zu reduzieren, können für die Basisfunktionen einer Schale gemeinsame Exponenten benutzt werden.

12.2.2 Erweiterter Basissatz

Da die Hartree-Fock-Methode variationell ist, kann im Rahmen des LCAO-Ansatzes durch Vergrößerung des Basissatzes das HF-Limit sukzessive besser approximiert werden. Werden für jedes besetzte Atomorbital zwei Kontraktionen angesetzt, so spricht man von einer double-zeta Basis (**DZ**). Diese Begriffsbildung beruht darauf, daß der Exponent einer Slaterfunktion üblicherweise mit dem Buchstaben ζ bezeichnet wird. Analog werden auch die Bezeichnungen triple-zeta und quadruple-zeta Basis benutzt.

Split-Valence

Es erweist sich als sinnvoll für innere und äußere Atomorbitale unterschiedlich aufwendige Ansätze zu machen, da die Rumpforbitale eines Atoms innerhalb eines Moleküls weniger deformiert werden und einen weit geringeren Anteil an den Bindungseigenschaften haben als die Valenzorbitale. Man spricht dann von einem **split-valence** Basissatz.
Ein typisches Beispiel ist ein valence-triple-zeta Basissatz (**VTZ**), bei dem für die inneren Atomorbitale 6 primitive Gauß-Orbitale zu einer Basisfunktion kontrahiert werden und für die Valenzelektronen drei Kontraktionen mit jeweils drei, zwei und einem primitiven Gauß-Orbital angesetzt werden.

Polarisationsfunktionen

Wenn man Basisfunktionen mit höherer Drehimpulsquantenzahl, als die im Grundzustand besetzten Atomorbitale besitzen, verwendet, so bezeichnet man diese als **Polarisationsfunktionen**.

[5] [KS96] p.115
[6] Siehe 5.1.2
[7] Ausnahmsweise ist hier nicht die Anzahl der Elektronen gemeint

Diffuse Funktionen

Für Moleküle, bei denen Elektronen auch für größere Kernabstände noch signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeiten aufweisen (z.B. Anionen), ermöglicht die Verwendung von sogenannten **diffusen Basisfunktionen** mit sehr kleinen Exponenten - dies entspricht einem stark delokalisierten Orbital - noch eine gute Modellierung.

12.2.3 Beispiel

6-31+G* Basissatz für Stickstoff[8]

Elektronenkonfiguration: $1s^2, 2s^2, 2p^3$

'6-31' bedeutet 'split-valence'
a) Innere Schale: 1s
▷ 1s: eine Basisfunktion, gebildet durch 6 GTOs

b) Valenzschale: 2s und 2p ($2p_x, 2p_y, 2p_z$)
▷ 2s: zwei Basisfunktionen, von denen eine durch drei und die andere durch ein GTO gebildet wird
▷ 2p: ebenso
Summe der Basisfunktionen 9 , Summe der GTOs 22

'+'bedeutet einen Satz diffuser Funktionen für 2s und 2p
▷ 2s: ein weiteres s-Orbital (kleiner Exponentialkoeffizient)
▷ 2p: jeweils ein weiteres p-Orbital (kleiner Exponentialkoeffizient)
Summe der Basisfunktionen 9 + 4 =13, Summe der GTOs 22+4 = 26

'*' bedeutet zusätzliche Polarisationsfunktionen
▷ d-Typ (davon gibt es 6)
Summe der Basisfunktionen 13 + 6 = 19 , Summe der GTOs 26 + 6 = 32

Die Anzahl der **kontrahierten** Basisfunktionen gibt die Größe des **Eigenwertproblems** an, und die Anzahl der **primitiven** GTOs bestimmt den Umfang des **Integrationsaufwandes**.

[8] Nach [KS96] p.118

Kapitel 13

Integration

13.1 Definition

Ein Gaußorbital ist folgendermaßen definiert:

$$\phi_{aA} = \phi(n, l, m, a, A; x, y, z) = x^n y^m z^l e^{-ar_A^2}$$

$$r_A = r - R_A = \sqrt{(x - A_x)^2 + (y - A_y)^2 + (z - A_z)^2}$$

Mit R_A werden die Koordinaten des Kerns bezeichnet, an den das Gauß-Orbital angesetzt wird.

13.2 Integralberechnung

Zu berechnen sind folgende vier Arten von Integralen:

Überlappung	$< \phi_{aA} \vert \phi_{bB} >$	
kinetische Energie	$< \phi_{aA} \vert \hat{\boldsymbol{T}} \vert \phi_{bB} >$	mit $\hat{\boldsymbol{T}} = -\frac{1}{2}\nabla^2$
potentielle Energie	$< \phi_{aA} \vert \hat{\boldsymbol{V}}_C \vert \phi_{bB} >$	mit $\hat{\boldsymbol{V}}_C = -\frac{Z}{r_C}$
Elektronenwechselwirkung	$< \phi_{aA}\phi_{bB} \vert \hat{\boldsymbol{W}} \vert \phi_{cC}\phi_{dD} >$	mit $\hat{\boldsymbol{W}} = \frac{1}{r_{ij}}$

Es wird eine abkürzende Schreibweise durch Unterdrückung des Funktionennamens ϕ eingeführt. Damit gilt für s - Orbitale:

$$
\begin{aligned}
(aA|bB) &= \int e^{-ar_{1A}^2 - br_{1B}^2}\, dr_1 \\
(aA|\hat{\boldsymbol{T}}|bB) &= \int e^{-ar_{1A}^2}(-\frac{1}{2}\nabla_1^2)e^{-br_{1B}^2}\, dr_1 \\
(aA|\hat{\boldsymbol{V}}_C|bB) &= \int \frac{1}{r_{1C}} e^{-ar_{1A}^2 - br_{1B}^2}\, dr_1 \\
(aAbB|\hat{\boldsymbol{W}}|cCdD) &= \int\int \frac{1}{r_{12}} e^{-ar_{1A}^2 - br_{1B}^2 - cr_{2C}^2 - dr_{2D}^2}\, dr_1\, dr_2
\end{aligned}
$$

Für Gaußfunktionen und damit auch für 1s-Gaußorbitale gilt das

13.2.1 Gaußsche Produkttheorem.

Das Produkt von Gaußfunktionen mit geeigneten Zentren kann ausgedrückt werden als eine einzelne Gaußfunktion, multipliziert mit einem konstanten Faktor:

$$\phi_a(r_A) \cdot \phi_b(r_B) \;=\; K\,\phi_p(r_P) \qquad \text{mit } K \;=\; e^{-\frac{ab}{a+b}\overline{AB}^2}$$

Dabei ist $p := a+b$, $\overline{AB}^2 := |R_A - R_B|^2$ und $R_P \;:=\; \frac{aR_A+bR_B}{a+b}$.

Zuerst werden die Integrale nur für s-Orbitale berechnet.

13.2.2 Überlappungsintegral

$$(aA|bB) \;=\; \int \phi_a(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A)\,\phi_b(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B)\,d\mathbf{r}_1$$

Mit dem Gaußschen Produkttheorem folgt:

$$=\; K \cdot \int \phi_p(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_P)\,d\mathbf{r}_1 \;=\; K \cdot \int e^{-p\,|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_P|^2}\,d\mathbf{r}_1$$

Mit $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_P$ folgt:

$$=\; K \cdot \int e^{-p\,|\mathbf{r}|^2}\,d\mathbf{r} \;=\; 4\pi K \cdot \int_0^\infty r^2 e^{-p\,r^2}\,dr$$

Wegen:

$$\int_0^\infty r^2 e^{-p\,r^2}\,dr = \left(\frac{\pi}{p}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{4\pi}$$

folgt:

$$(aA|bB) \;=\; \left(\frac{\pi}{a+b}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{ab}{a+b}\overline{AB}^2}$$

13.2.3 Kinetische Energie

Analog folgt nach Anwendung des Laplaceoperators:

$$(aA|\hat{\boldsymbol{T}}|bB) \;=\; \frac{ab}{a+b}\left(3 - \frac{2ab}{a+b}\overline{AB}^2\right)\left(\frac{\pi}{a+b}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{ab}{a+b}\overline{AB}^2}$$

Für die Berechnung der weiteren beiden Integrale wird die Methode der Fouriertransformation verwendet:

$$F(\mathbf{k}) \;=\; \int f(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\,d\mathbf{r}$$

Das Fouriersche Integraltheorem besagt:

$$f(\mathbf{r}) \;=\; \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int F(\mathbf{k})\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{k}$$

Weiterhin gilt für die Diracsche Delta-Distribution, die durch die Beziehung

$$\int \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) h(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \;=\; h(\mathbf{r}_2)$$

gekennzeichnet ist:

$$\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \;=\; \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}\, d\mathbf{k} \tag{13.1}$$

In der folgenden Tabelle werden einige benötigte Fouriertransformierte zusammengefaßt:

$f(\mathbf{r})$	$F(\mathbf{k})$
$\frac{1}{\mathbf{r}}$	$\frac{4\pi}{\mathbf{k}^2}$
$e^{-a\mathbf{r}^2}$	$\frac{\pi}{a}^{\frac{3}{2}} e^{-\mathbf{k}^2/4a}$
$\delta(\mathbf{r})$	1

13.2.4 Potentielle Energie

$$\begin{aligned}
(aA|\frac{-Z_C}{r_{1C}}|bB) &= \int \phi_{aA}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A)\, \frac{-Z_C}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_C|}\, \phi_{bB(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B)}\, d\mathbf{r}_1 \\
&= \int e^{-a|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|^2}\, \frac{-Z_C}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_C|}\, e^{-b|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B|^2}\, d\mathbf{r}_1 \\
&= -Z_C\, K \int e^{-p|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_P|^2} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_C|}\, d\mathbf{r}_1 \\
&\quad \text{mit Fouriertransformation folgt:} \\
&= -Z_C\, K(2\pi)^{-6} \left(\frac{\pi}{p}\right)^{\frac{3}{2}} \int e^{-\mathbf{k}_1^2/(4p)}\, e^{i\mathbf{k}_1\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_P)} 4\pi \frac{1}{\mathbf{k}_2^2} e^{i\mathbf{k}_2\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_C)}\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2 \\
&= -4\pi Z_C\, K(2\pi)^{-6} \left(\frac{\pi}{p}\right)^{\frac{3}{2}} \int \frac{1}{k_2^2} e^{-k_1^2/(4p)}\, e^{-i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{R}_P}\;\; e^{-i\mathbf{k}_2\cdot\mathbf{R}_C}\, e^{i\mathbf{r}_1\cdot(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)}\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2 \\
&\quad \text{Substitution mit der } \delta\text{-Distribution gemäß 13.1 ergibt:} \\
&= -4\pi Z_C\, K(2\pi)^{-3} \left(\frac{\pi}{p}\right)^{\frac{3}{2}} \int \frac{1}{k_2^2} e^{-k_1^2/(4p)}\, e^{-i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{R}_P}\;\; e^{-i\mathbf{k}_2\cdot\mathbf{R}_C} \delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)\;\; d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2 \\
&= -Z_C\, K(2\pi^2)^{-1} \left(\frac{\pi}{p}\right)^{\frac{3}{2}} \int \frac{1}{\mathbf{k}^2} e^{-\mathbf{k}^2/(4p)} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_C)}\, d\mathbf{k}
\end{aligned}$$

Wählt man das Koordinatensystem so, daß $(\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_C)$ auf der z-Achse liegt, so ergibt sich:

$$
\begin{aligned}
(aA|\frac{-Z_C}{r_{1C}}|bB) &= N \int_0^\infty \frac{1}{k} e^{-k^2/(4p)} \sin(k|\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_C|)\, dk \\
\text{mit } N &= -2Z_C K \frac{1}{\pi|\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_C|} \left(\frac{\pi}{p}\right)^{\frac{3}{2}}
\end{aligned}
$$

Jetzt muß noch das Integral von der Form

$$
I(x) = \int_0^\infty \frac{1}{k} e^{-ak^2} \sin(kx) dk
$$

untersucht werden. Es läßt sich zeigen:

$$
I(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^x e^{-y^2/(4a)}\, dy
$$

Es wird folgende Hilfsfunktion definiert:

$$
F_0(t) := t^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\sqrt{t}} e^{-y^2}\, dy = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{t}\right)^{\frac{1}{2}} \mathrm{erf}(\sqrt{t})
$$

Damit gilt dann:

$$
(aA|\hat{\boldsymbol{V}}_C|bB) = \frac{2\pi}{a+b} F_0\left[(a+b)\overline{CP}^2\right] e^{-\frac{ab}{a+b}\overline{AB}^2}
$$

13.2.5 Wechselwirkungsenergie

Analog zum Fall der potentiellen Energie berechnet man das Integral der Wechselwirkungsenergie:

$$
(aAbB|\hat{\boldsymbol{W}}|cCdD) = \frac{2\pi^{\frac{5}{2}}}{pq\sqrt{p+q}} F_0\left[\frac{pq}{p+q}\overline{PQ}^2\right] e^{-\frac{ab}{a+b}\overline{AB}^2 - \frac{cd}{c+d}\overline{CD}^2}
$$

