

Teil II  
Theorie



# Kapitel 1

## Dichtefunktionaltheorie

### 1.1 Einleitung

In der klassischen Mechanik wird der (zeitabhängige) Zustand eines Systems von  $N$  (punktförmigen) Teilchen durch einen Vektor im  $6N$ -dimensionalen Phasenraum dargestellt. In der Quantenmechanik hingegen benötigt man zur vollständigen Beschreibung einen Zustandsvektor im unendlich-dimensionalen Hilbert-Raum. Dieser Zustandsvektor  $|\Psi\rangle$  lässt sich in der Ortsdarstellung als Zustandsfunktion  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  abhängig von allen Ortskoordinaten der  $N$  Teilchen schreiben.

Die Beschreibung eines Systems aus  $N_k$  Atomkernen und  $N_e$  Elektronen kann man wesentlich vereinfachen, indem man die Bewegungen der Atomkerne und der sehr viel leichteren Elektronen separiert. Diese Näherung nennt man Born-Oppenheimer-Näherung [22]. Die Idee dabei ist, dass die sehr viel mobileren Elektronen sich praktisch instantan den Änderungen der Kernpositionen anpassen können, die Kerne also aus der Sicht der Elektronen näherungsweise unbeweglich erscheinen. Die Berechnung der elektronischen Struktur im Feld der festgehaltenen Atomkerne  $\{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_k}\}$  mittels der stationären Schrödinger-Gleichung

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i - \sum_{k=1}^{N_k} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_k}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \mathbf{R}_k|} + \sum_{i,j=1}^{N_e} \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} \right) \Psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = E_n \Psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \quad (1.1)$$

ergibt die Energie-Eigenwerte des Grundzustandes ( $n = 0$ ) sowie aller angeregten Zustände ( $n > 0$ ). Führt man dies für eine Reihe von unterschiedlichen Kernpositionen durch, ergibt sich für jeden der elektronischen Zustände jeweils eine Energiehyperfläche

$$E_n(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (1.2)$$

in Abhängigkeit der Kernpositionen. Diese Hyperflächen kann man wiederum als Potentiale auffassen, in denen sich je nach dem elektronischen Anregungszustand  $n$  die  $N_k$  Kerne bewegen. Deren Bewegung kann sowohl klassisch als auch quantenmechanisch beschrieben werden.

### 1.2 Hohenberg-Kohn-Theorem

In der Physik der Atome, Moleküle und Festkörper kommt dem elektronischen Grundzustand eine besondere Bedeutung zu. Dies gilt nicht nur für statische Systeme. Auch chemische Reaktionen laufen meistens in guter Näherung entlang von elektronischen Grundzuständen ab. Trotzdem ist die quantenmechanische Beschreibung mit der Zustandsfunktion, die von allen Ortskoordinaten der Elektronen abhängt, so kompliziert, dass eine direkte Lösung der Schrödinger-Gleichung nur für kleine Systeme möglich ist.

1964 zeigten Pierre Hohenberg und Walter Kohn [23] mittels eines einfachen Widerspruchsbeweises jedoch, dass der elektronische Grundzustand bereits vollständig durch die elektronische Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  definiert ist und legten damit das Fundament zur Dichtefunktionaltheorie (DFT). Dies stellt eine beträchtliche Vereinfachung der Beschreibung dar, da die Teilchendichte nur von einer Ortskoordinate abhängt und trotzdem genauso wie die viel kompliziertere Zustandsfunktion  $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$  sämtliche Informationen über das System enthält. Damit lassen sich die physikalischen Observablen als Funktionale der Elektronendichte schreiben. Für das Energiefunktional  $E_v[\rho]$  kann man (für ein bestimmtes äußeres Potential  $v(\mathbf{r})$ ) zudem noch ein Variationsprinzip beweisen, wonach es bei der Grundzustandsdichte minimal wird.

Eine direkte Anwendung dieses Variationsprinzips, ähnlich der des Rayleigh-Ritzchen Variationsprinzips in der Quantenchemie, scheidet jedoch an der Unkenntnis des Energiefunktionals

$$E[\rho] = E^{kin}[\rho] + E^{ne}[\rho] + E^{ee}[\rho], \quad (1.3)$$

denn in [23] wird nur die Existenz bewiesen, nicht jedoch die Form des Funktionals abgeleitet. Genauer gesagt, sind die Teile des Funktionals unbekannt, die die kinetische Energie der Elektronen  $E^{kin}[\rho]$  sowie die elektronische Wechselwirkung  $E^{ee}[\rho]$  betreffen. In der elektronischen Wechselwirkungsenergie sind neben der klassischen Hartree-Wechselwirkung der Elektronen noch die quantenmechanischen Austausch- und Korrelationsbeiträge enthalten.

