

4.7. Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Erinnerung: effektiver Hartree-Fock (HF) Hamiltonian

$$H_{\text{eff}} \psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \left[\int d^3r' \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}) - \int d^3r' \frac{\psi_j(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}) \right]$$

\uparrow direkte WW "Hartree"
 \uparrow Austausch WW "Fock"

• Idee der DFT: Formulierung der Beiträge zur HF-Gleichung durch

Energiefunktional, d.h. $\langle \Phi | H_{\text{eff}} | \Phi \rangle = E\{n(\mathbf{r})\}$

↑
Vieltilekumwellenfkt.

↑
Elektronendichte $n(\mathbf{r})$

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Phi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) | \Phi \rangle$$

$$= \sum_i \int d^3r_1 \dots d^3r_N \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) |\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$$

↑
Marginalverteilung bzgl. Koordinate \mathbf{r}_i

mit Produktansatz:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

→ formal Eintheilungstheorie, obwohl Vieltilekumeffekt im Prinzip exakt beschreibbar werden können

DFT benötigt: (A) Formulierung der kinetischen Energie als Funktional von $n(\mathbf{r})$

↳ Thomas-Fermi Näherung des homogenen Elektronengas $\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$

$$\rightarrow T = 2 \sum_{\mathbf{k} < k_F} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_F^5}{5\pi^2 2m} V \sim n_0^{5/3}$$

wobei k_F definiert ist über

$$N = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{k} < k_F} d^3\mathbf{k} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3$$

Gesamtzahl der Elektronen

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

Wellenvektor der Elektronen an der Fermi-Energie $\frac{N}{V} = n_0$

$$E_T\{n(\mathbf{r})\} = \langle \Phi | T | \Phi \rangle$$

$$= \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \int d^3r n(\mathbf{r})^{5/3} \quad (\text{Thomas-Fermi-Näherung})$$

↳ Annahme von Produktzuständen mit Eintheilung WF $\psi_i(\mathbf{r})$

$$E_T\{n(\mathbf{r})\} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_i(\mathbf{r})$$

Ⓑ) Potenzielle Energie als Funktional von $n(r)$

$$V_{\text{eff}} = V(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)$$

$V_{xc} \hat{=} \text{"Exchange and Correlation Potential"}$

Kein Gitterpotenzial enthalten
→ siehe Methoden aus 4.3./4.4.

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{n(r')}{|r-r'|}$$

nicht explizit bekannt

aber auch hier Annahme ebenen Wellen plus Näherung des Ionengitters als positiven Hintergrund (Jellium)
→ liefert V_{xc} in Lokaler Dichtennäherung (LDA)

↑
local density approximation

LDA: HF-Gleichung wird Hartree Term durch Jellium-Potenzial kompensiert
→ nur Fock-Term bleibt übrig

generell Korrelationsunverträglichkeit

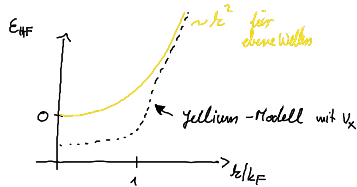
$$V_x = -e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(r)^{1/3}$$

(V_{xc} durch Korrelationen ist V_x)

folgt direkt aus Fock-Term mit ebenem Wellen Ansatz

Hartree-Fock-Slater (im Prinzip Thomas-Fermi Näherung für Austauschpotenzial)

⇒ Iteratives Lösen der Gleichung für das Energiefunktional liefert $n(r)$.



$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right) \psi_i = E_i \psi_i$$

Maße steckt in expliziter Form von V_{xc}

* über HF hinaus auch Korrelationen berücksichtigen

Bem: • Eindeutigkeit der Lösung für $n(r)$ kann gezeigt werden.
(Hohenberg-Kohn-Theoreme)

• $E\{n(r)\}$ wird minimal im Grundzustand

5. Beschreibung des Festkörpers in zweiter Quantisierung

• Beschreibung von Vielteilchensystemen ist mühselig durch aufwendige Summen zur Symmetrisierung

jetzt: Umformulierung durch

Erzeuger + Vernichtler Operatoren plus Vertauschungsrelationen

5.1. Erzeuger + Vernichtler Operatoren

• a_k^\dagger erzeugt Teilchen im Zustand $|q_k\rangle$

Neuer Raum: Fock Raum

$$\mathcal{H}^{\text{Fock}} = \mathcal{H}_0 \oplus \dots \oplus \mathcal{H}_{N-1} \oplus \mathcal{H}_N \oplus \dots$$

Vorteil: Operatoren führen nicht aus Fock-Raum hinaus

$$|q_{\alpha}^1 \dots q_{\alpha}^N \rangle \xrightarrow{\infty \mathcal{H}^F} |n_1, \dots, n_{\lambda}, \dots \rangle \leftarrow \text{Besetzungszahldarstellung}$$

↑
wieviel Teilchen im Zustand λ , gibt an wie oft q_{λ} im Produktzustand vorkommt

$$\sum_{\lambda=1}^{\infty} n_{\lambda} = N$$

alle 1-Teilchen Zustände

Wirkung von a^+ (Erzeuger) auf Fock Zustände:

$$a_{\beta}^+ |n_1 \dots n_{\beta} \dots \rangle = (-1)^{N_{\beta}} \sqrt{n_{\beta}+1} |n_1 \dots, n_{\beta}+1, \dots \rangle$$