13.3 Ergebnisse

13.3.1 s-Orbitale (L = 0)

$$
\begin{aligned}
(aA|bB) &= \left(\frac{\pi}{a+b}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{ab}{a+b}\overline{AB}^2} \\
(aA|\hat{\boldsymbol{T}}|bB) &= \frac{ab}{a+b}\left(3 - \frac{2ab}{a+b}\overline{AB}^2\right)\left(\frac{\pi}{a+b}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{ab}{a+b}\overline{AB}^2} \\
(aA|\hat{\boldsymbol{V}}_C|bB) &= \frac{2\pi}{a+b} F_0\left[(a+b)\overline{CP}^2\right] e^{-\frac{ab}{a+b}\overline{AB}^2} \\
(aAbB|\hat{\boldsymbol{W}}|cCdD) &= \frac{2\pi^{\frac{5}{2}}}{pq\sqrt{p+q}} F_0\left[\frac{p\,q}{p+q}\overline{PQ}^2\right] e^{-\frac{ab}{a+b}\overline{AB}^2 - \frac{cd}{c+d}\overline{CD}^2}
\end{aligned}
$$

$$p = a + b \qquad q = c + d$$

$$P_x = \frac{aA_x + bB_x}{a+b}, \quad Q_x = \frac{cC_x + dD_x}{c+d}, \quad \text{etc.}$$

$$F_m(t) \;=\; \int_0^1 u^{2m} e^{-tu^2}\; du$$

$$F_{m+1}(t) = -\frac{d}{dt} F_m(t) \quad F_0(t) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{t}}\mathrm{erf}(\sqrt{t})$$

13.3.2 Höhere Orbitale (p,d,f,...), (L $\geq$ 1)

Höhere Orbitale lassen sich als partielle Ableitungen von s-Orbitalen auffassen:

$$x_A e^{-ar_A^2} \;=\; \frac{1}{2a}\frac{\partial}{\partial A_x} e^{-ar_A^2}$$

Dies sei hier am Beispiel des Integrals der potentiellen Energie für ein p_x-Orbital dargestellt:

$$
\begin{aligned}
&< \phi_{p_x,A} | \hat{\boldsymbol{V}}_C | \phi_{s,B} > \\
&= \int \frac{1}{r_{1C}}\; x_{1A}\; e^{-ar_{1A}^2 - br_{1B}^2}\; dr_1 \\
&= \frac{\pi}{a(a+b)}\; \frac{\partial}{\partial A_x} \left(F_0 \left[(a+b)\overline{CP}^2 \right]\; e^{-\frac{ab}{a+b}\overline{AB}^2} \right) \\
&= \frac{2\pi}{(a+b)} \left((C_x - P_x)\; F_1 \left[(a+b)\overline{CP}^2 \right]\; - \frac{b}{a+b}(A_x - B_x)\; F_0 \left[(a+b)\overline{CP}^2 \right] \right)\; e^{-\frac{ab}{a+b}\overline{AB}^2}
\end{aligned}
$$

13.4 Auswertung der Hilfsfunktion F

Die Berechnung der 3- bzw. 6-dimensionalen Integrale ist auf die Auswertung der Hilfsfunktion F zurückgeführt worden.

$$F_m(t) \;:=\; \int_0^1 u^{2m} e^{-tu^2}\, du$$

Für die Berechnung dieses eindimensionalen Integrals ist die folgende Variante implementiert:

- $(m = 0)$
  Falls $t <$ F_EPSILON , dann $F_0(t) = 1 - \frac{t}{3}$
  Sonst $F_0(t) \;=\; \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{t}\right)^{\frac{1}{2}} \operatorname{erf}(\sqrt{t})$
- $(m > 0)$
  Falls $t <$ F_EPSILON , dann $F_m(t) = \frac{1}{2m+1}$
  Sonst:
  - $(t \leq T\_LIMIT)$

$$F_m(t) \;\approx\; \frac{1}{2}\,\Gamma(j+0.5)\, e^{-t} \sum_{i=1}^{MAX} \Gamma(m+i+1+0.5)\, t^i$$

  - $(t > T\_LIMIT)$

$$F_m(t) \;\approx\; \frac{1}{2}\,\Gamma(m+0.5)\, \left(t^{-j-\frac{1}{2}} - e^{-t} \sum_{i=0}^{m} \Gamma(m-1+0.5)^{-1}\, t^{-i}\right)$$

Bei der Berechnung werden die Konstanten folgendermaßen gesetzt: F_EPSILON $= 10^{-6}$, T_LIMIT $= 4.0$ und bei der Summation mit bis MAX=20 werden nur Summanden mit Betrag $> 10^{-5}$ berücksichtigt.

Kapitel 14

McMurchie-Davidson

Im vorhergehenden Kapitel sind Formeln für die Integrale von s-Orbitalen hergeleitet worden und es wurde gezeigt, daß die Integrale für höhere Orbitale durch Ableitung nach den Kernkoordinaten auf die Integrale bzgl. s-Orbitalen zurückgeführt werden können. Die dabei erkennbar werdende Systematik läßt sich mit der rekursiven Struktur der Hermiteschen Polynome in Verbindung bringen. Die Idee des Mc-Murchie-Davidson Algorithmus ist es, durch Basistransformation der Ladungsverteilungen auf HGTF (Hermite Gaussian-type basis functions) Rekursionsformeln zur Berechnung von Integralen von höheren Orbitalen herzuleiten.

Ein Gaußorbital (nichtnormiert) ist folgendermaßen definiert:

$$\phi_{aA} \;=\; G(n,l,m,\alpha,A;x,y,z) \;=\; x^l \cdot y^m \cdot z^n \cdot e^{-\alpha \cdot r_A^2}$$

Die zu berechnenden Integrale haben folgende Struktur:

$$(aA|\Theta|bB) \;=\; \int \phi_{aA}\, \Theta\, \phi_{bB}$$
$$(aAbB|\Theta|cCdD) \;=\; \int \phi_{aA}\, \phi_{bB}\, \Theta\, \phi_{cC}\, \phi_{dD}$$

Dabei ist Θ der passende Operator gemäß 13.2.

14.1 Ladungsverteilung

Zuerst wird die **Ladungsverteilung** Ω_{ab} betrachtet:

$$\Omega_{ab} \;=\; \phi_{aA}\, \phi_{bB} \;=\; x_A^n\, x_B^{\tilde{n}}\, y_A^l\, y_B^{\tilde{l}}\, z_A^m\, z_B^{\tilde{m}}\, e^{-(\alpha_A r_A^2 + \alpha_B r_B^2)}$$

Damit lauten die Integrale:

$$(aA|\Theta|bB) \;=\; \int \Theta\, \Omega_{ab}$$
$$(aAbB|\Theta|cCdD) \;=\; \int \Omega_{ab}\, \Theta\, \Omega_{cd}$$

Nach dem **Gaußschen Produkttheorem** läßt sich das Produkt von Gaußfunktionen wieder als Gaußfunktion darstellen:

$$e^{-(\alpha_A r_A^2 + \alpha_B r_B^2)} = E_{ab}\, e^{-\alpha_P r_P^2} \quad \text{wobei} \;\; P = (\alpha_A A + \alpha_B B)/(\alpha_A + \alpha_B)\,,$$
$$\alpha_P = \alpha_A + \alpha_B \;\; \text{und} \;\; E_{ab} = e^{-\alpha_A \alpha_B (\alpha_A + \alpha_B)^{-1} |A-B|^2}$$

Die Produkte $x_A^n x_B^{\tilde{n}}$ etc. können mit Hilfe folgender Beziehungen in Polynome in x_P, y_P und z_P transformiert werden:

$$x_A = x_P + \overline{PA}_x, \;\; \text{mit} \; x_A = x - A_x, \; x_P = x - P_x, \; \overline{PA}_x = P_x - A_x$$

Grundlegend für den Algorithmus sind die Polynome Λ_j, die definitionsgemäß folgender Bedingung genügen:

$$\Lambda_j(x_P; \alpha_P) e^{-\alpha_P x_P^2} = \frac{\partial^j}{\partial P_x^j} e^{-\alpha_P x_P^2}$$

Damit ergibt sich folgende Beziehung zu den **Hermiteschen Polynomen**:

$$\Lambda_j(x_p; \alpha_p) = \alpha^{\frac{j}{2}} H_j(\alpha_P^{\frac{1}{2}} x_P)$$

Mittels der Polynome Λ kann die Ladungsverteilung als Summe von Ableitungen von Gaußfunktionen nach den Kernkoordinaten aufgefaßt werden. Gesucht sind nun Koeffizienten d, so daß gilt:

$$x_A^n x_B^{\tilde{n}} = \sum_{N=0}^{n+\tilde{n}} d_N^{n,\tilde{n}} \Lambda_N(x_P; \alpha_P)$$

Aus der Rekursionsbeziehung für Hermitesche Polynome:

$$\xi\, H_N(\xi) = N\, H_{N-1}(\xi) + \frac{1}{2}\, H_{N+1}(\xi)$$
$$\text{folgt:} \quad x_A\, \Lambda_N(x_P; \alpha_P) = N\, \Lambda_{N-1} + \overline{PA}_x\, \Lambda_N + \frac{1}{2\alpha_P}\, \Lambda_{N+1}$$

Damit ergeben sich folgende rekursive Relationen:

$$\begin{aligned} d_N^{n+1,\tilde{n}} &= \frac{1}{2\alpha_P} d_{N-1}^{n,\tilde{n}} + \overline{PA}_x d_N^{n,\tilde{n}} + (N-1) d_{N+1}^{n,\tilde{n}} \\ d_N^{n,\tilde{n}+1} &= \frac{1}{2\alpha_P} d_{N-1}^{n,\tilde{n}} + \overline{PB}_x d_N^{n,\tilde{n}} + (N-1) d_{N+1}^{n,\tilde{n}} \quad \text{mit} \\ d_0^{00} &= 1 \end{aligned}$$

Analog lassen sich Koeffizienten e und f für die y- bzw. z-Richtung definieren.
Damit ergibt sich für die **Ladungsverteilung**:

$$\Omega_{ab} = E_{ab} \sum_{NLM} d_N^{n,\tilde{n}}\, e_N^{l,\tilde{l}}\, f_N^{m,\tilde{m}}\, \Lambda_N(x_P)\, \Lambda_L(y_P)\, \Lambda_M(z_P)\, e^{-\alpha_P r_P^2}$$

14.2 Integrale

Mittels der Entwicklung der Ladungsverteilungen in den Polynomen Λ lassen sich nun die zu berechnenden Integrale auf fundamentale Integrale $[NLM|\Theta]$ zurückführen.

$$\begin{aligned}
(aA|\Theta|bB) &= E_{ab} \sum_{NML} d_N^{n,\tilde{n}}\, e_N^{l,\tilde{l}}\, f_N^{m,\tilde{m}}\, [NLM|\Theta] \;\; \text{mit} \\
[NLM|\Theta] &= \int \Theta(r_1)\, \Lambda_N(x_{1P};\alpha_P)\, \Lambda_L(y_{1P};\alpha_P)\, \Lambda_M(z_{1P};\alpha_P)\, e^{-\alpha_P r_{1P}^2}\, d\tau_1 \\
(aAbB|\Theta|cCdD) &= E_{ab}\, E_{cd} \sum_{NML} \sum_{N'M'L'} d_N^{n,\tilde{n}}\, e_N^{l,\tilde{l}}\, f_N^{m,\tilde{m}}\, d_{N'}^{n',\tilde{n}'}\, e_{N'}^{l',\tilde{l}'}\, f_{N'}^{m',\tilde{m}'}\, [NLM|\Theta|N'L'M'] \;\; \text{mit} \\
[NLM|\Theta|N'L'M'] &= \int \Theta(r_1, r_2)\, \Lambda_N(x_{1P};\alpha_P)\, \Lambda_L(y_{1P};\alpha_P)\, \Lambda_M(z_{1P};\alpha_P)\, e^{-\alpha_P r_{1P}^2} \\
&\qquad \cdot \Lambda_{N'}(x_{1Q};\alpha_Q)\, \Lambda_{L'}(y_{1Q};\alpha_Q)\, \Lambda_{M'}(z_{1Q};\alpha_Q)\, e^{-\alpha_Q r_{1Q}^2}\, d\tau_1\, d\tau_2
\end{aligned}$$

14.2.1 Überlappung

Aus der Orthogonalität der Hermiteschen Polynome ergibt sich:

$$[NLM|1] = \delta_{N,0}\, \delta_{L,0}\, \delta_{M,0} \left(\frac{\pi}{\alpha_P}\right)^{\frac{3}{2}}$$

14.2.2 Kinetische Energie

Bei der Berechnung der kinetischen Energie tritt anstelle der Ladungsdichte ein entsprechender Term T_{ab} auf :

$$\begin{aligned}
T_{ab} &= \nabla\phi_{aA} \cdot \nabla\phi_{bB} \\
&= \sum_k t_k\, \Lambda_{N_k}\, \Lambda_{L_k}\, \Lambda_{M_k}\, e^{-\alpha_P r_P^2} \qquad \text{mit } t_k = (t_k^{xx} + t_k^{yy} + t_k^{zz}+)\, E_{ab}
\end{aligned}$$