### 1.3 Kohn-Sham-Formalismus

Die von Lou Sham und Walter Kohn im Jahr 1965 [24] vorgestellte Lösung des Problems setzt an einer möglichst realistischen Beschreibung der kinetischen Energie an. Zu diesem Zweck wird die reale Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  als Teilchendichte eines fiktiven Vielteilchensystems  $\Psi_{KS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$ , des Kohn-Sham-Systems, geschrieben. Es wird angenommen, dass die Teilchen des Kohn-Sham-Systems nicht miteinander wechselwirken und sich unter dem Einfluss eines noch zu bestimmenden effektiven Potentials  $v_{eff}(\mathbf{r})$  bewegen. Wegen der fehlenden Wechselwirkung zwischen den Kohn-Sham-Teilchen lässt sich deren Zustandsfunktion (im spinabgesättigten Fall) exakt als einfache Slater-Determinante

$$\Psi_{KS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \varphi_1(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\mathbf{r}_1) & \cdots & \varphi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (1.4)$$

schreiben. Es zeigt sich, dass der delokale Charakter der kinetischen Energie des realen Systems bereits gut durch die kinetische Energie des fiktiven Kohn-Sham-Systems beschrieben wird. Die kleine Differenz fließt in das Austauschkorrelationsfunktional  $E^{xc}[\rho]$  ein. Desweiteren ist der Hauptanteil der Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie durch den nur von der lokalen Dichte abhängigen Hartree-Term gegeben. Die Selbstenergiekorrektur wird ebenfalls im Austauschkorrelationsfunktional berücksichtigt. Damit ist das Energiefunktional des realen Elektronensystems gegeben durch

$$\begin{aligned} E[\rho] &= E_{KS}^{kin}[\rho] + E^{ne}[\rho] + E^{Hartree}[\rho] + E^{xc}[\rho] \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_{k=1}^{N_k} \int \frac{Z_k \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &\quad + \int \varepsilon^{xc}[\rho](\mathbf{r}) \cdot \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (1.5)$$

wobei  $\varepsilon^{xc}[\rho](\mathbf{r})$  die sogenannte Austauschkorrelationsenergiedichte ist. Diese enthält allerdings, wie oben erwähnt, nicht nur die Austausch- und Korrelationsbeiträge, sondern auch die Korrekturen der kinetischen Energie und der Selbstenergie.

Das Variationsprinzip des Energiefunktionals führt dann auf die Kohn-Sham-Gleichungen für die Ein-Teilchen-Wellenfunktionen  $\varphi_i(\mathbf{r})$

$$\left( -\frac{1}{2}\Delta - \sum_{k=1}^{N_k} \frac{Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v^{xc}[\rho](\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

mit dem Austauschkorrelationspotential

$$v^{xc}[\rho](\mathbf{r}) := \frac{\delta E^{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\partial (\rho \varepsilon[\rho](\mathbf{r}))}{\partial \rho}, \quad (1.7)$$

die formal den Hartree-Fock-Gleichungen ähneln. Die Kohn-Sham-Gleichungen lassen sich ebenso wie die Hartree-Fock-Gleichungen iterativ in einem selbstkonsistenten Verfahren lösen. Während in quantenchemischen Methoden Ansätze für die Wellenfunktion gefunden werden müssen, die stets eine Näherung an die exakte Wellenfunktion sind, ist es in der Dichtefunktionaltheorie das Austauschkorrelationsfunktional, für das Näherungen gefunden werden müssen (siehe Abschnitt 1.4).

Fasst man die letzten drei Terme der Klammer von (1.6) in einem effektiven Potential zusammen,

$$v_{eff}[\rho](\mathbf{r}) = - \sum_{k=1}^{N_k} \frac{Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v^{xc}[\rho](\mathbf{r}), \quad (1.8)$$

beschreiben die Kohn-Sham-Gleichungen nichts anderes als die Bewegung von nicht-wechselwirkenden Teilchen in dem äußeren Potential  $v_{eff}$ . Damit erhält man a posteriori eine Rechtfertigung für die Einführung des fiktiven Kohn-Sham-Systems. Das effektive Potential ist dabei gerade so definiert, dass die Teilchendichten des fiktiven und des realen Viel-Teilchen-Systems identisch sind.

