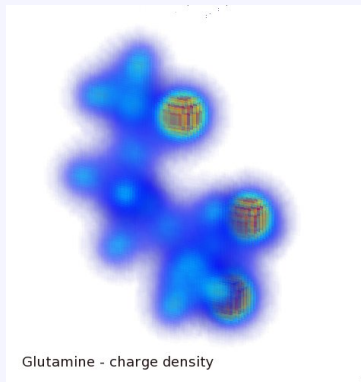


DFT in QM

Andrej Stepanchuk

30. August 2008

- 1 Information
- 2 DFT als Single Body Theorem
- 3 Austausch-Korrelationsenergie
 - Austauschenergie
 - Korrelationsenergie: Löcher
- 4 Kohn-Sham Gleichungen
 - Herleitung
 - Ein-Teilchen-Hilfssystem
- 5 Energie
 - Eigenwerte der KS-Gleichungen
 - Eigenschaften von E_x und E_c



- Keine Information geht verloren (solange das System im Grundzustand ist)
- HK Theorem: n_0 determiniert Ψ
- Im Grundzustand: $3N$ -dimensionale Funktion $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ ist äquivalent zu einer dreidimensionalen Funktion $n_0(\mathbf{r})!$
- Nur explizite Informationen wurden ausintegriert, implizite Informationen vorhanden
- Wie bekommt man die impliziten Informationen aus der Dichte?

- Implementierung des HK Energieminimierungsprinzips schwer
- Kohn-Sham Ansatz: Verwendung von Single Particle Wellenfunktionen und Dichte
- DFT wird zum Single Particle Problem
- **ABER:** Berücksichtigung der Vielkörper-Effekte durch Exchange-Correlation Funktionale

Zerlegung der kinetischen Energie in: $T[n] = T_S[n] + T_C[n]$

- $T_S[n]$ kinetische Energie nicht interagierender Teilchen
- $T_C[n]$ restliche Interaktionsenergie

$T_S[n]$ ist als Funktionen der einzelnen Single Particle Orbitale ϕ_i bekannt:

$$T_S[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r})$$

(die kinetische Energie ist die Summe der kin. Energien der nicht interagierenden Teilchen)

- $\phi_i(\mathbf{r})$ sind Funktionale von n
- $T_S[n] = T_S[\{\phi_i[n]\}]$, T_S ist explizites Funktional der Orbitale und implizites Funktional von n

$$\begin{aligned}\Rightarrow E[n] &= T[n] + U[n] + V[n] \\ &= T_S[\{\phi_i[n]\}] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n]\end{aligned}$$

- E_{xc} enthält die Differenzen $T_C = T - T_S$ und $U_C = U - U_H$
- ABER: E_{xc} ist unbekannt

Zerlegung:

$$E_{xc} = E_x + E_c$$

Austausch-Energie E_x (Pauli-Ausschlussprinzip):

Zwei Fermionen können nicht denselben Quantenzustand haben
→ Wellenfunktion zweier Fermionen ist antisymmetrisch

$$E_x[\{\phi_i[n]\}] = -\frac{q^2}{2} \sum_{jk} \int d^3r \int d^3r' \frac{\phi_j^*(\mathbf{r})\phi_k^*(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r}')\phi_k(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

'Fock'-Term, kein Ausdruck von n bekannt

Korrelations-Energie E_c (probabilistischer Ansatz):

- Wellenfunktion als Wahrscheinlichkeitsamplitude
- Produktform der Vielkörper-Wellenfunktion \Rightarrow Produkt der einzelnen Wahrscheinlichkeitsamplituden der Elektronenorbitale
- Setzt Unabhängigkeit der Ereignisse voraus
- Effekt der Korrelation durch das Coulomb-Potential wird vernachlässigt
- Elektronen tendieren sich gegenseitig zu meiden

E_c ist die Energiesenkung erzeugt durch die gegenseitige Meidung der Elektronen.

Austauschprinzip und Korrelation halten die Elektronen auseinander.

Konzept der xc-Löcher:

$n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$: Senkung der Antreffwahrscheinlichkeit bei \mathbf{r}' in Anwesenheit eines Elektrones bei \mathbf{r}

Definition der Lochdichte:

$$n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \mathbf{n}_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (4.1)$$

$$E_{xc}[n] = \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})\mathbf{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4.2)$$

Austauschloch

$$\int d^3 r' n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -1$$

Elektronen gleichen Spins meiden sich (Quanteneffekt:
Pauli-Prinzip)

Korrelationsloch

$$\int d^3 r' n_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0$$

Elektronen unterschiedlichen Spins meiden sich
(Coulomb-Korrelation)

Problem: direkte Minimierung von

$$E[n] = T_S[\{\phi_i[n]\}] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n] \quad (5.1)$$

nicht trivial.

Differenzieren der einzelnen Terme liefert für das Potential

$$V[n] = \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \quad (5.2)$$

$$\Leftrightarrow \frac{\delta V}{\delta n} = v(\mathbf{r}) \quad (5.3)$$

und die Hartree Energie der Elektronen

$$U_H[n] = \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.4)$$

$$\Leftrightarrow v_H[n](\mathbf{r}) = q^2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (5.5)$$

Minimierung ergibt somit

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta V[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (5.6)$$

$$= \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (5.7)$$

wobei man definiert $v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}$.