Dabei ist:

$$t_k^{xx} = \left[n\tilde{n} d_{N_k}^{n-1,\tilde{n}-1} - 2n\alpha_B d_{N_k}^{n-1,\tilde{n}+1} - 2\tilde{n}\alpha_A d_{N_k}^{n+1,\tilde{n}-1} + 4\alpha_A\alpha_B d_{N_k}^{n+1,\tilde{n}+1}\right] e_{L_k}^{l\tilde{l}} f_{M_k}^{m\tilde{m}}$$

Analog werden t_k^{yy} und t_k^{zz} definiert.

$$[NLM|\Delta] = t_k \left(\frac{\pi}{\alpha_P}\right)^{\frac{3}{2}}$$

14.2.3 Potentielle Energie

Gemäß der Definition der Polynome Λ gilt:

$$[NLM|\frac{1}{r_C}] = \left(\frac{\partial}{\partial P_x}\right)^N \left(\frac{\partial}{\partial P_y}\right)^L \left(\frac{\partial}{\partial P_z}\right)^M [000|\frac{1}{r_C}]$$

Für das Integral bzgl. s-Orbitalen wurde im vorhergehenden Kapitel gezeigt:

$$[000|\frac{1}{r_C}] = \frac{2\pi}{\alpha_P} F_0(T)$$

$$\text{wobei } T = \alpha_P \overline{CP}^2 \text{ und } F_0(T) = \int_0^1 e^{-Tu^2} du$$

Mit
$$R_{NLM} = \left(\frac{\partial}{\partial P_x}\right)^N \left(\frac{\partial}{\partial P_y}\right)^L \left(\frac{\partial}{\partial P_z}\right)^M F_0(T)$$
folgt:
$$[NLM|\frac{1}{r_C}] = \frac{2\pi}{\alpha_P} R_{NLM}$$

14.2.4 Elektronenwechselwirkung

Analog zum vorhergehenden Fall ergibt sich:

$$[NLM|\frac{1}{r_{12}}|N'L'M'] = \frac{\partial^N}{\partial P_x^N} \frac{\partial^L}{\partial P_y^L} \frac{\partial^M}{\partial P_z^M} \frac{\partial^{N'}}{\partial Q_x^{N'}} \frac{\partial^{L'}}{\partial Q_y^{L'}} \frac{\partial^{M'}}{\partial Q_z^{M'}} [000|\frac{1}{r_{12}}|000]$$

Nach Kapitel 13 gilt:

$$[000|\frac{1}{r_{12}}|000] = \lambda\, F_0(T)$$

$$\text{wobei } \lambda = 2\pi^{\frac{5}{2}} \alpha_P^{-1} \alpha_Q^{-1} (\alpha_P + \alpha_Q)^{-\frac{1}{2}} \text{ und } T = \alpha_P \alpha_Q (\alpha_P + \alpha_Q)^{-1} \overline{PQ}^2$$

Wegen
$$\left(\frac{\partial}{\partial Q_x}\right)^N g(T) = (-\frac{\partial}{\partial P_x})^N g(T) \quad \text{für alle diff'baren Fkten g}$$
folgt:
$$[NLM|\frac{1}{r_{12}}|N'L'M'] = \lambda\, (-1)^{N'+L'+M'}\, R_{N+N',L+L',M+M'}$$

14.3 Die Hilfsfunktion R_{NLM}

Die Funktion R_{NLM} ist definiert durch:

$$R_{NLM} = \left(\frac{\partial}{\partial a}\right)^N \left(\frac{\partial}{\partial b}\right)^L \left(\frac{\partial}{\partial c}\right)^M \int_0^1 e^{-Tu^2} du$$

$$\text{mit } T = \alpha(a^2 + b^2 + c^2)$$

Es existiert folgende Integraldarstellung:

$$R_{NLMj} = (-\alpha^{\frac{1}{2}})^{N+L+M} (-2\alpha)^j \int_0^1 u^{N+L+M+2j} H_N(\alpha^{\frac{1}{2}} au) H_L(\alpha^{\frac{1}{2}} bu) H_M(\alpha^{\frac{1}{2}} cu)$$
$$e^{-Tu^2}\; du$$

$$\text{Mit} \quad R_{000j} = (-2\alpha)^j F_j(T) \text{ und } F_j(T) = \int u^{2j} e^{-Tu^2} du$$

führen die Rekursionsregeln der hermiteschen Polynome zu folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned}
R_{0,0,M+1,j} &= cR_{0,0,M,j+1} + MR_{0,0,M-1,j+1} \\
R_{0,L+1,M,j} &= bR_{0,L,M,j+1} + MR_{0,L-1,M,j+1} \\
R_{N+1,L,M,j} &= aR_{N,L,M,j+1} + MR_{N-1,L,M,j+1}
\end{aligned}$$

Kapitel 15

Numerische Lösung des Eigenwertproblems

Die Roothaan-Hall Gleichungen stellen ein allgemeines Eigenwertproblem dar:

$$A\,x \;=\; \lambda\, S\, x \tag{15.1}$$

Bei der Auswahl des Lösungsverfahrens für dieses Problem sind folgende Aspekte zu beachten. Das System muß bei jeder SCF-Iteration erneut gelöst werden, wobei S sich nicht verändert. Wieviele und welche Eigenwerte gesucht werden, hängt von der zugrundeliegenden Zielsetzung ab. So z.B. ob angeregte Zustände gefragt sind, oder ob die HF-Prozedur als Grundlage für eine folgende CI-Rechnung dienen soll. Für das RHF-Verfahren selbst sind die Eigenvektoren der (N/2)-kleinsten Eigenwerte zum Aufbau der Fock-Matrix erforderlich, wobei N die Anzahl der Elektronen ist. Weiterhin wird der Aufwand einer HF-Rechnung durch die Berechnung der Zweielektronenintegrale dominiert. Andererseits erhöht natürlich jede Reduzierung des Kardinalproblems des Integrationsaufwandes den Anteil des Eigenwertproblems.
Im folgenden wird von der Aufgabenstellung ausgegangen, alle Eigenwerte zu berechnen.

15.1 Reduktion eines allgemeinen Eigenwertproblems

15.1.1 Cholesky-Reduktion

Das allgemeine Eigenwertproblem 15.1 ist für eine nicht-singuläre Matrix S äquivalent zu folgendem gewöhnlichen Eigenwertproblem:

$$S^{-1}A\,x \;=\; \lambda\, x$$

Im vorliegenden Fall sind A und S reelle symmetrische $n \times n$ Matrizen und S ist positiv definit. Dann existiert für S die Cholesky-Zerlegung:

$$S \;=\; LL^T \tag{15.2}$$

wobei L eine untere Dreiecksmatrix ist. Die durch $C := L^{-1}A(L^{-1})^T$ definierte symmetrische Matrix läßt sich durch eine Ähnlichkeitstransformation in $(S^{-1}A)$

überführen:

$$\begin{aligned} L^T(S^{-1}A)(L^T)^{-1} &= L^T(L^T)^{-1}L^{-1}A(L^T)^{-1} \\ &= L^{-1}A(L^{-1})^T \\ &= C \end{aligned}$$

Damit ist 15.1 äquivalent zu

$$L^{-1}A(L^{-1})^T\, y \;=\; \lambda y$$

Also hat C dieselben Eigenwerte wie $(S^{-1}A)$ und die Eigenvektoren x lassen sich durch $x = L^{-T}y$ berechnen. Somit hat man das allgemeine Eigenwertproblem auf ein gewöhnliches symmetrisches zurückgeführt.
Um C zu berechnen ist das Invertieren von S zu vermeiden und statt dessen folgendermaßen vorgehen. Zuerst sollte man $Y := A(L^T)^{-1}$ durch

$$YL^T \;=\; A$$

berechnen, wobei nur das untere Dreieck von Y benötigt wird. Dann ergibt sich das untere Dreieck der symmetrischen Matrix C als Lösung von:

$$LC \;=\; Y$$

Der erforderliche Aufwand beträgt $\frac{2}{3}n^3$ wesentliche Operationen.
Zur Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren einer symmetrischen Matrix empfiehlt es sich, die Matrix erst auf Tridiagonalgestalt zu transformieren und dann die Eigenwerte zu berechnen.
Die Cholesky-Zerlegung 15.2 muß nur einmal pro SCF-Prozedur durchgeführt werden. Falls S fast singulär ist, sind Stabilitätsprobleme zu erwarten. Eine Analyse der Situation kann durch eine Singulärwertzerlegung erfolgen.

15.1.2 Weitere Reduktionsverfahren

In der Quantenchemie sind auch die beiden folgenden Verfahren von Bedeutung. Das Ausgangsproblem 15.1 wird jeweils durch eine Transformation X in das folgende äquivalente gewöhnliche Eigenwertproblem überführt:

$$A'x \;=\; \lambda x \quad \text{mit} \quad A' \;:=\; X^TAX \;\; \text{und} \quad X^TSX \;=\; I$$

Da S symmetrisch ist, gibt es eine orthogonale Transformation U, so daß folgende Singulärwertzerlegung existiert:

$$U^TSU \;=\; s$$

wobei s die Diagonalmatrix der Eigenwerte von S ist. Weil S positiv definit ist, also alle Eigenwerte positiv sind, lassen sich $s^{\frac{1}{2}}$ und $s^{-\frac{1}{2}}$ als die Diagonalmatrizen der Wurzel der Eigenwerte bzw. deren Kehrwert definieren.

Symmetrische Orthogonalisierung

Die Symmetrische Orthogonalisierung ist nun durch

$$X := Us^{-\frac{1}{2}}U^T$$

definiert. Es gilt:

$$X^TSX = Us^{-\frac{1}{2}}U^TUsU^TUs^{-\frac{1}{2}}U^T = I$$

Bei der Bildung von $s^{-\frac{1}{2}}$ treten Probleme auf, wenn Eigenwerte sehr klein sind.

Kanonische Orthogonalisierung

Bei der Kanonischen Orthogonalisierung wird X durch

$$X := Us^{-\frac{1}{2}}$$

definiert. Auch hier gilt:

$$X^TSX = s^{-\frac{1}{2}}U^TUsU^TUs^{-\frac{1}{2}} = I$$

Bei der Berechnung von $s^{-\frac{1}{2}}$ sind ebenfalls Probleme für nahezu linear abhängige Basisfunktionen zu erwarten. Dann müssen die kleinsten Eigenwerte abgespalten werden und die Transformation erfolgt durch die dadurch entstehende Matrix $\tilde{X}$.

15.2 Reduktion einer symmetrischen Matrix auf Tridiagonalgestalt

Das **Verfahren von Householder** reduziert eine symmetrische $n \times n$ Matrix durch (n-2) orthogonale Transformationen auf Tridiagonalgestalt. Beim m-ten Schritt werden die (n-m-1) unteren Einträge der (n-m)-ten Spalte eliminiert. Analoges gilt für die Zeilen der Matrix. Somit ist A nach dem m-ten Schritt tridiagonal in den m letzten Zeilen und Spalten.
Eine Householder-Matrix P ist folgendermaßen definiert:

$$P := I - 2ww^T \qquad \text{mit } |w| = 1$$

$$\begin{aligned} P^2 &= (I - 2ww^T)(I - 2ww^T) \\ &= I - 4ww^T + 4w(w^Tw)w^T \qquad (ww^T) = |w| = 1 \\ &= I \\ &\Rightarrow P = P^{-1} \\ &\text{mit } P^T = P \text{ folgt: } P^T = P^{-1} \end{aligned}$$

Also ist P orthogonal. Für nicht normierte Vektoren u läßt sich P folgendermaßen darstellen:

$$P = I - \frac{uu^T}{H} \qquad H := \frac{1}{2}|u|^2$$

Es läßt sich zeigen[1], daß diese Transformation bei geeigneter Wahl von u gerade die unteren Einträge einer Spalte eliminiert. Für die Berechnung von $A_m = A'$ werden im m-ten Schritt (m = 1,2, ... ,n-2) folgende Größen benötigt:

$$\begin{aligned}
\sigma &:= a_{i,1}^2 + \ldots + a_{i,i-1}^2 \qquad i = n - m + 1 = n, n-1, \ldots, 3 \\
u &:= (a_{i,1}, a_{i,2}, \ldots, a_{i,i-2}, a_{i,i-1} \pm \sqrt{(\sigma)}, 0, \ldots, 0) \\
&\quad \text{(wobei das Vorzeichen von } \sqrt{(\sigma)} \text{ wie das von } a_{i,i-1} \text{ gewählt wird,} \\
&\quad \text{um Rundungsfehler klein zu halten)} \\
H &:= \frac{1}{2} |u|^2 \\
p &:= \frac{Au}{H} \\
K &:= \frac{u^T p}{2H} \\
q &:= p - Ku \\
A' &:= P\ A\ P \ = \ A - q \cdot u^T - u \cdot q^T
\end{aligned}$$

Die gesamte Transformation läßt sich dann als orthogonale Tranformation Q bezeichnen:

$$Q \ := \ P_1 \circ P_2 \circ \cdots \circ P_{n-1} \qquad A^{Tri} \ := \ Q^T\ A\, Q$$

15.3 Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren einer Tridiagonalmatrix

Dieses Verfahren ist sinnvoll bei einer großen Anzahl benötigter Eigenwerte.