Die Kohn-Sham-Orbitale  $\varphi_i(\mathbf{r})$  und die dazugehörigen Orbitalenergien  $\epsilon_i$ , die sich aus der Lösung von (1.6) ergeben, beziehen sich auf das fiktive Kohn-Sham-System, dürfen also formal nicht mit den „echten“ Orbitalen und Orbitalenergien (z.B. aus Hartree-Fock-Rechnungen) verwechselt werden. Aus demselben Grund ist die Gesamtenergie des realen Elektronensystems auch nicht identisch mit der Gesamtenergie des Kohn-Sham-Systems, die einfach der Summe der Orbitalenergien (der besetzten Orbitale) entsprechen würde. Die Differenz ist

$$E[\rho] - E^{KS}[\rho] = -\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int (\varepsilon^{xc}[\rho](\mathbf{r}) - v^{xc}[\rho](\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.9)$$

In der Praxis hat sich jedoch herausgestellt, dass sowohl die Orbitale als auch ihre Energien zu halb quantitativen Aussagen verwendet werden können. (Zu einer Rechtfertigung sei auf die Ähnlichkeit der Kohn-Sham- und Hartree-Fock-Gleichungen verwiesen.)

Eine formal exakte physikalische Bedeutung lässt sich allerdings der Orbitalenergie des höchsten besetzten Zustandes zuschreiben. Sie entspricht der negativen Ionisationsenergie [27]. Diese Aussage ist allerdings nur für das exakte Energiefunktional richtig. Mit den gängigen Austauschkorrelationsfunktionalen ergeben sich häufig große Abweichungen von den experimentellen und theoretischen (quantenchemischen) Werten [25].

Darüberhinaus steht die Gesamtenergie über Janaks Theorem [26] in Beziehung zu den Orbitalenergien. Zunächst muss der Kohn-Sham-Formalismus auf gebrochene Besetzungszahlen erweitert werden. Hat man die Grundzustandselektronendichte bereits mit der herkömmlichen Kohn-Sham-Methode (mit ganzen Besetzungszahlen) gelöst, lässt sich die Gesamtenergie (zumindest in einer Umgebung der bereits gefundenen Lösung) allein als Funktion der Orbitalbesetzungszahlen  $n_i$  schreiben. Die Orbitale lässt man bei Variation der  $n_i$  relaxieren. Damit sind sie ebenso wie die

Dichte Funktionen der Besetzungszahlen  $n_i$ . Die Energiefunktion lautet dann [27]

$$\begin{aligned}
E(n_1, \dots, n_{N_e}) &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} n_i \int \varphi_i^*(n_1, \dots, n_{N_e}; \mathbf{r}) \Delta \varphi_i(n_1, \dots, n_{N_e}; \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&\quad - \sum_{k=1}^{N_k} \int \frac{Z_k \cdot \rho(n_1, \dots, n_{N_e}; \mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} d\mathbf{r} \\
&\quad + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(n_1, \dots, n_{N_e}; \mathbf{r}) \rho(n_1, \dots, n_{N_e}; \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&\quad + \int \varepsilon^{xc}[\rho](\mathbf{r}) \rho(n_1, \dots, n_{N_e}; \mathbf{r}) d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{1.10}$$

mit

$$\rho(n_1, \dots, n_{N_e}; \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} n_i |\varphi_i(n_1, \dots, n_{N_e}; \mathbf{r})|^2. \tag{1.11}$$

Aus (1.10) folgt Janaks Theorem<sup>1</sup>

$$\left. \frac{\partial E}{\partial n_i} \right|_{n_j, j \neq i} = \underbrace{\left. \frac{\partial E}{\partial n_i} \right|_{n_j, j \neq i; \{\varphi_l\}}}_{=\epsilon_i} + \sum_k \int \underbrace{\left. \frac{\delta E}{\delta \varphi_k} \right|_{n_j; \{\varphi_l, l \neq k\}}}_{=0} \frac{\partial \varphi_k(\mathbf{r})}{\partial n_i} d\mathbf{r} = \epsilon_i, \tag{1.12}$$

wobei Beiträge durch Orbitalrelaxation verschwinden.

