

Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie

Marius Lemm

Sommerseminar der Studienstiftung
Salem 2008

Übersicht

- 1 Einführung
 - Wiederholung
 - Funktionale
- 2 Kohn-Hohenberg-Theoreme
 - Vereinfachungen
 - Erstes Theorem
 - Zweites Theorem
- 3 Diskussion

Übersicht

- 1 Einführung
 - Wiederholung
 - Funktionale
- 2 Kohn-Hohenberg-Theoreme
 - Vereinfachungen
 - Erstes Theorem
 - Zweites Theorem
- 3 Diskussion

Wiederholung

- Typisches Problem in Quantenchemie, Festkörperphysik: N-Teilchensystem fundamental lösen (z.B. Berechnung von Ionisationsenergien, Bandstrukturanalyse)
- „Ab initio“: Bestimmung der Zustandsfunktion Ψ direkt aus zeitunabhängiger Schrödingergleichung, keine Messdaten

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

\hat{H} : Hamilton-Operator

E : Energieeigenwert zur Eigenfunktion Ψ (gesucht)

- E_0, Ψ_0 bezeichnen Grundzustand
- Dirac-Schreibweise: $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle := \int d^3r \Psi^*(\mathbf{r}) \hat{H} \Psi(\mathbf{r})$

Die Schrödingergleichung des N-Teilchensystems

$$\left[\sum_i^N -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_i^N v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \\ = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

\mathbf{r}_i : Ortsfunktion des i -ten Elektrons,

\mathbf{R}_k : Ortsfunktion des k -ten Kerns,

$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) = v_{\text{Coulomb}}(\mathbf{r}_i) = \sum_k \frac{Q_k q}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}$ (charakterisiert System),

$[\dots] = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} = \hat{H}$ (Hamilton-Operator)

Was ist ein Funktional?

Definition (Funktional)

Sei K Körper, V ein K -Vektorraum. Bezeichne $V^* = \text{Hom}(V, K)$ den zu V gehörigen Dualraum (d.i. die Menge aller linearen Abbildungen $f : V \rightarrow K$).

F ist (lineares) Funktional : $\iff F \in \text{Hom}(V^*, K)$

- $F[f]$ erhält Funktion f und liefert Zahl

Beispiel $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$

- F unabhängig vom Argument von f
- F kann parameterabhängig sein

Beispiel Hartree-Potenzial: $v_H[n](r) = q^2 \int d^3 r' \frac{n(r')}{|r-r'|}$

Einführung der Funktionalableitung

- Sei $F[f] = \int dx g(f, f', f'', \dots; x)$ ein Funktional, funktionale Ableitung (Beweis durch Taylor-Entwicklung und partielle Integration):

$$\frac{\delta F[f]}{\delta f(x)} := \frac{\partial g}{\partial f} - \frac{d}{dx} \frac{\partial g}{\partial f'} + \frac{d^2}{dx^2} \frac{\partial g}{\partial f''} - \frac{d^3}{dx^3} \frac{\partial g}{\partial f'''} + \dots$$

- Verwendung in DFT: (Exchange–Correlation–)Potenzial aus Energie bestimmen

Übersicht

- 1 Einführung
 - Wiederholung
 - Funktionale
- 2 Kohn-Hohenberg-Theoreme
 - Vereinfachungen
 - Erstes Theorem
 - Zweites Theorem
- 3 Diskussion

Wichtige Vereinfachungen und Erläuterung der Ausgangsstellung

- Born-Oppenheimer-Näherung \longrightarrow Kerne fixiert
- für uns: $T = 0K$
- Grundzustand „nichtentartet“ (Ψ_0 eindeutig)
- Problemterm in Schrödingergleichung: $\hat{U} := \sum_{i < j} \frac{q^2}{|r_i - r_j|}$
 - Wechselwirkungsproblem („correlation“)
 - Pauli-Prinzip („exchange“)
 - \implies *numerisch so nicht lösbar*
- Thomas-Fermi-Methode (ignoriert exchange)
- Hartree-Fock-Methode (ignoriert correlation)

Wichtige Vereinfachungen und Erläuterung der Ausgangsstellung

- Born-Oppenheimer-Näherung \longrightarrow Kerne fixiert
- für uns: $T = 0K$
- Grundzustand „nichtentartet“ (Ψ_0 eindeutig)
- Problemterm in Schrödingergleichung: $\hat{U} := \sum_{i < j} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$
 - Wechselwirkungsproblem („correlation“)
 - Pauli-Prinzip („exchange“)
 - \implies *numerisch so nicht lösbar*
- Thomas-Fermi-Methode (ignoriert exchange)
- Hartree-Fock-Methode (ignoriert correlation)

Teilchenzahldichte beschreibt System vollständig

Definition (Teilchenzahldichte)

$$n(\mathbf{r}) := N \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \dots \int d^3 r_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Für Ψ_0 bezeichne $n_0(\mathbf{r})$ die Grundzustandsdichte (GZD).

Theorem (Kohn–Hohenberg I)

Für jedes $n_0(\mathbf{r})$ gibt es höchstens ein korrespondierendes $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$.

Korollar: Mit $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ bestimmt $n_0(\mathbf{r})$ auch \hat{H} (da \hat{T} , \hat{U} fest) und damit auch den nichtentarteten Grundzustand des Systems.