15.3.1 Das QL - Verfahren

Das QL - Verfahren basiert auf folgender Zerlegung einer Matrix A:

$$A \ = \ Q\ L$$

Dabei ist Q orthogonal und L eine untere Dreiecksmatrix. Zu A läßt sich eine Matrix A' durch Vertauschung der Zerlegung assoziieren:

$$\begin{aligned}
& A' \ = \ L\ Q \\
\text{Mit} \qquad & A \ = \ Q\ L \ \Rightarrow \ L \ = \ Q^T\ A \\
\text{gilt dann:} \qquad & A' \ = \ Q^T\ A\, Q
\end{aligned}$$

Also ist A' eine orthogonale Transformation von A. Diese Art von Verfahren wird häufig als QR - Verfahren mit einer oberen Dreiecksmatrix R statt L beschrieben. Es besteht kein substantieller Unterschied, lediglich in der gewählten Implementation[2] wurde diese Konvention gewählt, um mit der Tridiagonalisierungsroutine konsistent

[1] [SB78] p.23
[2] [PTVF96]

zu sein. Der QL - Algorithmus besteht aus einer Folge von orthogonalen Transformationen:

$$A_s = Q_s\, L_s \qquad A_{s+1} = L_s\, Q_s = Q_s^T\, A_s Q_s$$

Der folgende Satz bildet die Grundlage für das Verfahren.

Satz:

(i) Wenn die Eigenwerte von A unterschiedlichen Absolutbetrag $|\lambda_i|$ haben, dann konvergiert die Folge (A_s) für $s \to \infty$ gegen eine untere Dreiecksmatrix.
(ii) Falls A einen Eigenwert $|\lambda_i|$ mit der Vielfachheit p hat, dann strebt die Folge gegen eine Matrix, die die Gestalt einer unteren Dreiecksmatrix bis auf einen Diagonalblock der Größe p hat.
Für eine Tridiagonalmatrix ist der Aufwand lediglich $\mathcal{O}(n)$.

Konvergenzbeschleunigung

Ein Element der Nebendiagonale konvergiert wie

$$a_{ij}^{(s)} \sim \left(\frac{\lambda_i^{(s)}}{\lambda_j^{(s)}}\right)$$

gegen Null. Obwohl $\lambda_i \;<\; \lambda_j$ gilt, kann die Konvergenz für nahezu gleichgroße Eigenwerte zu langsam werden. Daher benutzt man eine Shift-Technik um die Konvergenz zu beschleunigen. Für eine Konstante k gilt, daß die Matrix
(A - k I) die Eigenwerte $(\lambda_i - k)$ besitzt. Für diese Matrix existiert wieder eine QL - Zerlegung:

$$A_s - k_s I = Q_s\, L_s$$

Damit gilt:

$$\begin{aligned} A_{s+1} &= L_s\, Q_s + k_s I \\ &= Q_s^T\, A_s\, Q_s \end{aligned}$$

Dabei wird die Konvergenz durch

$$\frac{\lambda_i^{(s)} - k_s}{\lambda_j^{(s)} - k_s}$$

bestimmt. Nun sollte k_s bei jedem Iterationsschritt so gewählt werden, daß die Konvergenz optimiert wird. Sind (r-1) Eigenwerte bekannt, so können (r-1) Spalten und Zeilen abgespalten werden, so daß A folgende Form erhält:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & & & \dots & \dots & & & 0 \\ & \dots & & & & & & \\ & & 0 & & & & & \\ \vdots & & & d_r & e_r & & & \vdots \\ \vdots & & & e_r & d_{r+1} & & & \\ & & & & & \dots & & 0 \\ & & & & & & d_{n-1} & e_{n-1} \\ 0 & & & \dots & & 0 & e_{n-1} & d_n \end{bmatrix}$$

Nun wird k_s gleich demjenigen Eigenwert der führenden 2 x 2 Untermatrix gewählt, der am nächsten an d_r liegt. Man kann zeigen, daß die Konvergenz dieses Deflationsverfahren kubisch bzw. im Fall entarteter Eigenwerte quadratisch ist. Für eine Tridiagonalmatrix ist es sinnvoll, um die Koeffizienten $a_{i,i+1}$ zu löschen, ebene Drehungen P_i zu benutzen, deren Komposition gerade die orthogonale Transformation Q_s^T ist:

$$Q_s^T \;=\; P_1^{(s)} \cdot P_2^{(s)} \cdots P_{n-1}^{(s)} \tag{15.3}$$

Für Matrizen A, deren Koeffizienten sich in der Größenordnung stark unterscheiden, kann die Subtraktion großer k_s bei kleinen Eigenwerten zum Verlust an Genauigkeit führen. Daher empfiehlt sich folgendes Vorgehen:

15.3.2 Das QL - Verfahren mit implizitem Shift

Dieses Verfahren beruht auf folgendem

Lemma:

Wenn A eine symmetrische, nichtsinguläre Matrix und $B \;=\; Q^T \; A \; Q$ ist, wobei Q orthogonal und B tridiagonal mit positiven nicht-diagonalen Einträgen ist, dann sind Q und B vollständig durch die letzte Zeile von Q^T festgelegt.

Gesucht ist also eine Matrix

$$\bar{A}_{s+1} \;=\; \bar{Q}_s^T \; \bar{A}_s \, \bar{Q}_s \quad ,$$

wobei $\bar{Q}^T$ orthogonal ist und dieselbe letzte Zeile hat wie Q_s^T im ursprünglichen Algorithmus. Dann läßt sich Q_s^T als Q_S und $\bar{A}_{s+1}$ als A_{s+1} interpretieren. Nach 15.3 stimmt die letzte Zeile von Q_s^T mit der von $P_{n-1}^{(s)}$ überein. $P_{n-1}^{(s)}$ ist eine ebene Drehung um den Matrixeintrag (n-1,n) von $(A_s - k_s I)$ zu eliminieren.

$$P \;:=\; \begin{bmatrix} 1 & & & & & & \\ & \ddots & & & & & \\ & & c & \dots & s & & \\ & & \vdots & 1 & \vdots & & \\ & & -s & \dots & c & & \\ & & & & & \ddots & \\ & & & & & & 1 \end{bmatrix}$$

$$\text{mit:} \;\; c \;=\; \frac{d_n - k_s}{\sqrt{e_n^2 + (d_n - k_s)^2}} \qquad s \;=\; \frac{-e_{n-1}}{\sqrt{e_n^2 + (d_n - k_s)^2}}$$

wobei diese Koeffizienten den Shiftparamter implizit enthalten. Die Matrix $(P_{n-1}^{(s)} A_s {P_{n-1}^{(s)}}^T)$ wird nun noch durch eine Sequenz von (n-2) Givens-Rotationen wieder auf Tridiagonalgestalt transformiert, wobei die letzte Zeile von $\bar{Q}_s^T$ gleich der von $P_{n-1}^{(s)}$ bleibt. Also ergibt sich:

$$Q_s^T \;=\; \bar{Q}_s^T \;=\; \bar{P}_1^{(s)} \cdot \bar{P}_2^{(s)} \cdots \bar{P}_{n-2}^{(s)} \cdot P_{n-1}^{(s)}$$

Der Aufwand pro Iterationsschritt ist $\mathcal{O}(n)$, ($\approx 20n$). Pro Eigenwert werden im Durchschnitt etwa 1,3 bis 1,6 Iterationsschritte benötigt, dies ergibt also $\approx 30n^2$ Multiplikationen. Um die Eigenvektoren zu berechnen ist ein zusätzlicher Aufwand von etwa $3n^3$ Operationen erforderlich.

Kapitel 16

Implementierung

16.1 Programmbeschreibung

Nach der theoretischen Auseinandersetzung mit der Hartree-Fock Theorie ist die praktische Umsetzung des RHF-Verfahrens in ein Computerprogramm erfolgt. Dieses SCF-Programm ist selbstständig, bis auf die Routinen zur Lösung des Eigenwertproblems, erstellt worden.
Das Programm ist in der Programmiersprache C implementiert worden. Die Programmläufe sind auf Silicon-Graphics Workstation erfolgt.

16.2 Programmteile

16.2.1 Input

In einer Konfigurationsdatei können die Parameter eines Programmlaufes festgelegt werden:

- Auswahl des Basissatzes,
  wobei Basissatzdaten für STO-3G und VTZ implementiert sind
- Koordinaten und Ladung der Kerne
- Anzahl der Elektronen

16.2.2 Integration

Die Routinen zur Berechnung der Integrale wurden gemäß den Algorithmen in Kapitel 13 und 14 implementiert.

16.2.3 SCF-Schleife

Die SCF-Schleife[1] wird durch das Abbruchkriterium der Differenz DELTA zwischen altem und neuem Dichtevektor (Dichtematrix) gesteuert. Zusätzlich dient eine Obergrenze MAX_IT_SCF der Iterationen als Abbruchkriterium, falls das Verfahren nicht oder zu langsam konvergieren sollte.

[1] Vergleiche Abschnitt 7.4

Aufstellen der Fock-Matrix

Das Aufstellen der Fock-Matrix geschieht gemäß Gleichung 7.3.

Lösen der Roothaan-Hall-Gleichungen

Die Roothaan-Hall-Gleichungen werden wie in Kapitel 15 beschrieben gelöst. Die verwendeten Routinen sind der Programmsammlung [PTVF96] entnommen:

- Lösen eines linearen Gleichungssystemes mittels Gauß-Jordan Elimination mit Pivoting: GAUSSJ
- Cholesky-Zerlegung: CHOLESKYDC
- Householder-Reduktion auf Tridiagonalgestalt: TRED2
- Berechnung der Eigenwerte und -vektoren einer symmetrischen Tridiagonalmatrix mit dem QL-Verfahren mit implizitem Shift: TQLI

16.2.4 Output

Energien

Zentrales Ergebnis der Berechnungen sind die Energiegrößen, die sich folgendermaßen hierarchisch strukturieren lassen:

<table>
<tr><td>kinetisch</td><td>potentiell</td><td>Elektronen-Wechselwirkung</td><td>Kernabstoßung</td></tr>
<tr><td colspan="2">Ein-Elektronen</td><td>Zwei-Elektronen</td><td>"</td></tr>
<tr><td colspan="3">elektronisch</td><td>"</td></tr>
<tr><td colspan="4">total</td></tr>
</table>

Darüberhinaus wird noch der Virialquotient ausgegeben, dies ist der Quotient aus kinetischer und totaler Energie und sollte etwa gleich (-1) sein, denn nach dem Virialtheorem[2] gilt:

$$E_{tot} = -E_{kin} = \frac{1}{2}(E_{pot} + E_{ww} + E_{kk})$$

Grafikdaten

Die Eigenvektoren C[3] werden zur Visualisierung der Elektronendichte benutzt.

[2] [Kut92] p.135
[3] Siehe 7.3

Kapitel 17

Durchgeführte Rechnungen

17.1 Verwendete Basissätze

Als minimaler Basissatz wurde ein **STO-3G** Basissatz nach [SO96] benutzt.

Der verwendete erweiterte Basissatz ist eine Valence-Triple-Zeta-Basis (**VTZ**[1]), welche der "EMSL Gaussian Basis Set Order Form"[2] entnommen ist.

Anzahl primitiver und kontrahierter Gaußorbitale

Die folgende Tabelle zeigt für die berechneten Moleküle die jeweilige Anzahl der verwendeten primitiven Gaußorbitale M_P und die Anzahl der kontrahierten Basisfunktionen M_K. Während erstere den Integrationsaufwand bestimmen, legen letztere die Größe des zu lösenden Eigenwertproblems fest.

Moleküle	H_2		HeH^+		CH_4		NH_3		H_2O	
	M_P	M_K	M_P	M_K	M_P	M_K	M_P	M_K	M_P	M_K
STO-3G	6	2	6	2	27	9	24	8	21	7
VTZ	10	6	10	6	49	26	44	23	39	20
Moleküle	FH		N_2		CO		N_2F_2		C_6H_6	
	M_P	M_K	M_P	M_K	M_P	M_K	M_P	M_K	M_P	M_K
STO-3G	18	6	30	10	30	10	60	20	108	36
VTZ	34	17	58	28	58	28	116	56	204	102

[1] vgl. 12.2.2 auf Seite 69

[2] "Basis sets were obtained from the Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 1.0, as developed and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory which is part of the Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA, and funded by the U.S. Department of Energy. The Pacific Northwest Laboratory is a multi-program laboratory operated by Battelle Memorial Institue for the U.S. Department of Energy under contract DE-AC06-76RLO 1830. Contact David Feller, Karen Schuchardt, or Don Jones for further information." (http://www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html)

17.2 Geometrie der berechneten Moleküle

Zwei-Elektronen-Moleküle

Wasserstoffmolekül (H_2)

Das Wasserstoffmolekül ist das einfachste Molekül. Trotzdem sind viele wesentliche Aspekte und auch Probleme[3] von Molekülberechnungen erkennbar.