Dichtefunktionaltheorie und Kohn-Sham-Formalismus lassen sich nicht nur auf gebrochene Besetzungszahlen erweitern, sondern auch auf spin-polarisierte Systeme. In diesem Fall unterteilt man die gesamte Elektronendichte in spin-auf- und spin-ab-Dichten, die ihrerseits jeweils durch eine Slater-Determinante beschrieben werden [28]. Mithin müssen sämtliche Funktionale beide Spindichten als Argumente haben. Im Folgenden wird jedoch der Einfachheit halber auf die Unterscheidung in spin-auf- und spin-ab-Dichten verzichtet.

## 1.4 Austausch- und Korrelationsfunktionale

Ein wesentlicher Bestandteil im Kohn-Sham-Formalismus bildet das Austauschkorrelationsfunktional

$$E^{xc}[\rho] = E^x[\rho] + E^c[\rho], \tag{1.13}$$

wobei  $E^x[\rho]$  den reinen Austausch- und  $E^c[\rho]$  den Korrelationsanteil beschreibt. Leider führt kein systematischer Weg zur Bestimmung oder Verbesserung der Funktionale. Näherungen an das Austauschfunktional werden in der Regel durch Parametrisieren des sogenannten Austauschloches, das durch die Zwei-Teilchen-Dichte  $\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  beschrieben wird, gewonnen [25, 29]. Als Austauschloch bezeichnet man die effektiv positive Ladung, die sich durch die Verdrängung der übrigen Elektronen infolge des Pauli-Prinzips um jedes einzelne Elektron ergibt. Die Austauschenergie hängt über die exakte Beziehung

$$E^x[\rho, \rho_2] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \tag{1.14}$$

mit der Ein-Teilchen- und der Zwei-Teilchen-Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  und  $\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  zusammen. Für  $\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  können allgemeine Regeln (Summenregeln) aufgestellt werden, z.B.

$$\int \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = -1, \tag{1.15}$$

---

<sup>1</sup>Die Ableitung ist trivial bis auf den letzten Term:  $\frac{\partial E^{xc}[\rho]}{\partial n_i} = \int \frac{\delta E^{xc}}{\delta \rho}(\mathbf{r}) \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial n_i} d\mathbf{r} = \int v_{xc}[\rho](\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ .  
Janaks Theorem ist auch im spin-polarisierten System richtig:  $\frac{\partial E^{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\partial n_i^\sigma} = \sum_{\sigma'} \int \frac{\delta E^{xc}}{\delta \rho^{\sigma'}(\mathbf{r})} \frac{\partial \rho^{\sigma'}(\mathbf{r})}{\partial n_i^\sigma} d\mathbf{r} = \int v_{xc}^\sigma[\rho^\alpha, \rho^\beta](\mathbf{r}) \varphi_i^\sigma(\mathbf{r})^2 d\mathbf{r}$ .

$$\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') < 0, \quad (1.16)$$

$$\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r}), \quad (1.17)$$

die von den Näherungen an  $\rho_2$  erfüllt sein müssen.

Für ein einfaches Modellsystem, nämlich dem homogenen Elektronengas, kann das Austauschfunktional theoretisch exakt bestimmt werden. Daraus resultiert über die Lokale-Dichte-Näherung (LDA = Lokale-Dichte-Approximation) der Slater-Austausch (S), der auch für komplexere Systeme vernünftige Ergebnisse bringt. Bereits Ende der 1920er Jahre zeigten Dirac und Bloch [30,31], dass die Austauschenergiedichte  $\epsilon_{hom}^x$  des homogenen Elektronengases der Formel

$$\epsilon_{hom}^x = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3}{\pi}} \rho_{hom}^{1/3} \quad (1.18)$$

genügt. Die Lokale-Dichte-Näherung besteht nun darin, diese Beziehung auch für variierende Dichten lokal gelten zu lassen, also der Austauschenergiedichte  $\epsilon^x$  am Ort  $\mathbf{r}$  jenen Wert zuzuweisen, den sie hätte, wenn das System ein homogenes Elektronengas mit der (konstanten) Dichte  $\rho_{hom} = \rho(\mathbf{r})$  wäre:

$$\epsilon^x[\rho](\mathbf{r}) \approx \epsilon_{hom}^x(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3}{\pi}} \rho(\mathbf{r})^{1/3}. \quad (1.19)$$

Formal wird hier das Austauschenergiedichtefunktional durch eine Funktion genähert. Dieser Ansatz findet sich bereits in [24].