Beweis des ersten Theorems

Es seien zwei Systeme mit GZD $n_0(\mathbf{r}) = n'_0(\mathbf{r})$ gegeben.

Widerspruchsannahme: $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \neq v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \text{const.}$

Dann ist $\hat{H} \neq \hat{H}'$ und nach Definition des Grundzustands (minimiert Energie) gilt:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \stackrel{\text{n.-entart.}}{<} \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle \\ &= \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle \\ &= E'_0 + \int d^3r n_0(\mathbf{r}) [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})] \end{aligned}$$

analog folgt nach Vertauschung

$$E'_0 < E_0 + \int d^3r n_0(\mathbf{r}) [v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v_{\text{ext}}(\mathbf{r})]$$

also nach Addition

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad \downarrow$$

Reduktion auf Minimierungsproblem

Theorem (Kohn-Hohenberg II)

Man kann ein nicht explizit von $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ abhängiges („universelles“) Dichtefunktional $E[n]$ definieren. Es ist

$$\begin{aligned}\min_n(E[n]) &= E_0 \\ \operatorname{argmin}(E[n]) &= n_0(\mathbf{r})\end{aligned}$$

Korollar Die Kenntnis von $E[n]$ genügt, um E_0 zu bestimmen.

Aufstellung des universellen Funktionals

- Aus Schrödinger-Gleichung folgt

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle \\ &= \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle}_{T[n]} + \underbrace{\langle \Psi | \hat{U} | \Psi \rangle}_{U[n]} + \int d^3r n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

- Operatoren \hat{T}, \hat{U} fest $\implies T[n], U[n]$ universell
- Kohn-Hoh.I $\implies v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ eindeutig durch $n(\mathbf{r})$ bestimmt

$\implies E[n]$ universell

Aufstellung des Minimierungsproblem

- nach Definition von $n_0(\mathbf{r})$ ist: $E[n_0] = E_0$
- Sei $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ passend zur GZD $n_0(\mathbf{r}) \neq n(\mathbf{r})$ fixiert und Ψ die zu $n(\mathbf{r})$ gehörige Zustandsfunktion. Dann ist

$$E[n_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \leq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E[n] \quad \square$$

- Korollar: Variation von $E[n]$ bezüglich $n(\mathbf{r})$ unter Nebenebedingung

$$N = \int d^3r n(\mathbf{r})$$

Aufstellung des Minimierungsproblem

- nach Definition von $n_0(\mathbf{r})$ ist: $E[n_0] = E_0$
- Sei $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ passend zur GZD $n_0(\mathbf{r}) \neq n(\mathbf{r})$ fixiert und Ψ die zu $n(\mathbf{r})$ gehörige Zustandsfunktion. Dann ist

$$E[n_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \leq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E[n] \quad \square$$

- Korollar: Variation von $E[n]$ bezüglich $n(\mathbf{r})$ unter Nebenebedingung

$$N = \int d^3r n(\mathbf{r})$$

Übersicht

- 1 Einführung
 - Wiederholung
 - Funktionale
- 2 Kohn-Hohenberg-Theoreme
 - Vereinfachungen
 - Erstes Theorem
 - Zweites Theorem
- 3 Diskussion

Ausblick

- Erweiterungen
 - Grundzustand entartet
 - Runge-Gross-Theorem
 - „starke Form“ von K.-H.
 - Kato's Theorem
 - ...
- K.-H. macht keine Aussage über die *Form* von $E[n]$
→ Kohn-Sham-Ansatz

Representabilität

- N -Representabilität

- nicht klar, dass $\forall n \exists \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) :$
$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \dots \int d^3 r_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$
- Mathematik: für alle $n(\mathbf{r}) > 0$ möglich

- v -Representabilität

- K.-H. \implies Eindeutigkeit, keine Aussage zur Existenz von $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$
 \rightarrow Gibt es für jedes $n(\mathbf{r})$ ein System, dessen GZD es darstellt?
- Mathematik: Für *diskrete* Systeme lassen sich lokale Potenziale zu *lokalen* Dichten finden und $n(\mathbf{r})$ ist als Linearkombination der Dichten darstellbar
- evtl. weniger Einschränkungen möglich \rightarrow Forschung

Representabilität

- N -Representabilität

- nicht klar, dass $\forall n \exists \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) :$
$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \dots \int d^3 r_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$
- Mathematik: für alle $n(\mathbf{r}) > 0$ möglich

- v -Representabilität

- K.-H. \implies Eindeutigkeit, keine Aussage zur Existenz von $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$
 \rightarrow Gibt es für jedes $n(\mathbf{r})$ ein System, dessen GZD es darstellt?
- Mathematik: Für *diskrete* Systeme lassen sich lokale Potenziale zu *lokalen* Dichten finden und $n(\mathbf{r})$ ist als Linearkombination der Dichten darstellbar
- evtl. weniger Einschränkungen möglich \rightarrow Forschung

Quellen

- K. Capelle; A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory
- R.M.Dreizler, E.K.U.Gross; Density Functional Theory, Springer Verlag
- R.M.Martin; Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, Cambridge Univ. Press
- W.Kohn; Electronic Structure of Matter
- www.mathworld.wolfram.com