↑
Normierung

$$N_{\beta} = \sum_{i=1}^{\beta-1} n_i$$

N_{β} : Anzahl der Permutationen um Zustand neben dem identischen 1-Teilchen Zustand zu bringen

$$\begin{aligned} a_{\beta}^+ |q_1^1 \dots q_{\alpha}^N \rangle &= \sqrt{n_{\beta}+1} |q_{\beta} q_1 \dots q_{\beta} \dots \rangle \\ &= (-1)^{N_{\beta}} \sqrt{n_{\beta}+1} |q_1 \dots q_{\beta} q_{\beta} \dots \rangle \end{aligned}$$

• Fermionen

$$n_{\beta} = 0, 1$$

$$a_{\beta}^+ |n_1 \dots n_{\beta} \dots \rangle = (-1)^{N_{\beta}} \delta_{n_{\beta}, 0} |n_1 \dots n_{\beta}+1 \dots \rangle$$

enthält Symmetrieeigenschaft der Fermionen

$$\Rightarrow \{ a_{\beta}^+, a_{\alpha}^+ \} = 0$$

↑
Anti-Kommutator

Beweis: 1) $\beta = \alpha$
2) o.B.d.A. $\beta > \alpha$

$$\begin{aligned} a_{\beta}^+ a_{\beta}^+ &= 0 \\ a_{\beta}^+ a_{\alpha}^+ | \dots n_{\alpha} \dots n_{\beta} \dots \rangle &= (-1)^{N_{\alpha}} \delta_{n_{\alpha}, 0} (-1)^{N_{\beta}+1} \delta_{n_{\beta}, 0} |n_1 \dots n_{\alpha}+1 \dots n_{\beta}+1 \dots \rangle \\ a_{\alpha}^+ a_{\beta}^+ | \dots n_{\alpha} \dots n_{\beta} \dots \rangle &= (-1)^{N_{\beta}} (-1)^{N_{\alpha}} \delta_{n_{\beta}, 0} \delta_{n_{\alpha}, 0} | \dots n_{\alpha}+1 \dots n_{\beta}+1 \dots \rangle \end{aligned}$$

$$\Rightarrow a_{\alpha}^+ a_{\beta}^+ + a_{\beta}^+ a_{\alpha}^+ = 0$$

Vernichtungsoperator: $a = (a^+)^{\dagger}$

$$\text{Fermionen: } a_{\beta} |n_1 \dots n_{\beta} \dots \rangle = (-1)^{N_{\beta}} \delta_{n_{\beta}, 1} |n_1 \dots, n_{\beta}-1, \dots \rangle$$

$$\Rightarrow \{ a_{\alpha}, a_{\beta}^+ \} = \delta_{\alpha\beta}$$

$$\begin{aligned} \text{Beweis: } \alpha = \beta : a_{\alpha} a_{\alpha}^+ | \dots n_{\alpha} \dots \rangle &= a_{\alpha} (-1)^{N_{\alpha}} \delta_{n_{\alpha}, 0} | \dots n_{\alpha}+1 \dots \rangle \\ &= (-1)^{2N_{\alpha}} \delta_{n_{\alpha}, 0} \delta_{n_{\alpha}+1, 1} | \dots n_{\alpha} \dots \rangle \end{aligned}$$

$$a_{\alpha}^+ a_{\alpha} | \dots n_{\alpha} \dots \rangle = (-1)^{2N_{\alpha}} \delta_{n_{\alpha}, 1} \delta_{n_{\alpha}-1, 0} | \dots n_{\alpha} \dots \rangle$$

$$= n_{\alpha} | \dots n_{\alpha} \dots \rangle$$

↑
Besetzung im Zustand α

↑
Besetzungszahloperator

$$\rightarrow \{a_k^\dagger a_k\} = 1 \quad \square$$

• Eigenschaft der (Anti) Symmetrisierung steckt in den Vertauschungsrelationen

Fermionen

$$\{a_k^\dagger a_l^\dagger\} = 0$$

$$\{a_k a_l\} = 0$$

$$\{a_k a_l^\dagger\} = \delta_{kl}$$

Bosonen (z.B. Phononen)

$$[c_k^\dagger c_l^\dagger] = 0$$

$$[c_k c_l] = 0$$

$$[c_k c_l^\dagger] = \delta_{kl}$$

$$|n_1 \dots n_k \dots\rangle = \prod_{\beta} (a_{\beta}^{\dagger})^{n_{\beta}} (-1)^{N_{\beta}} |0\rangle$$

↑
Vakuumzustand $|0 \dots 0\rangle$

$$|n_1 \dots n_{\beta} \dots\rangle = \prod_{\beta} \frac{1}{n_{\beta}!} (a_{\beta}^{\dagger})^{n_{\beta}} |0\rangle$$

wacht zu tun: Operatoren durch a_i^\dagger und a_i formulieren

z.B. $\hat{N} = \sum_{\beta} a_{\beta}^{\dagger} a_{\beta}$ Feldanzahloperator