Ionisierter Heliumwasserstoff (HeH^+)

Ionisierter Heliumwasserstoff besteht aus einem Wasserstoff- und einem Heliumatom (zwei Elektronen), wobei ein Elektron durch Energiezufuhr aus dem Molekül entfernt wurde.

Zehn-Elektronen-Serie

Methan (CH_4)

Die Geometrie des Methanmoleküls entspricht einem gleichseitigen Tetraeder, an dessen Ecken jeweils die Wasserstoffkerne angesetzt sind. Im Zentrum des Tetraeders befindet sich der Kohlenstoffkern. Der Bindungswinkel wird durch die Lage des Kohlenstoffkerns und zweier Wasserstoffkerne gebildet: $\beta_{CH_4} = \angle(H, C, H)$. Der Bindungsabstand ist als der Abstand zwischen dem Kohlenstoffkern und einem Wasserstoffkern definiert.
Die Kantenlänge des Tetraeders wird mit a, die Höhe mit h und die Höhe eines Dreiecks mit h_d bezeichnet. Der Bindungsabstand b ist genau der Radius des Umkreises: $b = \frac{\sqrt{6}}{4}a$. Für die Höhe gilt: $h = \frac{\sqrt{6}}{3}a$. Damit folgt: $h = \frac{4}{3}b$. Mit dem Satz von Pythagoras folgt: $a = \frac{2}{\sqrt{3}}h_d$. Damit lassen sich die Kernkoordinaten aus dem Bindungsabstand b berechnen.

Ammoniak (NH_3)

Die Geometrie des Ammoniakmoleküls entspricht ebenfalls einem Tetraeder, an den Ecken des (Basis-) Dreiecks ist jeweils ein Wasserstoffkern angesetzt und an der diesem Dreieck gegenüberliegenden Spitze befindet sich der Stickstoffkern. Der Bindungswinkel wird durch die Lage des Stickstoffkerns und zweier Wasserstoffkerne gebildet: $\beta_{NH_3} = \angle(H, N, H)$. Der Bindungsabstand ist als der Abstand zwischen dem Stickstoffkern und einem Wasserstoffkern definiert.
In diesem Fall entspricht der Bindungsabstand b der Länge einer zur (Stickstoff-) Spitze führenden Kante. Die Höhe g eines dort anliegenden Dreiecks wird durch den Bindungswinkel β bestimmt : $\cos\frac{\beta}{2} = \frac{g}{b}$. Für die Kantenlänge a des (Wasserstoff-) Dreiecks gilt: $\frac{a}{2} = \sqrt{b^2 - g^2}$. Für die Höhe dieses Dreiecks gilt: $h_d = \frac{\sqrt{3}}{2}a$. Für die Höhe des Tetraeders ergibt sich damit: $h = \sqrt{b^2 - \left(\frac{2}{3}h_d\right)^2}$.

[3] Vergleiche Bemerkung zur Dissoziation im Kapitel 19

Wasser (H_2O)

Wasser ist ein ebenes Molekül, bei dem die Wasserstoffkerne jeweils den gleichen Bindungsabstand zum Sauerstoffkern aufweisen. Für den Bindungswinkel gilt: $\beta_{H_2O} = \angle(H, O, H)$.

Für die Höhe h$_d$ des durch die drei Kerne gebildeten gleichschenkligen Dreiecks gilt: $\cos\left(\frac{\beta}{2}\right) = \frac{h_d}{b}$. Damit folgt für die Länge a der dem O-Kern gegenüberliegenden Seite: $\frac{a}{2} = \sqrt{b^2 - h_d^2}$.

Die folgenden linearen Moleküle benötigen keine weiteren Erklärungen.

Fluorwasserstoff (FH)

14-Elektronen-Moleküle

Stickstoffmolekül (N_2)

Kohlenmonoxid (CO)

Distickstoffdifluorid (N_2F_2)

Dieses Molekül ist eben und besteht aus jeweils zwei versetzt angeordneten Stickstoff- und Fluor-Atomen.

Benzol (C_6H_6)

Benzol ist ein ebenes Molekül. Die 6 C-Kerne liegen äquidistant auf einem Kreisbogen. Jedem der C-Kerne ist radial nach außen ein H-Kern angelagert.

17.2.1 Bindungsabstände und -winkel

Die folgende Tabelle zeigt die Bindungsabstände bzw. -winkel.

	Moleküle							
	H_2	HeH^+	CH_4	NH_3	H_2O	FH	N_2	CO
Abstand b (Bohr)	1.4	1.4632	2.05	1.913	1.81	1.733	2.074	2.132
Winkel β (°)	-	-	109.47	106.67	104.52	-	-	-

	Benzol	
	C-C	C-H
Abstand b (Bohr)	2.62	2.04

17.2.2 Kernkonfigurationen der Moleküle

Angegeben sind die Kernladungen in Vielfachen der Elementarladung und die Kernkoordinaten in Bohr. Die Koordinaten errechnen sich aus der Geometrie und den vorgegebenen Bindungslängen bzw. -winkeln. Diese Daten stellen den molekülbezogenen Input des Programmes dar.

Kern	Z	x	y	z	Kern	Z	x	y	z
H_2					HeH^+				
$H_{(1)}$	1	-0.7	0	0	He	2	0	0	0
$H_{(2)}$	1	0.7	0	0	H	1	1.4632	0	0
N_2					CO				
$N_{(1)}$	7	-1.0370	0	0	C	6	-1.083	0	0
$N_{(2)}$	7	1.0370	0	0	O	8	1.083	0	0
H_2O					FH				
O	8	0	0	0	F	9	0	0	0
$H_{(1)}$	1	1.4314	1.108333	0	H	1	0	0	1.733
$H_{(2)}$	1	-1.4314	1.108333	0					
CH_4					NH_3				
C	6	0	0	0	N	7	0	0	0.721
$H_{(1)}$	1	-1.6738	0.9664	-0.6833	$H_{(1)}$	1	1.534495	0.885941	0
$H_{(2)}$	1	1.6738	0.9664	-0.6833	$H_{(2)}$	1	-1.534495	0.885941	0
$H_{(3)}$	1	0	-1.9327	-0.6833	$H_{(3)}$	1	0	-1.771882	0
$H_{(4)}$	1	0	0	2.05					
C_6H_6					N_2F_2				
C	6	2.62	0	0	N	7	-0.827336	-0.806753	0
C	6	-2.62	0	0	N	7	0.827336	0.806753	0
C	6	1.31	2.268986	0	F	9	-3.290022	0.14953	0
C	6	-1.31	2.268986	0	F	9	3.290022	-0.14953	0
C	6	1.31	-2.268986	0					
C	6	-1.31	-2.268986	0					
H	1	4.66	0	0					
H	1	-4.66	0	0					
H	1	2.33	4.035678	0					
H	1	-2.33	4.035678	0					
H	1	2.33	-4.035678	0					
H	1	-2.33	-4.035678	0					

17.3 Resultate der Berechnungen

Wichtigstes Ergebnis einer Hartree-Fock Rechnung ist die (totale) Energie des Moleküls. Diese setzt sich aus der Kernabstoßungsenergie und der elektronischen Energie zusammen. Letztere besteht wiederum aus der kinetischen Energie, der potentiellen Energie der Elektronen im Feld der Kerne und der Wechselwirkungsenergie der Elektronen untereinander.

$$E_{tot} = \underbrace{E_{kk}}_{Kernabsto\text{ß}ung} + \underbrace{E_{kin} + E_{pot}}_{Ein-Elektronen-Energie} + \underbrace{E_{ww}}_{Zwei-Elektronen-Energie}$$

Weiterhin liefert eine Berechnung die Entwicklungskoeffizienten der Molekülorbitale bzgl. der Basisfunktionen (Atomorbitale), dies sind die Eigenvektoren des Systems. Sie werden für Visualisierungszwecke, Populationsanalysen[4] und ggf. für CI-Verfahren verwendet.

In den folgenden Tabellen sind die berechneten Totalen Energien der Moleküle in Hartree und die benötigte Rechenzeit in Sekunden angegeben.[5]

Moleküle	H_2		HeH^+	
Werte	E_{tot}	Zeit	E_{tot}	Zeit
STO-3G	-1.1167	0.03	-2.8606	0.03
VTZ	-1.1279	0.12	-2.9165	0.12

Moleküle	CH_4		NH_3		H_2O		FH	
Werte	E_{tot}	Zeit	E_{tot}	Zeit	E_{tot}	Zeit	E_{tot}	Zeit
STO-3G	-39.7267	8.5	-55.4529	5.3	-74.9618	3	-98.5708	1.4
VTZ	-40.1892	76	-56.1829	50	-76.0197	29	-100.0362	13

Moleküle	N_2		CO		N_2F_2		C_6H_6	
Werte	E_{tot}	Zeit	E_{tot}	Zeit	E_{tot}	Zeit	E_{tot}	Zeit
STO-3G	-106.7650	17	-111.2253	17	-303.4259	213	-227.8933	1354
VTZ	-108.9003	191	-112.7058	222	-307.5687	2956	-230.3079	18522

Für die Aufschlüsselung der Energie nach den verschiedenen Arten sei hier nur das Beispiel N_2 angegeben:

N_2	Eigene	MOLPRO[6]
Totale Energie	-106.7650	-106.7658
Kernabstoßungsenergie	23.6259	23.6258
Ein-Elektronen-Energie	-192.4014	-192.4032
Zwei-Elektronen-Energie	62.0106	62.0115

Konvergenzprobleme

Bei der Berechnung von N_2F_2 sowie von CO bei Verwendung des VTZ Basissatzes treten Konvergenzprobleme auf. Diese lassen sich beheben, indem - falls eine Vergrößerung der Energie gegenüber dem vorhergehenden Iterationsschritt auftritt - für den neuen Schritt die alte Dichtematrix in modifizierter Form benutzt wird.

[4] Dies sind Diskretisierungen der Elektronendichte.

[5] Die Rechnungen wurden auf einer Silicon Graphics O^2 Workstation (150 MHZ) mit einem MIPS R10000 Prozessor durchgeführt. Benzol wurde auf einer SGI Origin 200 (180 MHZ) berechnet.

[6] MOLPRO quantum chemistry package © 1997 University of Birmingham

Kapitel 18

Parallelisierung

Das Programm besteht i.W. aus zwei Teilen, der Integration und der Lösung des Eigenwertproblems. Davon macht ersterer etwa 85-95% und letzterer etwa 5-15% der Laufzeit aus. Die Integration eignet sich sehr gut zum Parallelisieren, da die Berechnung der Integrale - in der implementierten Version - unabhängig voneinander erfolgt. Die Parallelisierung des Eigenwertproblems ist nicht behandelt worden, da hierfür bereits fertige Lösungen existieren.
Die Programmläufe erfolgten auf einem Cluster von bis zu 16 Silicon-Graphics Workstations unter **PVM**[1] und auf dem Hochleistungsrechner **Parnass**$_2$ mit der Kommunikationsbibliothek **MPI**[2]. Parnass$_2$ ist ein paralleles Rechnersystem, der z.Zt. aus 48 Knoten mit jeweils zwei Intel Pentium II Prozessoren besteht, die durch Gigabit Netzwerkkomponenten (Myrinet) miteinander verschaltet sind.
Unter PVM startet das Programm mit einem Masterprozess, der die weiteren Prozesse startet. Unter MPI wurde willkürlich ein Prozess als Masterprozess ausgewählt. Der Masterprozess liest die benötigten Startparameter ein und sendet diese an die anderen Prozesse. In Abhängigkeit von diesen Parametern werden auf jedem Prozessor die Basisfunktionen generiert, bzgl. derer die Integrale berechnet werden.
Nach der Berechnung werden die Integrationsergebnisse an den Masterprozess geschickt, auf dem dann in der SCF-Schleife das Eigenwertproblem gelöst wird. Das Einsammeln der Integralwerte geschieht mit der Fan-In Methode, so daß bei 2^n Prozessoren n Kommunikationszyklen benötigt werden, um die Integraldaten zu übertragen.
Grundlegend für die Bewertung der Laufzeitergebnisse auf unterschiedlichen Prozessorzahlen sind die Begriffe **Speedup** und **Effizienz**.

$$\text{Speedup(P)} := \frac{\text{Laufzeit des Verfahrens auf 1 Prozessor}}{\text{Laufzeit des Verfahrens auf P Prozessoren}}$$

$$\text{Effizienz(P)} := \frac{\text{Speedup(P)}}{\text{P}}$$

[1] Parallel Virtual Machines
[2] Message Passing Interface

Leistungsmessung

Die Laufzeitmessungen wurden an den Molekülen N_2 und N_2F_2 unter Benutzung des VTZ Basissatzes, sowie an CO mit dem STO-3G Basissatz durchgeführt. Im folgenden werden die Ergebnisse der Leistungsmessung auf $Parnass_2$ tabellarisch dargestellt.

