

# Eine kurze Einführung in die Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Michael Martins

- Literatur:

W. Koch, M.C. Holthausen

*A Chemist's Guide to Density Functional Theory*

Wiley-VCH 2001

# Einleitung

- Im Falle des Hartree-Fock Verfahrens sind die Wellenfunktionen  $\psi$  die die Eigenschaften bestimmende Größe
- Diese sind jedoch selber keine Observable
- Bereits sehr früh wurde die Frage aufgeworfen, ob nicht die Ladungsdichte

$$\rho = |\psi|^2 \quad (1)$$

ausreicht, um ein System vollständig zu beschreiben

- Ein erstes Modell, das diesen Ansatz verwendet ist das Thomas-Fermi Modell, welches aber z.B. die Austauschwechselwirkung nicht enthält

# Kohn-Sham Ansatz

- Die Grundzustandsenergie  $E_0$  eines Systems kann durch

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (2)$$

beschrieben werden, wobei  $T$  (kinetische Energie),  $E_{ee}$  (Elektron-Elektron Wechselwirkung) und  $E_{Ne}$  (Elektron-Kern Wechselwirkung) Funktionale der Ladungsdichte  $\rho_0$  sind

- Das kann man auch schreiben als

$$\begin{aligned} E_0[\rho_0] &= \underbrace{\int \rho_0(r) V_{Ne} dr}_{\text{Systemabhängig}} + \underbrace{T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]}_{\text{Universeller Anteil}} \\ &= \int \rho_0(r) V_{Ne} dr + F_{HK}[\rho_0] \end{aligned}$$

$F_{HK}[\rho_0]$  ist das Hohenberg-Kohn Funktional

# Kohn-Sham Ansatz

- Setzt man in  $F_{\text{HK}}[\rho_0]$  eine beliebige Ladungsdichte  $\rho_0$  ein, so erhält man daraus

$$\langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad (3)$$

- Wäre  $F_{\text{HK}}[\rho_0]$  bekannt, so könnte man damit für jedes beliebige System die Lösung angeben, da  $F_{\text{HK}}[\rho_0]$  vollkommen allgemein ist
- Da  $F_{\text{HK}}[\rho_0]$  aber nicht bekannt ist wird versucht diesen Term so weit wie möglich auf bekannte Terme zu reduzieren

- Den Term  $E_{ee}$  ist gegeben durch

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1) \cdot \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 \cdot dr_2 + E_{\text{ncl}}[\rho] = J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho] \quad (4)$$

$J[\rho]$  ist die Coulomb Elektron-Elektron Wechselwirkung und  $E_{\text{ncl}}[\rho]$  enthält alle nicht klassischen Terme

- Damit läßt sich das Hohenberg-Kohn Funktional schreiben als

$$F_{\text{HK}}[\rho_0] = T[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{\text{ncl}}[\rho] \quad (5)$$

- Neben dem nicht klassischen Term ist auch das Funktional der kinetischen Energie  $T[\rho]$  nicht bekannt

- Aus der einfachen Thomas-Fermi Theorie folgt

$$T_{\text{TF}}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr \quad (6)$$

- Problem: Mit dem Funktional  $T_{\text{TF}}[\rho(r)]$  für die kinetische Energie gibt es keine gebundenen Moleküle

- Wie kann man ein Funktional  $T[\rho]$  für die kinetische Energie gewinnen ?
- Aus dem Hartree-Fock Verfahren weiss man, daß

$$T_{\text{HF}} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle, \quad (7)$$

wobei die  $\chi_i$  die mit einander wechselwirkenden Eielektronen Spin-Orbitale sind, die man aus der Minimierung der Energie erhält

- Die Gesamtwellenfunktion ergibt sich dann als Slaterdeterminante
- Die  $\chi_i$  kann man aber genauso als Lösung eines fiktiven Systems betrachten, bei dem sich die Elektronen in einem effektiven Potential bewegen, in dem die Elektronen nicht wechselwirken → Mean Field Approximation

$$H_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(r_i) \quad (8)$$

- Wir wählen jetzt einen Satz von Wellenfunktionen  $\varphi_i$  für die gilt

$$\hat{f}^{\text{KS}} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (9)$$

wobei

$$\hat{f}^{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_s(r_i) \quad (10)$$

der Eielektronen Kohn-Sham Operator ist

- Diese neuen, künstlichen Wellenfunktionen  $\varphi_i$  sind dadurch gegeben, daß das effektive Potential  $V_s$  so gewählt wird, das die  $\varphi_i$  die echte Ladungsdichte liefern

$$\rho_S(r) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(r, s)|^2 = \rho_0(r) \quad (11)$$



- Aus den  $\varphi_i$  läßt sich dann zumindest ein Teil des Funktionals der kinetischen Energie bestimmen

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (12)$$

Dieser Anteil beschreibt den nicht wechselwirkenden Anteil der kinetischen Energie

- Damit läßt sich dann das Kohn-Sham Funktional  $F[\rho]$  schreiben als

$$F[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (13)$$

- Dabei ist  $E_{XC}[\rho(r)]$  die sogenannte Austausch-Korrelations Energie (exchange-correlation energy) die durch

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (14)$$

definiert ist

# Khon-Sham Gleichungen

- Die Gesamtenergie als Funktional von  $\rho$  ist damit

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + E_{Ne}[\rho(r)] \quad (15)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\varphi_i(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(r_2)|^2 dr_1 \cdot dr_2 \quad (16)$$

$$+ E_{XC}[\rho(r)] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(r_1)|^2 dr_1$$

- Nur für  $E_{XC}[\rho(r)]$  kann kein expliziter Term angegeben werden

# Khon-Sham Gleichungen

- Äquivalent zur Hartree-Fock Methode kann man schreiben

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[ \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i \\ &= \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r_1) \right) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \end{aligned}$$

- Diese Gleichungen werden als Kohn-Sham Gleichungen bezeichnet
- Sie müssen, wie auch die Hartree-Fock Gleichungen iterativ gelöst werden
- Die  $\varphi_i$  müssen die üblichen Bedingungen wie Orthonormalität erfüllen

# DFT – Hartree-Fock

- Was ist das besondere an den Khon-Sham Gleichungen und der DFT im Vergleich zum Hartree-Fock Verfahren ?
- Hartree-Fock (HF)
  - Hier wurde gleich zu Anfang die Näherung gemacht, daß sich die Vielteilchenwellenfunktion als Slater-Determinante von Einteilchenwellenfunktionen darstellen läßt
  - Um diese Näherung dann zu verbessern muß man dann anschließend Summen von Slater-Determinanten verwenden, um die Ergebnisse zu verbessern  $\Rightarrow$  CI Methode
  - HF ist ein ab initio Verfahren
- DFT
  - Der Khon-Sham Ansatz ist **exakt!** Es wurden bei der Herleitung keine Näherungen gemacht, sondern alle nicht zugänglichen Größen wurden in das Austausch-Korrelations-Potential  $V_{XC}$  gesteckt
  - Problem: Bestimmung/Wahl von  $V_{XC}$