

Wiederholung:

Theorem von Hohenberg-Rohn

$$H_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_i \sum_j \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} \\ + \sum_A \sum_B \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}$$

Bei gegeben Elektronenanzahl und externem Potential  $V_{ext}$ , die Grundzustandsdichte (und damit die elektronische Dichte  $\rho(r) = \int d^3v \cdot |\psi(r,v)|^2$ ) und Grundzustandsenergie eindeutig gegeben sind.

Oder die Energie ist eine eindeutige Funktion der Grundzustandsdichte.

Beweis (über Widerspruch)

Nehmen wir an wir haben verschiedene Potential  $V_{ext}, V_{ext}'$

und damit  $H_e, H_e'$ , die gleiche Grundzustandsdichte ergeben!

Zwei verschiedene  $H_e, H_e'$  ergeben, verschiedene Eigenfunktionen  $|\psi\rangle, |\psi'\rangle$

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

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

$$\underbrace{\langle \psi' | H | \psi' \rangle} + \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle \geq E_0$$

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

$$(i) \quad E_0' + \int d\underline{r} \rho(\underline{r}) (V_{\text{ext}}(\underline{r}) - V_{\text{ext}}'(\underline{r})) > E_0$$

Sonst gilt dies umgekehrt

$$(ii) \quad E_0 + \int d\underline{r} \rho'(\underline{r}) (V_{\text{ext}}'(\underline{r}) - V_{\text{ext}}(\underline{r})) > E_0'$$

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

Man sieht, dass es für eine gegebene Elektronendichte, kein anderes Potential gibt.

Interpretation, intuitiver Beweis nach E. B. Wilson

- 1) Integral über die Dichte ist die Elektronenzahl
  - 2) Die Spitzen / Maxima / Minima der Dichte definieren die Position der Kerne
  - 3) Die Höhe der Spitzen bestimmen die Ladung der Kerne
- Also, man kann aus der Dichte im Prinzip die Position der Atome bestimmen, damit den Hamiltonoperator und damit die Wellenfunktion und damit Energie.

Das Problem ist es, dieses Funktional zu kennen!

Wellenfunktionsfreier Ansatz

Man kann versuchen das Problem, ohne Verwendung einer Wellenfunktion zu lösen, schließlich bräuhete man nur eine gewisse Funktion.

$$E_e[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{nn}$$

kinetische Energie
Elektron-Kern Wechselwirkung
Elektron-Elektron Wechselwirkung
Kern-Kern Wechselwirkung.

Erinnerung an Hartree-Fock

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + K[\rho]$$

Coulomb (Hartree)
Austauschwechselwirkung.

Die Kern-Elektron Wechselwirkung ist einfach:

$$E_{ne}[\rho] = - \sum_a^{N_k} \int \frac{z_a(\rho_a) \rho(\underline{r})}{|\underline{R}_a - \underline{r}|} d\underline{r}$$

Ebenso der Coulomb Anteil:

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

Erste Schritte zu Helium erfolgen für uniformes Elektronengas (vgl. Thomas-Fermi Theorie)

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

kinetische Energie nach Thomas-Fermi

Thomas-Fermi Energie

Vorsicht für die Herleitung: Bredet den Radius der Fermi-Kugel.

(siehe Festkörperphysik, Volumen der im Impulsraum besetzten Zustände) in Abhängigkeit zur Dichte

$\rho(\underline{r}) \propto p_F^3(\underline{r})$ , dann Integrieren über Impulsraum

$$\int p^2 p^2 dp \Rightarrow \int p^4 dp \Rightarrow \rho(\underline{r})^3$$

$\uparrow$  Kugeloberfläche       $\uparrow$  kinetische Energie

$$K_0[\rho] = - \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr$$

(Dirac Term, nach Fermi)

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + K_0[\rho]$$

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

Problem uniformitäts Annahme der Elektronen.

Verbesserung: Taylorentwicklung von  $\rho(r)$

Ableitungen beschreiben Abweichung von räuml. Uniformität.

Beispiele

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

$$T_2[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho(r)} dr \quad (\text{von Weizsäcker kinetische Energie})$$

$$K[\rho] = K_0[\rho] + K_2[\rho] + K_4[\rho] + \dots$$

$$K_2[\rho] = \int \frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho^{\frac{4}{3}}(r)} dr$$

$\Rightarrow$  Bildung von chemischen Bindung erlaubt.

$\Rightarrow$  Insgesamt Genauigkeit zu schlecht für praktische Anwendung!