Korrekturen, die sich aus inhomogenen Dichteveriationen ergeben, werden innerhalb der sogenannten GGA („generalized gradient approximation“) nachträglich ergänzt. Die Inhomogenität geht meist über den Dichtegradienten als zusätzliches Argument in  $\epsilon^x$  ein:

$$\epsilon^x[\rho](\mathbf{r}) \approx \epsilon^x(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})). \quad (1.20)$$

Gelegentlich werden auch höhere Ableitungen hinzugenommen (z.B. [32]). Die sich aus den zusätzlichen Parametern ergebenden (additiven) Korrekturen kann man sowohl aus theoretischen Überlegungen als auch aus Anpassung an experimentelle Daten gewinnen. Beispiele für „ab-initio“-Funktionale sind B86 [33, 34], PW86 [35], PBE [36] und RPBE [38], das in dieser Doktorarbeit neben dem Slater-Austausch verwendet wurde. Beispiele für semiempirische Funktionale sind B88 [39], P91 [40] und B3LYP [41].

Das Korrelationsfunktional  $E^c$  enthält neben dem reinen Korrelationsbeitrag noch die Korrektur der kinetischen Energie, für die kein Funktional bekannt ist. Daher muss das Korrelationsfunktional an vorhandene numerische Daten angepasst werden. Von Vosko, Wilk und Nusair stammt ein Korrelationsfunktional [42], das an Daten aus Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen des homogenen Elektronengases (Ceperley und Alder [43]) angepasst wurde (VWN). Mit dem gleichen Datensatz erzeugten Perdew und Wang ein alternatives Funktional (PW91) [44]. Beide Funktionale entsprechen der Lokale-Dichte-Näherung. Über diese Näherung herausgehende GGA-Funktionale lassen sich wieder in ab-initio Funktionale, z.B. P91 und das von uns verwendete PBE, und semiempirische Funktionale, z.B. P86 [45] und LYP [46], unterteilen.

In der Praxis müssen Kombinationen aus Austausch- und Korrelationsfunktionalen gebildet werden. Gängige Kombinationen von ab-initio-Funktionalen sind die von uns verwendeten SVWN (LDA) und RPBE (RPBE+PBE, GGA).

## 1.5 Darstellung der Kohn-Sham-Orbitale

Eine Implementierung der Dichtefunktionaltheorie innerhalb des Kohn-Sham-Formalismus erfordert die Möglichkeit, die Form der Kohn-Sham-Orbitale (und damit der Elektronendichte) in Datensätzen zu kodieren. Hierzu gibt es zwei prinzipiell unterschiedliche Herangehensweisen.

Bei der ersten werden die Kohn-Sham-Orbitale durch ihre Werte  $\varphi_i(\mathbf{r}_j)$  auf den Maschen eines dreidimensionalen Raunggitters  $\{\mathbf{r}_j\}$  definiert. Bei der zweiten werden sie durch Linearkombinationen aus analytischen Funktionen dargestellt:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{N_c} c_{\mu i} \chi_{\mu}(\mathbf{r}). \quad (1.21)$$

Dabei bezeichnet  $N_c$  die Anzahl der Funktionen in der „Orbitalbasis“  $\{\chi_{\mu}(\mathbf{r})\}$ . Letztere Strategie wird in dem Programmpaket *StoBe* [47] verfolgt, das in dieser Arbeit verwendet wurde.

Die Kohn-Sham-Gleichungen (1.6) können mithilfe von (1.21) auf ein nicht-lineares Eigenwertproblem in der Koeffizientenmatrix  $\mathbf{C} = \{c_{ij}\}$  zurückgeführt werden:

$$\mathbf{H}(\mathbf{C})\mathbf{C} = \mathbf{E}\mathbf{S}\mathbf{C} \quad (1.22)$$

mit der Kohn-Sham-Matrix

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu} = & -\frac{1}{2} \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \Delta \chi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_k Z_k \int \frac{\chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} d\mathbf{r} \\ & + \int \int \frac{\chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int v^{xc}[\rho](\mathbf{r}) \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.23)$$

und der Überlappmatrix

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.24)$$

Dabei ist  $\mathbf{E}$  eine diagonale Matrix mit den Kohn-Sham-Orbitalenergien  $\epsilon_i$  als Diagonalelementen.