	#Prozessoren	1	2	4	8	16	32	64
Molekül	#Basisfunkt.	Laufzeit (sec)						
CO	30	8.58	4.50	2.60	1.41	0.87	0.54	0.43
N_2	58	99.41	53.81	31.69	17.19	10.33	6.50	4.35
N_2F_2	116	1522.33	805.43	449.29	271.97	177.03	119.98	92.44

Tabelle 18.1: Gesamtrechenzeit

	#Prozessoren	1	2	4	8	16	32	64
Molekül	#Basisfunkt.	Laufzeit (sec)						
CO	30	8.44	4.37	2.47	1.28	0.73	0.40	0.22
N_2	58	97.65	52.06	29.92	15.36	8.35	4.68	2.57
N_2F_2	116	1465.26	746.93	389.68	212.26	118.02	60.71	33.49

Tabelle 18.2: Rechenzeit für die Integration und die dabei benötigte Kommunikation

#Proz	Gesamt	Startup	Integration	Komm.	EW
1	1522.33	1.68	1465.26	0	55.39
2	805.43	1.67	718.15	28.78	56.83
4	449.29	1.69	328.71	60.97	57.92
8	271.97	1.68	177.38	34.88	58.18
16	177.03	1.68	73.42	44.60	57.33
32	119.98	1.77	29.38	31.33	57.50
64	92.44	1.75	13.14	20.35	57.20

Tabelle 18.3: Laufzeiten für N_2F_2 nach Programmteilen

Bei zwei Prozessoren wird nur eine auffallend kurze Kommunikationszeit benötigt. Dies hängt damit zusammen, daß beide Prozessoren zu einem PC gehören und damit die Verbindung besonders schnell ist.

Graphische Auswertung

Laufzeit, Speedup und Effizienz werden im folgenden sowohl für die Gesamtrechenzeit als auch für die Integration graphisch dargestellt. Dabei ist zu beachten, daß die Gesamtrechenzeit auch skalare Anteile enthält, während die Integration ein paralleler Vorgang ist.

(a) Laufzeit der parallel durchgeführten Rechnung

(b) Laufzeit in log-log-Skalierung

(c) Speedup der Parallelisierung

(d) Effizienz der Parallelisierung

Abbildung 18.1: Laufzeitverhalten des parallelen RHF-Verfahrens für CO

(a) Laufzeit der parallel durchgeführten Rechnung

(b) Laufzeit in log-log-Skalierung

(c) Speedup der Parallelisierung

(d) Effizienz der Parallelisierung

Abbildung 18.2: Laufzeitverhalten des parallelen RHF-Verfahrens für N_2

(a) Laufzeit der parallel durchgeführten Rechnung

(b) Laufzeit in log-log-Skalierung

(c) Speedup der Parallelisierung

(d) Effizienz der Parallelisierung

Abbildung 18.3: Laufzeitverhalten des parallelen RHF-Verfahrens für N_2F_2

Lastverteilung

Da die zu berechnenden Integrale unveränderlich festliegen, ist das Problem einer statischen Lastverteilung zu lösen. Jeder Prozessor ermittelt aufgrund seiner Prozessor-Id die durch ihn zu berechnenden Integrale. Dabei ist zu beachten, daß alle Integrationen primitiver Basisfunktionen, die zu einem Integral kontrahierter Basisfunktionen gehören, auch auf einem Prozessor erfolgen. Nicht berücksichtigt wurde die Tatsache, daß verschiedene Integrale unterschiedliche Berechnungszeiten benötigen können.

Interpretation der Ergebnisse

Bei der Bewertung der Laufzeiten muß beachtet werden, daß die Molekülsymmetrie nicht berücksichtigt wurde. Darin liegt noch ein erhebliches Potential zur Beschleunigung der Berechnungen.
Die mit dem parallelisierten Verfahren berechneten Moleküle sind so gewählt, daß die jeweilige Anzahl M der Basisfunktionen etwa das doppelte bzw. vierfache des kleinsten Moleküls beträgt. Da der Integrationsaufwand mit M^4 skaliert, sollte durch eine Versechzehnfachung der Prozessorzahl eine Verdoppelung der Basisfunktionen bzgl. der Laufzeit gerade kompensiert werden. Dies ist für CO (1,2,4 Prozessoren) und N_2 (16,32,64 Proz.) in Tabelle 18.2 gut zu erkennen.
Bei der Betrachtung von Speedup und Effizienz sind in erster Linie die Ergebnisse des größten Moleküls N_2F_2 von Interesse. Der Speedup und die Effizienz von über 70 % sind zufriedenstellend. Dabei sind lediglich die Werte für die Integration von substantieller Bedeutung, da die Gesamtzeit auch den Anteil des skalaren Eigenwertlösungsverfahrens beinhaltet. Dieser Anteil wird bei großen Prozessorzahlen (vgl. Tabelle 18.3) dominant. Daher wäre die Einbindung eines parallelen Eigenwertlösers unter MPI der nächste Schritt der Weiterentwicklung des Programms. Dazu passend müßte dann sinnvollerweise auch das Aufstellen der Fockmatrix parallel erfolgen. Dies führt zu der Forderung die Integrale geeignet auf die Prozessoren zu verteilen, um die erforderliche Kommunikation gering zu halten.

Kapitel 19

Validierung

Die Ergebnisse, der auf dem mathematischen Modell basierenden Rechnungen, müssen einer Gültigkeitsprüfung unterzogen werden. Hierzu werden die verschiedenen Fehlerquellen und ihre Relevanz für die Abweichung der berechneten von den experimentellen Daten untersucht.

19.1 Modellierungsfehler

Das zugrundeliegende mathematische Modell ist die Schrödingergleichung, die nicht mit der speziellen Relativitätstheorie konform geht. Außerdem basieren alle Berechnungen auf der Verwendung eines nichtrelativistischen Hamiltonoperators, also wurden auch weitere

19.1.1 Relativistische Effekte[1]

vernachlässigt. Diese nehmen mit der 4. Potenz der Kernladung bzw. etwa dem Quadrat der Valenzelektronen zu. Daher sind die relativistischen Effekte bei leichteren Atomen vernachlässigbar, während sie bei schwereren Atomen zu berücksichtigen sind, da die Elektronen durch die hohe Kernladung in Kernnähe auf einen signifikanten Bruchteil der Lichtgeschwindigkeit beschleunigt werden.

Kinematik

Gemäß der, der speziellen Relativitätstheorie zugrundeliegenden, Lorentztransformation, läßt sich eine relativistische Massenzunahme ($\Delta m = m - m_0$) eines Teilchens definieren:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

Diese wird mit den Bahn-Bahn-, Bahn-Spin- und Spin-Spin-Kopplungen zu den relativistischen Effekten gezählt. Da die Masse eines Elektrons bzw. der Kernabstand mit seiner Energie korreliert, führt eine größere kinetische Energie zu einem kürzeren Elektron-Kern-Abstand. Also bewirkt die relativistische Massenzunahme

[1] [KS96] pp.79-84

eine “Schrumpfung” der Orbitale. Daher werden mit einem nichtrelativistischen Hamiltonoperator zu kleine kinetische Energien berechnet. Relativistische Effekte, die spinunabhängig sind, werden als kinematische Effekte bezeichnet.

Spin-Bahn-Kopplung

Das Elektron besitzt wegen des Spins ein magnetisches Moment, außerdem bewirkt sein Bahndrehimpuls ebenfalls ein magnetisches Moment. Beide können miteinander wechselwirken, wobei der Grad der Wechselwirkung von der Kernladungszahl (Z^4) abhängt. Beide Drehimpulse addiert, ergeben den Gesamtdrehimpuls J, der ebenfalls gequantelt ist.

Russel-Saunders-Kopplung

Hierbei werden die einzelnen Bahndrehimpulse und Spins zum Gesamtbahndrehimpuls und Gesamtspin der Elektronen gekoppelt. Aufgrund der anschließenden Addition von L und S zum Gesamtdrehimpuls J des elektronischen Systems wird dieses Verfahren auch als LS-Kopplung bezeichnet. Sie ist im Bereich leichter bis mittelschwerer Atome eine gute Näherung.

$$L = \sum_{i=1}^{N} l_i \quad S = \sum_{i=1}^{N} s_i \qquad \Rightarrow \qquad J = L + S$$

Bei schweren Atomen muß jedoch die

j-j-Kopplung

benutzt werden. Es werden - im Gegensatz zur LS-Kopplung - für jedes Elektron zuerst der Bahndrehimpuls l_i und der Spin s_i zum Gesamtdrehimpuls j_i verknüpft und anschließend erst die einzelnen Gesamtdrehimpulse der Teilchen zum Gesamtdrehimpuls J des elektronischen Systems addiert:

$$j_i = l_i + s_i \qquad \Rightarrow \qquad J = \sum_{i=1}^{N} j_i$$

Pseudopotentialmethode

Man teilt die Elektronen in Rumpf- und Valenzelektronen auf. Dann betrachtet man die Valenzelektronen als im Potential der Rumpfelektronen befindlich. Da dieses Potential dem Pauli-Prinzip genügen muß, müssen die Valenz-Atomorbitale orthogonal zu den Rumpf-AO sein. Dies impliziert eine Abstoßung.

Relativistische Effekte werden im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

19.1.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Der Fehler, der durch die Abkopplung der Kern- von der Elektronenbewegung mittels der Born-Oppenheimer-Näherung verursacht wird, darf vernachlässigt werden, falls folgende Beziehung zwischen den Elektronen- und Kernmassen erfüllt ist [2]:

$$\left(\frac{m_e}{m_\alpha}\right)^{\frac{1}{4}} << 1$$

Dies ist bei den berechneten Molekülen der Fall.

19.1.3 Elektronenkorrelation

Das Problem der Elektronenkorrelation bzw. dessen Berücksichtigung wurde in Kapitel 6 und 8 diskutiert. Empirisch besitzt die Korrelationsenergie nur etwa 1 % der Größe der Totalenergie, jedoch ist dies für Bindungsaspekte gerade die entscheidende Größenordnung[3]. Der Beitrag der Korrelationsenergie zur Gesamtenergie kann je nach Art des Moleküls erheblich schwanken.

19.2 Numerische Fehler

Basissatz

Ein wesentlicher Fehler entsteht durch die Beschränkung auf einen endlichdimensionalen Teilraum der zulässigen Atomorbitale, bzgl. dessen dann das Energiefunktional minimiert wird. Dieser Fehler schlägt sich dann in der Abweichung der berechneten Werte vom HF-Limit als Basissatzfehler nieder.

Integration

Bei der Integration kann die Rechenzeit durch Verzicht auf eine größere Genauigkeit etwas reduziert werden. Der hierbei entstehende Fehler ist so gering zu halten, daß er das Endergebnis nicht signifikant beeinflußt.

19.3 Vergleich der Energiewerte

Alle Energien werden in a.u., also Hartree, angegeben.

19.3.1 Vergleich STO-3G

Die berechneten Energien werden in der folgenden Tabelle mit Literaturwerten[4] verglichen:

	Moleküle	
STO-3G	H_2	HeH^+
[SO96]	-1.117	-2.861
Eigene	-1.1167	-2.8606

[2] [Lev91] p.345
[3] [KS96] p.59
[4] [SO96] p.192

	Moleküle					
STO-3G	CH_4	NH_3	H_2O	FH	N_2	CO
[SO96]	-39.727	-55.454	-74.963	-98.571	-106.7658[5]	-111.225
Eigene	-39.7267	-55.4529	-74.9618	-98.5708	-106.7650	-111.2253

Diese Daten zeigen, daß das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte SCF-Programm in der Lage ist, korrekte RHF-Rechnungen mit hinreichender Genauigkeit durchzuführen.

19.3.2 Untersuchung der Approximationsgüte bzgl. des HF-Limits

In der folgenden Tabelle werden Energiewerte für erweiterte Basissätze und das HF-Limit nach [SO96] mit eigenen VTZ-Rechnungen verglichen.

Moleküle	CH_4	NH_3	H_2O	FH	N_2	CO
4-31G	-40.140	-56.102	-75.907	-99.887	-108.754	-112.552
6-31G*	-40.195	-56.184	-76.011	-100.003	-108.942	-112.737
VTZ	-40.1892	-56.1829	-76.0197	-100.0362	-108.9003	-112.7058
HF-Limit	-40.225	-56.225	-76.065	-100.071	-108.997	-112.791

Diese Tabelle zeigt den relativen Fehler von einem minimalen und einem erweiterten Basissatz gegenüber dem HF-Limit.