Kohn-Sham Theorie (Lösung mit Wellenfunktionsansatz)

Idee Satz von Wellenfunktion  $\psi_i$  für die  $N$  Elektronen bestimmen (analog zu Hartree-Fock)

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

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

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

Das ist eine Näherung! Das ist nur  
 in Falle nicht wechselwirkender Teilchen  
 exakt (Ansatz einer Slaterdeterminante)  
 nicht wenn Superposition mehr Slaterdeterminanten  
 verliert!

$$T_S[\rho] \neq T[\rho] \quad \text{klar Fehler bleibt!}$$

Aufteilung des Funktionals:

$$E_{\text{DFT}}[\rho] = \underbrace{T_S[\rho] + E_{\text{int}}[\rho] + J[\rho]}_{\text{Einfach zu berechnen}} + \underbrace{E_{\text{xc}}[\rho]}_{\text{Alles schwieriger}}$$

$$E_{\text{xc}}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{\text{int}}[\rho] - J[\rho])$$

Schwieriger Part: Bestimmung des Austauschfunktionals.

- Anforderungen:
- (i) keine Selbstenergie (wichtig z. B. in H Atom, 1 Elektron)
  - (ii) Elektronen Grenzfall sollte erreicht werden (nicht so wichtig für Chemie)  
weiterhin Skalierung und andere Größen.

Beispiel:

Local Density Approximation

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Dirac-Term: bekannt von homogenen Elektronen Gas,  
 Thomas Fermi: Methode (wir verwenden nur die Dichte)

oft auch in der Schreibweise  $E_x^{\text{LDA}} = -C_x \int \rho^{4/3} d\mathbf{r}$

mit  $E_x^{\text{LDA}} = -\int C_x \rho^{4/3} d\mathbf{r}$

LYP (Lee, Yang und Parr): Spin Index (and. tw. LDA)

$$E_c^{LYP} = -4a \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho^2 (1 + d \rho^{-1/3})}$$

$$\text{abw} \left[ \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{18} (14 \rho^{-2/3}) C_F \left( \rho_\alpha^{2/3} + \rho_\beta^{2/3} \right) + (47 - 75) |\nabla \rho|^2 \right. \\ \left. - (45 - 5) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) + 2 \rho^{-1} (11 - 8) \cdot \right. \\ \left. (\rho_\alpha |\nabla \rho_\alpha|^2 + \rho_\beta |\nabla \rho_\beta|^2) \right. \\ \left. + \frac{2}{3} \rho^2 (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2 - |\nabla \rho|^2) \right. \\ \left. - (\rho_\alpha^2 |\nabla \rho_\beta|^2 + \rho_\beta^2 |\nabla \rho_\alpha|^2) \right]$$

$$w = \frac{e^{-c \rho^{-1/3}}}{\rho^{14/3} (1 + d \rho^{-1/3})} \quad c = c_0^{-1/3} + \frac{d \rho^{-1/3}}{(1 + d \rho^{-1/3})}$$

Die Parameter  $a, b, c, d$  werden durch Fitten für  
Dichte des He Atom bestimmt.

weitere Methoden Verwenden höherer Ordnung des Gradienten  
oder Mischungen der Methoden!

z.B. B3LYP

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a) E_x^{\text{Spin index von LDA}} + a E_x^{\text{exact}} + b \Delta E_x^{\text{B86}} \\ + (1-c) E_c^{\text{LSDA}} + c E_c^{\text{LYP}}$$

Die Parameter werden wieder durch Fitten bestimmt.

⇒ Empirische Methode zur Bestimmung des  
Funktions. Nicht so systematisch wie andere Methoden.  
Aber Empirie sehr angebracht und liefert Vorhersagen zu,  
trotzdem Blackbox.

Berechnung der Methode (Herleitung analog Hartree-Fock)

$$L[\psi] = \underbrace{E_{\text{HF}}[\psi]}_{\substack{\uparrow \\ \text{Lagrange Fkt}}} - \sum_{ij}^{N_e} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})$$

// minimierung (analog Hartree-Fock)

$$\| h_{KS} \psi_i = \sum_j^{N_e} \lambda_{ij} \psi_j \| \quad \text{Kohn-Shan Gleichung}$$

(Analog zu Hartree-Fock kann wieder diagonales  $\lambda_{ij}$ )

$$h_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V_{\text{eff}}(\underline{r})$$

$$V_{\text{eff}}(\underline{r}) = V_{\text{ion}}(\underline{r}) + \int \frac{\rho(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|} d\underline{r}' + V_{xc}(\underline{r})$$

$$V_{xc}(\underline{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\underline{r})} = E_{xc}[\rho(\underline{r})] + \int d\underline{r}' \rho(\underline{r}') \frac{\delta E_{xc}(\underline{r}')}{\delta \rho(\underline{r})} d\underline{r}'$$

Die KS Funktionen werden wieder mit Basissystem entwickelt.

Analog HF  $|\psi_i\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha i} |\chi_{\alpha}\rangle$

$$\underline{h}_{KS} \underline{c} = \underline{S} \cdot \underline{c} \cdot \underline{\epsilon}$$

mit  $h_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | h_{KS} | \chi_{\beta} \rangle$

$S_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \chi_{\beta} \rangle$

⊠

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

Aber in der Praxis benutzt man sie so, als wäre es die Wellenfunktion.