Die Wahl des Typs der analytischen Funktionen hängt von den zu behandelnden Systemen ab. Einen Festkörper mit Translationssymmetrie wird man eher mit Basissätzen, die auf ebenen Wellen beruhen, behandeln, während sich für isolierte, endliche Systeme, z.B. Atome, Moleküle und Cluster, Basissätze mit lokalisierten Funktionen anbieten, welche innerhalb von *StoBe* verwendet werden.

Je besser die lokalisierten Basisfunktionen die Form der Atomorbitale wiedergeben, desto besser kann eine realistische Darstellung der Orbitale gelingen. Daher empfiehlt es sich zunächst, Slaterfunktionen

$$\chi_{\kappa}(\mathbf{r}) = x^{k_{\kappa}} y^{l_{\kappa}} z^{m_{\kappa}} \cdot \exp(-\zeta_{\kappa} r) \quad (1.25)$$

zu verwenden, die die Wasserstoffatomorbitale exakt und die Orbitale anderer Atome immer noch recht gut beschreiben. Es stellt sich jedoch heraus, dass die Berechnung der Integrale in (1.23) und (1.24) mit Slaterfunktionen sehr aufwändig ist. Wie Abbildung 1.1 zeigt, kann man durch Linearkombinationen (Kontraktionen) von Gaußfunktionen

$$\chi_{\kappa}(\mathbf{r}) = x^{k_{\kappa}} y^{l_{\kappa}} z^{m_{\kappa}} \cdot \exp(-\zeta_{\kappa} r^2) \quad (1.26)$$

den Verlauf der Slaterfunktionen relativ genau nachzeichnen. Je mehr Gaußfunktionen verwendet werden, desto besser ist die Darstellung. Integralberechnungen mit Gaußfunktionen sind deutlich weniger aufwändig als mit Slaterfunktionen (siehe z.B. Obara und Saika [48]), auch wenn die Anzahl der Integrale ungefähr quadratisch mit der Größe der Kontraktionen ansteigt.

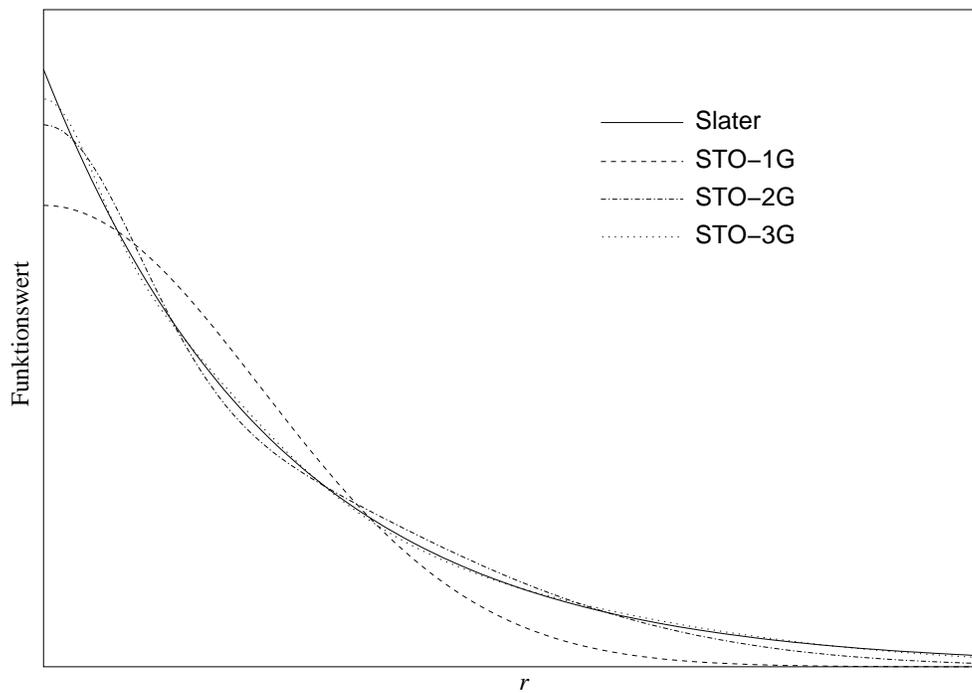


Abbildung 1.1: Näherung eines Slaterorbitals ( $1s$ -Funktion) durch eine, zwei und drei Gaußfunktionen (STO-1G, STO-2G, STO-3G).