Moleküle	CH_4		NH_3		N_2		CO	
	a.u.	%	a.u.	%	a.u.	%	a.u.	%
STO-3G	-39.727	1.24	-55.454	1.37	-106.766	2.05	-111.225	1.39
VTZ	-40.189	0.089	-56.183	0.075	-108.900	0.089	-112.7058	0.076
HF-Limit	-40.225		-56.225		-108.997		-112.791	

Der Basissatzfehler, der durch die Wahl des minimalen Basissatzes STO-3G verursacht wird, liegt in einer nicht zufriedenstellenden Größenordnung.
Aber es ist zu erkennen, daß Rechnungen mit erweiterten Basissätzen das HF-Limit zwar nicht erreichen, aber es doch hinreichend gut annähern.

19.3.3 Elektronenkorrelation

Wenn - wie bei den untersuchten Molekülen der Fall - relativistische Effekte und der Fehler durch die Born-Oppenheimer-Näherung vernachlässigbar sind, ist die Korrelationsenergie der entscheidende Fehleraspekt. Es muß jedoch auch immer die eingeschränkte Approximationgüte, der berechneten an experimentelle Werte, welche durch die Wahl des Basissatzes verursacht wird, beachtet werden. Die Tabelle zeigt die Korrelationsenergie und den relativen Fehler, den diese zu E_{NR} darstellt.

[5] Druckfehler korrigiert

Moleküle	H_2		H_2O	
	a.u.	%	a.u.	%
Ecor	-0.0409	3.5	-0.37	0.48

Der Anteil der Korrelationsenergie ist molekülabhängig und liegt in einer Größenordnung, die im Rahmen der üblichen Anwendungen nicht vernachlässigt werden darf. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit Verfahren, wie im theoretischen Teil vorgestellt, zu entwickeln, die die Elektronenkorrelation berücksichtigen.

19.3.4 Weitere Aspekte

Wird das HF-Verfahren in der RHF Variante realisiert, so sind weitere qualitative Aspekte zu berücksichtigen, die in der Annahme begründet liegen, eine Closed-Shell Struktur zu untersuchen. Diese Voraussetzung ist bei der Dissoziation von Kernen nicht zwingend gegeben, deshalb muß das RHF-Verfahren hier ggf. versagen. Ebenso ist bei der Modellierung einer Dreifachbindung, z.B. N_2, das UHF-Verfahren überlegen.

Kapitel 20

Visualisierung

Ein wesentlicher Aspekt der Quantenchemie ist die Untersuchung stabiler Strukturen und von Reaktionswegen. Diese werden durch Minima und Sattelpunkte auf der Energiehyperfläche bestimmt. Entscheidende Größe hierbei ist die berechnete Energie.
Darüberhinaus ist die **Elektronendichte** (**Ladungsverteilung**) ein wichtiges Instrument zur Untersuchung der Struktur und von Bindungseigenschaften eines Moleküls. Die Elektronendichte läßt sich visuell gut interpretieren. Die Visualisierung der berechneten Daten erfolgt mit dem Visualisierungssystem **IRIS Explorer**[1]. Explorer ermöglicht es in einem Map Editor bereits existierende Module zu einer neuen Applikation zusammenzufügen. Die verwendeten Module sind:

- ReadXYZ3DData: Einlesen der, auf einem Gitter gegebenen, Daten
- TransformGen: Definieren einer Transformation, die dem Schnitt zugrundeliegt
- SliceLat: Erzeugt ebenen Schnitt durch Gitter
- GenerateColormap: Zuordnung von Farbwerten zu Daten
- IsosurfaceLat: Erzeugt Isofläche des Gitters
- Render: Graphische Darstellung

Dem Benutzer stehen jeweils Parameter zur Beeinflussung der Darstellung zur Verfügung.

20.1 Elektronendichte

Nach Kapitel 9 ist die Elektronendichte folgendermaßen definiert:

$$\varrho(r) := N \cdot \int \ldots \int |\Psi(r, s_1, x_2, \ldots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \ldots dx_N$$

Damit folgt für den Ansatz der Gesamtwellenfunktion als Slaterdeterminante der Molekülorbitale beim Hartree-Fock-Verfahren:

$$\varrho(r) \;=\; \sum_{i=1}^{N} \phi_i^*(r)\, \phi_i(r) \;=\; \sum_{i=1}^{N} \left(\sum_{k=1}^{M} c_{ik}\, \chi_k(r) \right)^2$$

[1] © The Numerical Algorithms Group Ltd, Oxford UK.

Die Darstellung der Elektronendichte als räumliche Verteilung der Ladung - in Entsprechung zur Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte - enthält bereits eine Interpretation[2], da bei physikalischen Messungen jeweils nur das Elektron als Ganzes angetroffen wird. Trotzdem ist diese Interpretation gerechtfertigt, da in Kontexten jenseits des Meßprozesses, in mathematischen und chemischen Zusammenhängen, diese Sichtweise zu sinnvollen Ergebnissen führt.

Schnitte

Die Elektronendichte wird auf einer Schnittfläche durch Farbabstufungen veranschaulicht: Von rot für eine geringe Dichte bis zu blau für eine hohe Dichte. Die Zuordnung von Dichte- zu Farbwerten erfolgt logarithmisch.

Isoflächen

Es werden Flächen gleicher Elektronendichte im Molekül dargestellt. Die Farbe entspricht jener beim Schnitt.

20.2 Abbildungen

[2] Siehe: Kapitel 'Wissenschaftliches Rechnen', Seite 7

Wasserstoffmolekül (H_2)

Ionisierter Heliumwasserstoff (HeH^+)

Methan (CH_4)

Ammoniak (NH_3)

Wasser (H_2O)

Fluorwasserstoff (FH)

Stickstoffmolekül (N_2)

Kohlenmonoxid (CO)

Distickstoff Difluorid (N_2F_2)

Benzol (C_6H_6)

Kapitel 21

Schlußbemerkungen

21.1 Zusammenfassung und Wertung

Der Aufbau dieser Arbeit wird nicht nur durch das Thema, sondern auch durch die Rahmenbedingungen bestimmt. Aufgrund des interdisziplinären Charakters des Wissenschaftlichen Rechnens müssen auch die fachlichen Grundlagen, in diesem Fall die Quantenmechanik und -chemie berücksichtigt werden. Da die Arbeit sich auf das fundamentale Hartree-Fock-Verfahren konzentriert, kann und muß dieses ausführlich dargestellt werden. Die Möglichkeit ist eher gegeben, als dies bei der Behandlung eines weiterentwickelten Verfahrens der Fall wäre, die Notwendigkeit ergibt sich aus dem Rückgriff auf Begriffe und Zusammenhänge der Physik und Chemie (Antisymmetrische Wellenfunktion, Orbital,...) bei der Behandlung des Verfahrens. Darüberhinaus ist dies eine der ersten Arbeiten in der Abteilung für Wissenschaftliches Rechnen und Numerische Simulation, daher erscheint auch die Darstellung von Methoden und Inhalten des Wissenschaftlichen Rechnens selber als angemessen. Der Teil 'Grundlagen' schließt mit der elektronischen Schrödingergleichung und dem Variationsprinzip ab. Dies ist die Basis auf der dann die im zweiten Teil präsentierten Verfahren aufbauen.
Im theoretischen Teil sind numerische Verfahren der Quantenchemie vorgestellt worden. Besondere Betonung hat der - für das Wissenschaftliche Rechnen zentrale - Begriff der Modellbildung erfahren. Die Hartree-Fock-Methode ist vom Fock-Ansatz der Gesamtwellenfunktion als Slaterdeteminante bis zur Herleitung der Roothaan-Hall-Gleichungen ausführlich beschrieben worden. Über das Hartree-Fock-Verfahren hinaus sind kurz weitere Methoden skizziert worden, da aus Sicht der Anwendung weiterenwickelte Methoden, die die Elektronenkorrelation berücksichtigen, notwendig sind. Der Vergleich der verschiedenen Verfahren soll diese vom Charakter her eher an grundlegenden Aspekten orientierte Arbeit um einen Überblick auf Weiterführendes ergänzen. Im, den theoretischen Teil abschließenden, Kapitel zur Analyse des Korrelationsproblems, sind wichtige ungelöste Fragestellungen aus mathematischer Sicht präsentiert worden.
Der dritte Teil ist durch die Vorgehensweisen und Techniken der numerischen Simulation geprägt. Das Hartree-Fock-Verfahren besteht rechnerseitig aus zwei wesentlichen Schritten: der zum Aufstellen der Gleichungen erforderlichen Berechnung der Integrale bzgl. der gewählten Basisfunktionen und dem Lösungsverfahren für das

allgemeine Eigenwertproblem. Neben Implementierung und Parallelisierung werden die berechneten Moleküle beschrieben. Die Validierung zeigt zwar, daß das Hartree-Fock-Verfahren in ein SCF-Programm korrekt umgesetzt wurde, aber auch die Unzulänglichkeit des Hartree-Fock-Verfahrens aus Sicht der Anwendung. Die Visualisierung bereichert zum einen diese Arbeit um einige - die Vorstellung von einem Molekül illustrierende - Bilder, zum anderen ist sie aber auch ein sinnvolles Hilfsmittel bei der theoretischen Untersuchung von Molekülen.

Die Gesetze der Quantenmechanik wurden vor mehr als 70 Jahren formuliert und erlauben es zumindest theoretisch die Bildung von Formen und Strukturen von miteinander wechselwirkenden Elektronen und Atomkernen zu verstehen und zu berechnen. Die Aufgabe der Quantenchemie besteht darin, dieses Wissen zu nutzen, um molekulare Systeme zu beschreiben. Jedoch bemerkte P.A.M. Dirac 1929 sinngemäß, daß die fundamentalen Gesetze für die mathematische Behandlung von Anwendungen der Molekülphysik und Quantenchemie zwar bekannt seien, jedoch zu Gleichungen führten deren Komplexität eine Lösung verhindere. Trotz dieser pessimistischen Einschätzung wurde diese Herausforderung angenommen und konnte erfolgreich bewältigt werden. Entscheidend war dabei, daß die rasante Entwicklung der Computertechnologie neue ungeahnte Möglichkeiten für die numerische Lösung eröffnete. Heute ist die Unterstützung experimenteller Untersuchungen durch computergestützte Berechnungen allgemein üblich.

Durch die Vergabe der Nobelpreise 1998 ergibt sich ein aktueller Bezug, der die Bedeutung des behandelten Themas unterstreicht.
Der Nobelpreis für Chemie 1998[1] wurde von der Kgl. schwedischen Akademie der Wissenschaften an Walter Kohn ("for his development of the density-functional theory") und John A. Pople ("for his development of computational methods in quantum chemistry") verliehen. Beide haben grundlegende Beiträge zur Entwicklung von Methoden für die theoretische Untersuchung von Moleküleigenschaften und chemischen Reaktionen geleistet. Walter Kohn war an der Begründung und Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie maßgeblich beteiligt. John A. Pople hat neue quantenchemische Einsichten mit den wachsenden Möglichkeiten der Computertechnologie verknüpft. Er war führend an der Entwicklung des Programms GAUSSIAN beteiligt, dessen erste Version 1970 veröffentlicht wurde und sich zu einem weit verbreiteten Standardsystem entwickelt hat.

Dank dieser und anderer Leistungen und der dramatischen Steigerung der Leistungsfähigkeit der Computer sind die Nützlichkeit und das große Potential der Quantenchemie im Gegensatz zur Zeit ihrer ersten Gehversuche inzwischen anerkannt. Denn quantenchemische Erkenntnisse können heute in vielen Zweigen der Chemie und der Molekülphysik genutzt werden. Während einerseits quantitative Informationen über Moleküle und ihre Wechselwirkungen gewonnen werden, ermöglicht die Theorie andererseits auch ein tieferes Verständnis molekularer Prozesse, welches nicht allein durch Experimente erreicht werden kann. Somit arbeiten Theorie und Empirie Hand in Hand bei der Suche nach dem Verständnis der inneren Struktur der Materie. Heute wird die Quantenchemie genutzt, um eine große Vielzahl von Phänomenen in der Chemie und Molekularphysik zu untersuchen.

