

## 2. Theorem von Hohenberg - Kohn

Bei nichtentarteten Grundzustand  $|\phi\rangle$  nimmt das Energiefunctional  $E\{n'(r)\}$  bei Variation von  $n'(r)$  sein Minimum für die Grundzustandsdichte  $n(r)$  an.

Beweis: 
$$E\{n(r)\} = F\{n(r)\} + \int d^3r V(r)n(r)$$

$$\text{mit } F\{n(r)\} := \langle \phi | \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} | \phi \rangle$$
$$= T + U$$

(eindeutiges universelles Functional von  $n(r)$ )

$$E_v\{n'(r)\} := \langle \phi' | H | \phi' \rangle = F\{n'(r)\} + \int d^3r V(r)n'(r)$$
$$> \langle \phi | H | \phi \rangle = E\{n(r)\}$$

d.h. für alle  $n'(r)$  gilt:

$$E_v\{n'(r)\} > E_v\{n(r)\} = E \quad \square$$

Berechnen des Grundzustandes:

- (i) Näherung für das Dichtefunctional  $E\{n(r)\}$ , d.h. für  $F\{n(r)\}$
- (ii) Minimalisierung von  $E\{n(r)\}$  unter der Nebenbed.

$$\int n(r) d^3r = N \quad (\text{Teilchenzahlerhaltung}):$$

Lagrangeparameter  $\mu$  (= chemisches Potenzial)

$$\delta \left( E\{n(r)\} - \mu \left[ \int n(r) d^3r - N \right] \right) = 0$$

$$\longleftrightarrow \frac{\delta E\{n\}}{\delta n(r)} = \mu \quad (\text{unabhängig von } r)$$

Kohn-Sham-gl.

Aufspaltung von  $E\{n(r)\}$

$$E\{n(r)\} = \underbrace{T_S\{n(r)\}}_{\substack{\text{kin. Energie} \\ \text{WW-freier Elektronen}}} + \int d^3r V(r)n(r) + \underbrace{\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}}_{\text{Hartree-Energie}} + \underbrace{E_{xc}(n)}_{\substack{\text{Austauschenergie} \\ + \\ \text{Beiträge der} \\ \text{kin+pot Energie} \\ \text{infolge von WW} \\ \text{(Korrelationsenergie)}}$$

Minimalisierung

$$\delta \left( E - \mu \left[ \int d^3r n(r) - N \right] \right) = 0 \quad \text{⊗}$$

$$\int d^3r \left[ \frac{\delta T_S}{\delta n(r)} + V(r) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{2n(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} - \mu \right] \delta n(r) = 0$$

= 0

• Bestimmung von  $T_S$ :

$$E_S\{n\} = T_S\{n\} + \int d^3r V(r)n(r)$$

WW freie Elektronen

$$\Rightarrow \frac{\delta T_S\{n\}}{\delta n(r)} + V(r) = \mu$$

exakte Lösung:  $\phi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{N!} \det |\varphi_i(r_j)|$  Slater -  
determinante

$$\text{mit } \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right) \varphi_i(r) = E_i \varphi_i(r)$$

$$\Rightarrow n(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{die } N \text{ tiefsten Zustände sind besetzt})$$

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

implizite Darstellung von  $T_S$ , falls  $\varphi_i(r)$  bekannt.

Allg. Fall mit WW

Nimmt man an, dass  $V_{\text{eff}} = V(r) + V_H(r) + V_{\text{xc}}(r)$  bekannt ist, dann liefert das Einteilchenproblem

$$\tilde{H}_i \varphi_i = E_i \varphi_i \quad \text{mit } \tilde{H}_i := \frac{p_i^2}{2m} + V_{\text{eff}}(r_i) \quad (1)$$

das selbe Energiefunctional des Grundzustandes

$$E_S \{n\} = T_S \{n\} + \int d^3r V_{\text{eff}}(r) n(r)$$

und die zugehörige Variationsgleichung

$$\frac{\delta T_S}{\delta n(r)} + V_{\text{eff}}(r) = \mu \quad (2)$$

in Übereinstimmung mit der Variationsbedingung  $\textcircled{2}$

Also ist (1) eine exakte Beschreibung, obwohl es die Struktur einer Einteilchengleichung hat: (3)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\underline{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{n(r')}{|\underline{r}-\underline{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\underline{r})} \right\} \psi_i(\underline{r}) = E_i \psi_i(\underline{r})$$

Kohn-Sham-Gleichung

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

Problem: Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{xc}(n)$  ist unbekannt.  
→ Näherungen

NB:  $\psi_i, E_i$  haben keine direkte physikalische Bedeutung (nur Hilfsgrößen)

### Zusammenfassung der Strategie

$$H \phi = E \phi$$

N-Teilchen Schrödinger gl.  
mit WW  
(nicht-separierbar)



Dichtefunktionale  $E\{n(\underline{r})\} = \langle \phi | H | \phi \rangle \neq E_s\{n(\underline{r})\} = \sum_i E_i$



$$\left( \frac{p^2}{2m} + V_{\text{eff}} \right) \psi_i = E_i \psi_i$$

eff. 1-Teilchen-Schrödinger gl.  
Kohn-Sham-gl.

