

III.9 Dichtefunktionaltheorie

Motivation

Hartree-Fock hat einen geringen Rechenaufwand, verhält sich aber Korrelation. Methode wie CI sind aufwendiger und skalieren mit höherem Polynom in der Anzahl der Elektronen als Hartree-Fock.

Gesucht: Methode die ähnlich schnell zu berechnen ist wie Hartree-Fock, aber auch Korrelation und Vielteilchenkorrektur enthält.

Idee: Ist es möglich, die Energie des Systems nur aus dem Kenntnis der Elektronenverteilung zu berechnen?
(Wäre ja toll!)

Theorem von Hohenberg-Kohn

Nehmen wir an, wir haben ein Hartree-Fock- (Körper Quanten):

$$H_{el} = \underbrace{-\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e}}_{\text{frei, kinetische Energie}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}}_{\substack{\text{Elektron-Kern-} \\ \text{Wechselwirkung}}} + \underbrace{\sum_i \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|}}_{\text{Elektron-Elektron}} + \underbrace{\sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}}_{\substack{\text{Kern-Kern} \\ \text{Wechselwirkung}}}$$

Kerne geben externes Potential V_{ext} in dem sich die Elektronen bewegen.
 V_{ext} als Punkt

Das Theorem von Hohenberg-Kohn sagt uns, dass bei gegebener Elektronenanzahl und externem Potential V_{ext} , die Grundzustandswellenfunktion (und damit die Elektronendichte

$$\rho(r) = \int dV |\psi(r)|^2$$

Und Grundzustatsenergie eindeutig gesehen sind.
 Oder die Energie ist eindeutige Funktion der Grundzustatsdichte.

Beweis (über Widerspruch)

Nehmen wir an wir haben verschiedene Potentiale V_{ext}, V'_{ext}
 und damit H_0, H'_0 , die gleiche Grundzustandsdichte ergeben!

Zwei verschiedene H_0, H'_0 ergeben verschiedene Eigenfunktionen $|\psi\rangle, |\psi'\rangle$.

Verwende wir $|\psi'\rangle$ für Variation nach Ritz (mit H)

$$\langle \psi' | H | \psi' \rangle > E_0 \quad (\text{muss gelten!})$$

$$\langle \psi' | H | \psi' \rangle + \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle > E_0$$

$$E_0' + \langle \psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \psi' \rangle > E_0$$

$$(i) \quad E_0' + \int dv \underbrace{\rho(x)}_{\text{Elektronendichte}} (V_{ext}(x) - V'_{ext}(x)) dx > E_0$$

Sonst gilt das umgekehrt:

$$(ii) \quad E_0 + \int dx \rho(x) (V'_{ext}(x) - V_{ext}(x)) > E_0'$$

$$(i)+(ii) \quad E_0 + E_0' > E_0 + E_0'$$

Man sieht, das bei gegeben Elektronendichte, kein anderes Potential existiert. \Leftarrow

Interpretation intuitiver Beweis nach E. B. Wilson

- 1) Integral über die Dichte ist die Elektronenzahl
- 2) Die Spitze / Maximum / Minimum der Dichte definiert die Position der Ionen
- 3) Die Höhe der Spitze bestimmt die Ladung der Kerne

Also, wenn man aus der Dichte im Prinzip die Position der Atome bestimmen, damit den Hamiltonoperator und damit die Wellenfkt und damit die Energie.

Das Problem ist es, diese Funktion zu kennen! (Thema der nächsten Vorlesung)

Wellenfunktion fuer Ansatz

Man kann versuchen das Problem als Variationsproblem zur Wellenfunktion zu lösen,

$$E_e[\rho] = \underbrace{T[\rho]}_{\text{kinetisch}} + \underbrace{E_{ne}[\rho]}_{\text{Elektron-Kern Wechselwirkung}} + \underbrace{E_{ee}[\rho]}_{\text{Elektron-Elektron Wechselwirkung}} + E_{nn}$$

E_{nn}
 Kern-Kern Wechselwirkung
 ist konstant
 bei BO-Näherung

Erinnerung an Hartree-Fock

$$E_{ee}[\rho] = \underbrace{J[\rho]}_{\text{Coulomb-Term Hartree Term}} + \underbrace{K[\rho]}_{\text{Austausch-Wechselwirkung}}$$

Die Kern-Elektron Wechselwirkung ist einfach:

$$E_{ne}[\rho] = - \sum_a^{N_{\text{Kern}}} \int \frac{z_a(\mathbf{r}_a) \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}$$

Ergebn der Coulomb-artigkeit

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

erste Schritte zur Herleitung erfolgreich für ein unternes Elektronengas
(vgl. Thomas-Fermi Theorie)

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

kinetisch Thomas-Fermi

$$K_D[\rho] = - \int \rho \frac{4}{3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Austausch Wechselwirkung
(Dirac, mal Fermi)

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + E_{ex}[\rho] + J[\rho] + K_D[\rho]$$

Gute Annäherung für Metalle! Aber noch nicht mal die chemische Bindung wird beschrieben!

Problem Uniformitätsannahme der Elektronen.

Verbesserung: Taylorentwicklung von $g(\mathbf{r})$

Ableitung beschreibt Abweichung von Uniformität.

Beispiel

$$T[\rho] = T_{TF}[\rho] + T_2[\rho] + T_4[\rho] + \dots$$

$$T_2[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{8\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (\text{von Wigner-Seitz lokaler Energie})$$

$$K[\rho] = K_D[\rho] + K_2[\rho] + K_4[\rho]$$

$$K_2[\rho] = - \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho^{5/3}(\mathbf{r})} d\mathbf{r}$$

\Rightarrow Bildung von chemischer Bindung erlaubt.