[1] Information of the Royal Swedish Academy of Sciences (http://www.nobel.se/announcement-98/chemistry98.html)

Wichtige Anwendungen sind z.B.:

- Gleichgewichtsstrukturen, Übergangszustände und Reaktionswege; elektrische, magnetische, optische und andere molekulare Eigenschaften
- Spektroskopie (NMR, Röntgen,...)
- Reaktionsmechanismen der Chemie und Biochemie
- Intermolekulare Wechselwirkungen, Makromoleküle, Lösungseffekte, Packung von Atomen in Kristallgittern

Dank jahrzehntelanger Entwicklung und Verfeinerung der Methoden ist eine detaillierte Analyse der Struktur und Eigenschaften der Materie heute möglich.
In Relation zu dem Entwicklungsaufwand wie ihn ein Programm wie GAUSSIAN mit sich bringt, kann ein Molekülberechnungsprogramm, welches im Rahmen einer Diplomarbeit entsteht, natürlich nur ein kleiner, aber didaktisch wertvoller Schritt sein.
" ... and the writing of an efficient polyatomic program is a major undertaking."[2]
Wie wahr.
Die Vielfalt der Fragestellungen spiegelt sich in der Vielseitigkeit der beleuchteten Aspekte und der Vorgehensweisen auf verschiedenen Ebenen wider. Die Entwicklung und das Verständnis quantenchemischer Verfahren benötigt Voraussetzungen aus der Physik, Chemie und funktionalanalytische und numerische Methoden der Mathematik. Das theoretische Vorgehen umfaßt Herleitungen, Integralberechnungen, das Lösen von Gleichungssystemen und die Diskussion offener Fragen. Weiterhin sind praktische Schritte des Wissenschaftlichen Rechnens wie Implementation, Visualisierung und Validierung erforderlich. Damit umfaßt diese interdisziplinäre Arbeit ein weites Spektrum sowohl in inhaltlicher als auch methodischer Hinsicht. Dies ist arbeitsaufwendig, aber auch faszinierend. Es birgt natürlich die Gefahr, daß einzelne Aspekte zu kurz kommen oder simplifiziert werden. Und in der Tat sind einige Zusammenhänge und Methoden (z.B. CI) komplizierter als sie dargestellt werden konnten, manches konnte nur im Überblick beschrieben werden.
Das Arbeiten in die Breite und weniger in die Tiefe der Thematik bringt es mit sich, daß für einzelne Teilprobleme eher elementare Lösungen und Algorithmen benutzt werden mußten. Jedoch ist dieses Vorgehen erforderlich, um die große Komplexität und Vielfalt der Fragestellungen wiederzugeben zu können.
Als Fazit bleibt zu ziehen, daß das Nachvollziehen bekannter Ergebnisse über den reinen Erkenntnisgewinn hinaus auch als Vorbereitung der mathematischen Vertiefung durch zukünftige Arbeiten gesehen werden kann.

21.2 Ausblick

Durch die breit angelegte Behandlung der Thematik ist der Grundstein für eine spezialisiertere Beschäftigung mit Teilaspekten in ggf. nachfolgenden Arbeiten gelegt. Das Problem der Geometrieoptimierung wurde in dieser Arbeit nicht behandelt. Da dies einerseits jedoch ein unverzichtbarer Bestandteil eines ab-inito Molekülberechnungs-Programms ist und andererseits auf mathematisch interessante

[2] [SO96] p.418

Fragestellungen führt, wäre die Einbeziehung der Geometrieoptimierung konsequenterweise ein nächster Schritt. Jedoch muß darauf hingewiesen werden, daß hierzu auch chemisches Wissen, z.B. die Konvention der Z-Matrix, erforderlich ist. Dies gilt ebenfalls für den wichtigen Aspekt der Berücksichtigung der Molekülsymmetrie. Ohne die Beseitigung der durch Symmetrie verursachten Redundanz kann keine relevante Performance erzielt werden.

Besonderes Augenmerk ist auf die Integration zu richten, inbesondere unter dem Aspekt alternativer Basisfunktionen. Denn einerseits stellt die Integration noch den Hauptanteil des Aufwandes des Verfahrens dar, andererseits liegen in der Abteilung sowohl Arbeiten zur Approximation durch Hierarchische Hütchenbasen[3], als auch zur Berechnung des Zweielektronenintegrals[4] bzgl. solcher Erzeugendensysteme vor.

Alternative Basisfunktionen

Da die Integration den Flaschenhals des Hartree-Fock-Verfahrens darstellt, gilt es den Aufwand dafür, insbesondere dessen Zunahme bei wachsender Elektronenzahl, zu senken. Hier bieten sich zwei grundlegende Vorgehensweisen an: Zum einen werden Gaußorbitale als Basisfunktionen beibehalten und effizientere Integrationsverfahren (Schnelle Gauß-Transformation, Barnes-Hut)[5] gesucht oder zum anderen benutzt man alternative Basisfunktionen und damit auch andere Integrationstechniken. Möglichkeiten für alternative Basisfunktionen sollen hier kurz angedeutet werden.
Sinnvolle Forderungen an eine geeignete Funktionenklasse sind eine hierarchische Struktur, wohldefinierte Träger, Eignung für Adaptivität und die schnelle Integrierbarkeit der ERIs. Hier bieten sich z.B. modifizierte Gaußfunktionen[6] oder hierarchische Hütchenfunktionen auf dünnen Gittern an. Ein modifiziertes Verfahren würde die Untersuchung folgender Teilaspekte erfordern:

- ▷ Interpolation der Atomorbitale durch elementare Basisfunktionen
- ▷ Segmentierung der Molekülorbitale in kontrahierte Basisfunktionen
- ▷ Integration
- ▷ Adaptionskriterium

Wenn die Komplexität der Integration geeignet reduziert wird, fällt der Aufwand zur Lösung des Eigenwertproblems entsprechend mehr ins Gewicht. Demzufolge ist auch dort eine Optimierung anzustreben. Bei den CI-Verfahren ist das Eigenwertproblem ohnehin ein wesentlicher Aspekt. Ein wichtiges Standardverfahren hierzu ist der Davidson-Algorithmus, ein modifiziertes Lanczos-Verfahren. Es ist zu beachten, daß aufgrund der SCF-Struktur bei jeder Iteration immer besser werdende Startwerte zur Verfügung stehen.
Allgemein kann der Hartree-Fock Code sowohl im Sinne eines anderen Verfahrens weiterentwickelt werden (z.B. DFT), als auch in einem weitergehenden Kontext, z.B. Moleküldynamik integriert werden.

[3] [GG98]
[4] [Gar98]
[5] Siehe [CSA96]
[6] Vergleiche [Ach97]

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Michael Griebel für die interessante Aufgabenstellung und die intensive Betreuung. Als sehr positiv habe ich die angenehme und konstruktive Arbeitsatmosphäre in der Abteilung für Wissenschaftliches Rechnen empfunden. Daher gilt mein Dank auch allen Mitarbeitern der Abteilung die mir mit Rat und Tat hilfreich zur Seite gestanden haben.

Aufgrund der interdisziplinären Aufgabenstellung war ich auf Unterstützung bei chemischen Fragestellungen angewiesen. Ich möchte in diesem Zusammenhang besonders Herrn Prof. Dr. Bernd A. Hess für seine engagierte Hilfestellung danken. Auch weitere Mitarbeiter vom Institut für Physikalische und Theoretische Chemie in Bonn waren mir behilflich.

Werner Reckien danke ich für die Durchsicht meiner Arbeit und die zahlreichen Hinweise zu chemischen Aspekten.

Norbert Heußer schulde ich Dank für das Korrekturlesen und seine unermüdliche Hilfe bei allen Problemen mit der EDV.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Johannes Brasche danke ich für die informativen Gespräche zu grundlegenden mathematischen Aspekten der Quantenmechanik.

Literaturverzeichnis

[Ach97] ACHATZ, S.: *Numerische Lösung der Poissongleichung für das Potential einer Punktladung.* Diplomarbeit, Technische Universität München, 1997.

[Ald63] ALDER, B. (Herausgeber): *Quantums Mechanics*, Band 2 der Reihe *Methods in Computational Physics.* Academic Press, London, 1963.

[Alm94] ALMLÖF, J.: *Lecture Notes in Quantum Chemistry II*, Kapitel Notes on Hartree-Fock and Related Topics, Seiten 1 – 91. Band64 der Reihe ROOS, B.O. [Roo94], 1994.

[BB93] BLANCHARD, P. und E. BRÜNING: *Distributionen und Hilbertraumoperatoren.* Springer, Wien, 1993.

[BG90] BETHGE, K. und G. GRUBER: *Physik der Atome und Moleküle.* VCH, Weinheim, 1990.

[Brö80] BRÖCKER, B.: *dtv-Atlas zur Atomphysik.* Deutscher Taschenbuch Verlag, München, 2. Auflage, 1980.

[CSA96] CHALLACOMBE, M., E. SCHWEGLER und J. ALMLÖF: *Computational Chemistry Reviews of Current Trends*, Kapitel Modern Developments in Hartree-Fock Theory: Fast Methods for Computing the Coulomb Matrix, Seiten 53 – 108. Band1 der Reihe LESZCZYNSKI, J. [Les96], 1996.

[DG90] DREIZLER, R.M. und E.K.U. GROSS: *Density Functional Theory.* Springer, Berlin, 1990.

[Esc96] ESCHRIG, H.: *Fundamentals of Density Functional Theory.* Teubner, Berlin, Leipzig, 1996.

[Fra70] FRANKE, H. (Herausgeber): *dtv-Lexikon der Physik Bd. 1 - 10.* Deutscher Taschenbuch Verlag, München, 1970.

[Gar98] GARCKE, J.: *Berechnung der kleinsten Eigenwerte der stationären Schrödingergleichung mit der Kombinationstechnik.* Diplomarbeit, Institut für Wissenschaftliches Rechnen und Numerische Simulation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1998.

[GG98] GERSTNER, T. und M. GRIEBEL: *Numerical Integration using Sparse Grids.* SFB 256 Preprint no. 553, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1998.

[GO96] Golub, G. und J.M. Ortega: *Scientific Computing.* Teubner, Stuttgart, 1996.

[GS98] Griebel, M. und D. Schittko: *Vorlesungsskript Wissenschaftliches Rechnen.* Institut für Angewandte Mathematik, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1998.

[Han94] Handy, N. C.: *Lecture Notes in Quantum Chemistry II*, Kapitel Density Functional Theory, Seiten 92–136. Band64 der Reihe Roos, B.O. [Roo94], 1994.

[HW98] Haken, H. und H.C. Wolf: *Molekülphysik und Quantenchemie.* Springer, Berlin Heidelberg, 3. Auflage, 1998.

[Jän92] Jänich, K.: *Vektoranalysis.* Springer, Berlin Heidelberg, 2. Auflage, 1992.

[KS96] Klapötke, T. und A. Schulz: *Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie.* Spektrum, Heidelberg, 1996.

[Kut92] Kutzelnigg, W.: *Einführung in die Theoretische Chemie, Band 1: Quantenmechanische Grundlagen.* VCH, Weinheim, 1992.

[Les96] Leszczynski, J. (Herausgeber): *Computational Chemistry Reviews of Current Trends*, Band 1. World Scientific, London, 1996.

[Lev91] Levine, I.N.: *Quantum Chemistry.* Prentice-Hall, Englewood Cliff, New Jersey, 4. Auflage, 1991.

[MD78] McMurchie, L.E. und E.R. Davidson: *One- and Two-Electron Integrals over Cartesian Gaussian Functions.* Journal of Computational Physics, 26:218–231, 1978.

[Met91] Metz, C. R.: *Physikalische Chemie.* McGraw - Hill, London, 2. Auflage, 1991.

[Nol91] Nolting, W.: *Grundkurs Theoretische Physik: 7 Viel-Teilchen-Theorie.* Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1991.

[OH96] Otter, G. und R. Honecker: *Atome-Moleküle-Kerne Bd II: Molekül- und Kernphysik.* Teubner, Stuttgart, 1996.

[Pea88] Pearson, D.B.: *Quantum Scattering and Spectral Theory.* Academic Press, New York, 1988.

[Pru81] Prugovečki, E.: *Quantum Mechanics in Hilbert Space.* Academic Press, New York, 2. Auflage, 1981.

[PTVF96] Press, W.H., S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling und B.P. Flannery: *Numerical Recipes in C.* Cambridge University Press, New York, 2. Auflage, 1996.

[PY89] PARR, R.G. und W. YANG: *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 1989.

[Rei94] REINHOLD, J.: *Quantentheorie der Moleküle*. Teubner, Stuttgart, 1994.

[Roo94] ROOS, B.O. (Herausgeber): *Lecture Notes in Quantum Chemistry II*, Band 64 der Reihe *Lecture Notes in Chemistry*. Springer, Berlin Heidelberg, 1994.

[SB78] STOER, J. und R. BURLISCH: *Einführung in die Numerische Mathematik II*. Springer, Berlin Heidelberg, 2. Auflage, 1978.

[Sch95] SCHOTTENLOHER, M.: *Geometrie und Symmetrie in der Physik*. Vieweg, Braunschweig Wiesbaden, 1995.

[Sha63] SHAVITT, I.: *Quantums Mechanics*, Kapitel The gaussian function in calculations, Seiten 1 – 46. Band2 der Reihe ALDER, B. [Ald63], 1963.

[SO96] SZABO, A. und N.S. OSTLUND: *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, New York, 1996.

[Str95] STRAUSS, W.: *Partielle Differentialgleichungen*. Vieweg, Braunschweig Wiesbaden, 1995.

[Üb95] ÜBERHUBER, CH.: *Computer-Numerik 1*. Springer, Berlin Heidelberg, 1995.

[Wei76] WEIDMANN, J.: *Lineare Operatoren in Hilberträumen*. Teubner, Stuttgart, 1. Auflage, 1976.

[Win96] WINTER, M.J.: *Konzepte der Übergangsmetallchemie*, Band 12 der Reihe *Basistext Chemie*. VCH, Weinheim, 1996.