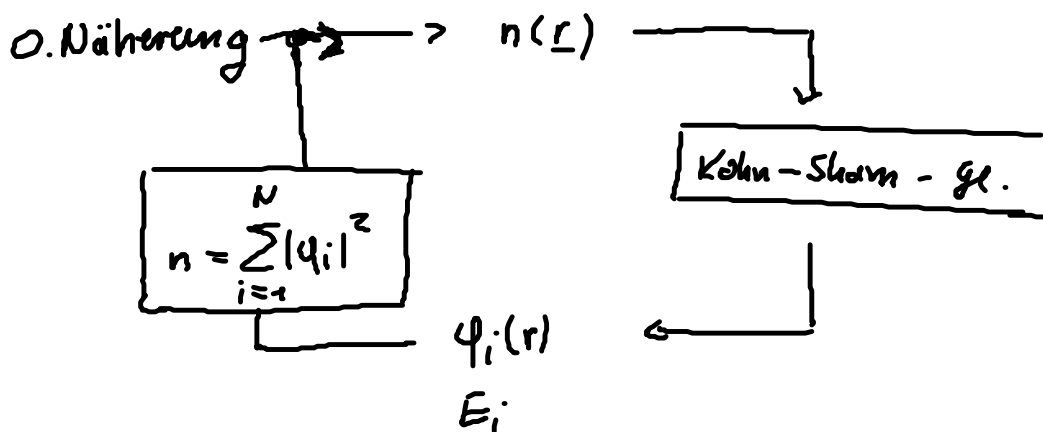


Variation mit NB  $\delta(E - \mu [\int d^3r n(r) - N]) = 0$

$$\rightarrow \frac{\delta T_s}{\delta(n(r))} + V_{\text{eff}} = \mu$$

Berechnung der Grundzustandsenergie

(i) Löse Kohn-Sham-Gl. selbstkonsistent durch Iteration



(ii) Aus  $E_s\{n\} = T_s(n) + \int d^3r V_{\text{eff}}(r)n(r) = \sum_{i=1}^N E_i$

kan  
 $T_s(n) = \sum_{i=1}^N E_i - \int d^3r V(r)n(r) - \int d^3r V_H n(r) - \int d^3r \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} n(r)$   
 berechnet werden.

(iii) Grundzustandsenergie - Funktional

$$E\{n\} = T_s\{n\} + \int d^3r V(r)n(r) + \frac{1}{2} \int d^3r V_H(n)n(r) + E_{xc}\{n(r)\}$$

Bem.: Die Kohn-Sham-Gl. kann auch aus der Variation des Dichtefunktionals  $E_s(n)$  nach  $\phi_i^*$  (statt  $n$ )

unter der Nebenbed.  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$  abgeleitet werden.

## Lokale - Dichte - Näherung des Austausch - Korrelations Funktionals:

- exakte Berechnung von  $E_{xc}(n)$  nicht möglich
- Näherung des homogenen Elektronengases ( $V=0$ ):  
(Thomas - Fermi - Dirac)

Freie Elektronen  $\psi_{\mathbf{k}}(r) = \frac{1}{\sqrt{V_g}} e^{i\mathbf{k}r}$   $V_g$ : Volumen

$$\Rightarrow N = 2 \sum_{\substack{\mathbf{k} \leq k_F \\ \text{Spin}}} = 2 \frac{V_g}{(2\pi)^3} \int_{\mathbf{k} \leq k_F} d^3k = 2 \frac{V_g}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{k_F} k^2 dk$$

$$= \frac{V_g}{3\pi^2} k_F^3$$

$$\left( \begin{array}{l} k_F \text{ Fermi - Wellenvektor} \\ E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \text{ Fermi Energie} \end{array} \right)$$

Mit der Dichte  $n_0 = \frac{N}{V_g}$  ergibt sich

$$k_F = (3\pi^2 n_0)^{1/3}$$

- kinetische Energie des Grundzustandes

$$T = 2 \sum_{\mathbf{k} \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} V_g n_0^{5/3}$$

Austauschenergie (1. Störungs the. Näherung)

$$E_{xc} = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3} V_g n_0^{4/3} =: V_g n_0 E_{xc}(n_0)$$

Ansatz für das inhomogene Elektronengas ( $V \neq 0$ )

$$E_{xc} = \int_{V_g} d^3r n(r) E_{xc}(n(r))$$

(total wie homogenes Elektronengas nur Austausch berücksichtigt keine Korrelation!) )

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{Austauschpotenzial} \quad V_x(r) &= \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} = \frac{d}{dn} \left\{ n E_{xc}(n) \right\} \\ &= E_{xc} + n(r) \frac{d E_{xc}(r)}{dn} \\ &= -e^2 \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n(r)^{1/3} \end{aligned}$$

- Verbesserung durch empirische Potenziale, die auch die Korrelation berücksichtigen z.B.

$$V_{xc}(r) = \beta(n(r)) V_x(r) \quad (\text{Hedin - Lundquist})$$

...  
Anpassung an Monte Carlo Rechnungen

- sehr gute Ergebnisse, vor allem für Halbleiter
- Lösung der Kohn-Sham-Gl.: Entwicklung nach Atomfkt. oder ebenen Wellen