\Rightarrow Insgesamt Genauigkeit zu schlecht für praktische Anwendungen!

Kohn-Sham Theorie (Lösung mit Wellenfunktionsansatz)

Idee: Satz von Wellenfunktion ψ_i für die N Elektronen bestimmen (analog zu Hartree-Fock).

Die Dichte $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$, damit ist klar wie $J[\rho]$ und $E_{ex}[\rho]$ zu berechnen ist.

Wie wird $T[\rho]$ berechnet? (1) Thomas-Fermi (hat aber Nachteile)
(2) Analog zu Hartree-Fock

$$T_s[\rho] = \sum_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right| \psi_i \right\rangle$$

Das ist eine Näherung! Das ist nur im Fall nicht wechselwirkender Teilchen exakt (Ansatz einer Slaterdeterminante, nicht von Superposition mehrerer Slaterdeterminanten verliert!

$T_s[\rho] \neq T[\rho]$ kleiner Fehler bleibt.

Aufteilung des Funktionals

$$E_{\text{DFT}}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ex}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

Einfach zu berechnen.
Alles was schwierig ist

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ex}[\rho] - J[\rho])$$

Schwierig Part: Bestimmung der Austauschfunktionals

- Anforderungen:
- (i) keine Selbstanziehung (wichtig z.B. in H-Atom 1 Elektron)
 - (ii) Elektron-See Limit soll erreicht werden (nicht so wichtig für Metall)
weiterhin skalieren

Beispiele:

Local Density Approximation: $E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$
Dirac-Term bekannt von homogenem Elektron Gas, Thomas-Fermi Methode

LYP (Lee, Yang und Parr):

$$E_x^{\text{LYP}} = -4a \frac{\rho_x \rho_p}{\rho^2 (1 + d \rho^{-3})}$$

Spin index

$$abw \left[\frac{g_x g_p}{18} (144 (2 \frac{2}{3}) C_F (g_c^{\frac{8}{3}} + g_p^{\frac{8}{3}}) + (47-78) |g|^2 \right. \\ \left. - (45-\delta) (10g_x^2 + 10g_p^2 + 2g^{-1}(11-\delta)(g_x |g_x|^2 + g_p |g_p|^2)) \right. \\ \left. + \frac{2}{3} g^2 (10g_x^2 + 10g_p^2 - |g|^2) - g_x^2 |g_x|^2 + g_p^2 |g_p|^2 \right. \\ \left. - c_f^{-4} \right]$$

$$W = \frac{c}{g^{\frac{11}{3}} (1+d g^{-\frac{1}{3}})} \quad \delta = c g^{-\frac{1}{3}} + \frac{d g^{-\frac{1}{3}}}{(1+d g^{-\frac{1}{3}})}$$

Die Parameter a, b, c, d werden durch fitting für Daten des He Atoms bestimmt.

Weitere Methode: Verwenden höherer Ordnung des Gradienten oder Mischung der Methode!

z.B.

B3LYP

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a) \underbrace{E_x^{LSDA}}_{\text{Spin-Block LSDA}} + a E_x^{exact} + b \Delta E_x^{B88} \\ + (1-c) E_c^{LSDA} + c E_c^{LYP}$$

Die Parameter werden wieder durch Fitting bestimmt.

=> Empirische Methode zur Bestimmung des Funktionals
Nicht so systematisch wie andere Methoden. (Teilweise Empirie)

Aber Empirie sehr ausgeübt und liefert Verbesserungen, trotz der Blackbox.

Beweis der Methode (Huckelity analog Hartree-Fock)

$$L[\rho] = E_{DFT}[\rho] - \sum_{ij}^{N_e} \lambda_{ij} (\langle d_i | d_j \rangle - \delta_{ij})$$

minimierung (analog Hartree-Fock)

$$\| h_{KS} \psi_i = \sum_j^{N_{orb}} \lambda_{ij} \psi_j \|$$

Kohn-Shan Gleichung
(Analog zu Hartree-Fock, kann deswegen diagonalisiert bzgl. λ_{ij})

$$h_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{ext}(r)$$

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{rel}}(r) + \int \frac{g(r')}{|r-r'|} dr' + V_{\text{xc}}(r)$$

$$V_{\text{xc}}(r) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[g]}{\delta g(r)} = \varepsilon_{\text{xc}}[g(r)] + \int dr' g(r') \frac{\delta \varepsilon_{\text{xc}}(r')}{\delta g(r)} dr'$$

Die KS Funktionen werden wieder mit Basis system entwickelt.

Wir zu HF

$$|\varphi_i\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha} |z_{\alpha}\rangle$$

$$\underline{h}_{\text{HF}} - \underline{C} = \underline{S} \cdot \underline{C} - \underline{\varepsilon}$$

mit $h_{\alpha\beta} = \langle z_{\alpha} | h_{\text{KS}} | z_{\beta} \rangle$ $s_{\alpha\beta} = \langle z_{\alpha} | z_{\beta} \rangle$

Die Austauschwechselwirkung kann in der Regel ignoriert werden.

Wichtig: Die Kohn-Shan Funktionen haben keine (direkte)
Beziehung zu den wirklichen Wellenfunktionen!

Aber in der Praxis benutzte man sie so, als
wären es die Wellenfunktionen!

III. 10 Optimierungsprobleme