Nehmen wir ein System ohne Interaktion (ohne Hartree oder xc Terme) mit Teilchen im externen Potenzial $v_s(\mathbf{r})$:

$$0 = \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) \quad (5.8)$$

Vergleich zum interagierenden System: Beide Systeme haben die selbe Lösung $n(\mathbf{r})$ falls

Theorem (1. KS Gleichung)

$$v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (5.9)$$

Lösung der 3N-dimensionalen SG im Potenzial $v(\mathbf{r})$ ist äquivalent zur Lösung der dreidimensionalen (Single Particle) SG mit Potenzial $v_s(\mathbf{r})$.

Theorem (2. KS Gleichung - Single Particle Auxiliary Equation)

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (5.10)$$

Diese Gleichung liefert die Orbitale ϕ_j .

Theorem (3. KS Gleichung)

Die Dichte des Originalsystems wird durch

$$n(\mathbf{r}) \equiv n_s(\mathbf{r}) = \sum_i^{\infty} f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (5.11)$$

reproduziert, wobei f_i die Belegung des i -ten Orbitals ist.

$$f_i = \begin{cases} 1 & , i < N \\ 0 & , i > N \\ 0 \leq f_i \leq 1, & i = N \end{cases} . \quad (5.12)$$

- v_H und v_{xc} hängen von n ab
- n hängt von den ϕ_i ab
- KS-Gleichungen sind nicht linear

Dichte im GS: n_0 :

$$E_0 = E[n_0] = T_S[\{\phi_i[n_0]\}] + U_H[n_0] + E_{xc}[n_0] + V[n_0]. \quad (6.1)$$

Mit

$$\begin{aligned} V[n] &= \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) = \int d^3r n(\mathbf{r})(v_s(\mathbf{r}) - v_H(\mathbf{r}) - v_{xc}(\mathbf{r})) \\ &= V_s[n] - \int d^3r n(\mathbf{r})(v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})) \end{aligned}$$

und $E_s = \sum_i^N \epsilon_i = T_s + V_s$ folgt

$$E_0 = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n_0(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (6.2)$$

$$- \int d^3r v_{xc}(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}) + E_{xc}[n_0]. \quad (6.3)$$

Summe der Eigenwerte ϵ_i ist nicht E_0

KS-Eigenwerte künstlich eingeführt

Einzige Bedeutung für exakte Funktionale (ohne Näherungen):

$$\epsilon_N(N) = -I \quad (6.4)$$

$$\epsilon_{N+1}(N+1) = -A \quad (6.5)$$

Für Moleküle:

- HOMO (highest occupied molecular orbit) $\epsilon_N(N)$
- LUMO (lowest unoccupied molecular orbit) $\epsilon_{N+1}(N)$
- **HOMO-LUMO gap:** Δ_{KS}

Vorteil von DFT: Exchange-Correlation Funktionale können durch Verwendung ihrer Eigenschaften approximiert werden.

Koordinaten-Skalierung:

$$E_x[n_\lambda] = \lambda E_x[n] \quad (6.6)$$

$$E_c[n_\lambda] > \lambda E_c[n], \lambda > 1 \quad (6.7)$$

$$E_c[n_\lambda] < \lambda E_c[n], \lambda < 1 \quad (6.8)$$

Mit der skalierten Dichte

$$n_\lambda(\mathbf{r}) = \lambda^3 \mathbf{n}(\lambda \mathbf{r}),$$

die zu N integrierbar ist.

Ein-Elektron-Limit:

$$E_c[n^{(1)}] \equiv 0 \quad (6.9)$$

$$E_x[n^{(1)}] \equiv -E_H[n^{(1)}] \quad (6.10)$$

wobei $n^{(1)}$ die Ein-Elektron-Dichte ist.

Stellt sicher, dass keine Selbstinteraktion einzelner Teilchen erfolgt

Erfüllt von Hartree-Fock, aber nicht Standard-LDA

Lieb-Oxford-Schranke:

$$E_x[n] \geq E_{xc}[n] \geq -1.68e^2 \int d^3r n(\text{vecr})^{4/3} \quad (6.11)$$

Untere Schranke der xc-Energie

Erfüllt von LDA, vielen GGAs

Differential-Diskontinuität:

$$\left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta} = v_{xc}^+(\mathbf{r}) - v_{xc}^-(\mathbf{r}) = \Delta_{xc} \quad (6.12)$$

δ ist eine infinitesimale Verschiebung in der Elektronenanzahl N

Δ_{xc} ist eine \mathbf{r} unabhängige Verschiebung des xc-Potenzials $v_{xc}(\mathbf{r})$

Differential-Diskontinuität des Funktional der kinetischen Energie:

$$\left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta} = \epsilon_{N+1} - \epsilon_N = \Delta_{KS} \quad (6.13)$$

ϵ_N und ϵ_{N+1} sind die Kohn-Sham Einzel-Teilchen Energien des höchst belegten und niedrigsten unbelegten Eigenzustand (HOMO und LUMO).

Differential-Diskontinuität des Funktionals der totalen Energie:

$$\Delta = \left. \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta} = \Delta_{KS} + \Delta_{xc}. \quad (6.14)$$

Alle Terme in E außer E_{xc} und T_S sind stetige Funktionale von $n(\mathbf{r})$.

Fundamentale Diskontinuität ist Summe der KS Lücke und der xc-Diskontinuität.