

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

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 Funktional 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:
 $E_v\{n'(r)\} \geq E_v\{n(r)\} = E$ □

Berechnen des Grundzustandes:

- (i) Näherung für das Dichtefunktional $E\{n(r)\}$, 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 μ (= chemisches Potenzial)

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

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

Kohn - Sham - gl.

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

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

Minimalisierung

$$\delta \left(E - \mu \left[\int d^3r n(r) - N \right] \right) = 0 \quad \text{④}$$

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

= 0

• Bestimmung von T_S :

$$E_S\{n\} = T_S\{n\} + \int d^3r V(r)n(r) \quad \text{WW freie Elektronen}$$

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

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

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

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

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

implizite Darstellung von T_S , falls $\psi_i(r)$ 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

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

dasselbe 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 (1)

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

(2)

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

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: ψ_i, E_i haben keine direkte physikalische Bedeutung (nur Hilfsgrößen)

Zusammenfassung der Strategie

$$H \phi = E \phi$$

N-Teilchen Schrödingergl.
 mit ω
 (nicht-separierbar)



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

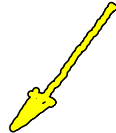


$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{eff}} \right) \psi_i = E_i \psi_i$$

eff. 1-Teilchen-Schrödingergl.
 Kohn-Sham-Gl.



$$E_s\{n(\underline{r})\} = \sum_i E_i$$

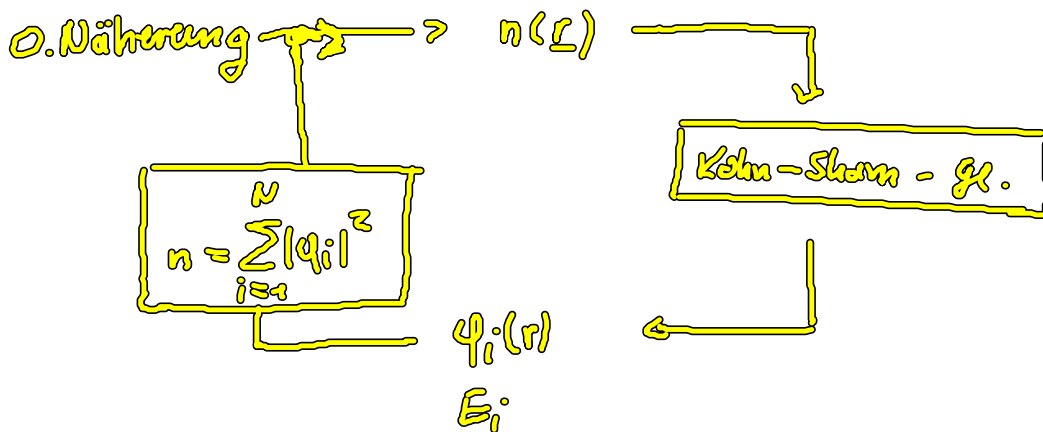


Variation mit NB $\delta(E - \mu [\int d^3r n(r) - N]) = 0$

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

Berechnung der Grundzustandsenergie =

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



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

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

(iii) Grundzustandsenergie - Functional

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

Bem.: Die Kohn-Sham-Gl. kann auch aus der Variation des Orbitalfunktionals $E_S(n)$ nach ψ_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 ($V=Q$):
(Thomas - Fermi - Dirac)

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

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

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

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

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

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

- kinetische Energie des Grundzustandes

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

Austauschenergie (1. Störungsiter. 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 ($V \neq 0$)

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

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

=> Austauschpotenzial $V_x(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} = \frac{d}{dn} \{ n E_{xc}(n) \}$

$$= E_{xc} + n(r) \frac{dE_{xc}(r)}{dn}$$

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

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

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

...
Anpassung an Monte Carlo Rechnungen

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