

Dichtefunktionaltheorie

Ein Kurzüberblick

Joscha Reichert

18. Februar 2011

Die Grundidee

Aussage

Statt der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ ist die **Teilchendichte** $\rho(\mathbf{r})$ genauso gut geeignet ein Vielelektronensystem zu beschreiben

Die Grundidee

Aussage

Statt der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ ist die **Teilchendichte** $\rho(\mathbf{r})$ genauso gut geeignet ein Vielelektronensystem zu beschreiben

Wie sieht man das?

Die Grundidee

Aussage

Statt der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ ist die **Teilchendichte** $\rho(\mathbf{r})$ genauso gut geeignet ein Vielelektronensystem zu beschreiben

Wie sieht man das?

- Energie E : $E(|\psi\rangle) = \langle\psi|H|\psi\rangle \cdot (\langle\psi|\psi\rangle)^{-1}$

Die Grundidee

Aussage

Statt der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ ist die **Teilchendichte** $\rho(\mathbf{r})$ genauso gut geeignet ein Vielelektronensystem zu beschreiben

Wie sieht man das?

- Energie E : $E(|\psi\rangle) = \langle\psi|H|\psi\rangle \cdot (\langle\psi|\psi\rangle)^{-1}$
- Teilchendichte: $\rho(\mathbf{r}) = \langle\psi| \sum_i^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) |\psi\rangle$

Die Grundidee

Aussage

Statt der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ ist die **Teilchendichte** $\rho(\mathbf{r})$ genauso gut geeignet ein Vielelektronensystem zu beschreiben

Wie sieht man das?

- Energie E : $E(|\psi\rangle) = \langle\psi|H|\psi\rangle \cdot (\langle\psi|\psi\rangle)^{-1}$
- Teilchendichte: $\rho(\mathbf{r}) = \langle\psi| \sum_i^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) |\psi\rangle$
- \Rightarrow Dichte und Energie über Wellenfunktionen verknüpft d.h. Energie ist ein **Funktional** der Dichte

Hohenberg-Kohn Theorem 1

- Ausformulierung der Grundidee im sog. Hohenberg-Kohn Theorem.

Hohenberg-Kohn Theorem 1

- Ausformulierung der Grundidee im sog. Hohenberg-Kohn Theorem.

Aussage 1

*Es gibt eine **eindeutige** Korrespondenz zwischen der Grundzustandsenergie und der Grundzustandsdichte.*

Hohenberg-Kohn Theorem 1

- Ausformulierung der Grundidee im sog. Hohenberg-Kohn Theorem.

Aussage 1

*Es gibt eine **eindeutige** Korrespondenz zwischen der Grundzustandsenergie und der Grundzustandsdichte.*

Aussage 2

*Diejenige Grundzustandsdichte $\rho_0(\mathbf{r})$ für die das Energie-Dichte Funktional sein **Minimum** annimmt ist die Grundzustandsteilchendichte.*

Hohenberg-Kohn Theorem 2

Implikationen:

- 1 Eineindeutige Korrespondenz (Invertibel!) \Rightarrow Alle Eigenschaften des Grundzustandes können durch $\rho_0(\mathbf{r})$ erhalten werden.

Hohenberg-Kohn Theorem 2

Implikationen:

- 1 Eineindeutige Korrespondenz (Invertibel!) \Rightarrow Alle Eigenschaften des Grundzustandes können durch $\rho_0(\mathbf{r})$ erhalten werden.
- 2 Universalität (siehe nächste Folie)

Hohenberg-Kohn Theorem 2

Implikationen:

- 1 Eineindeutige Korrespondenz (Invertibel!) \Rightarrow Alle Eigenschaften des Grundzustandes können durch $\rho_0(\mathbf{r})$ erhalten werden.
- 2 Universalität (siehe nächste Folie)
- 3 Grundzustandsenergie ist definiert über ein Minimum \Rightarrow Variationeller Zugang möglich!

Hohenberg-Kohn Theorem 2

Implikationen:

- ① Eineindeutige Korrespondenz (Invertibel!) \Rightarrow Alle Eigenschaften des Grundzustandes können durch $\rho_0(\mathbf{r})$ erhalten werden.
- ② Universalität (siehe nächste Folie)
- ③ Grundzustandsenergie ist definiert über ein Minimum \Rightarrow Variationeller Zugang möglich!

Um effizient eine Lösung zu erhalten

Hohenberg-Kohn Theorem 2

Implikationen:

- 1 Eineindeutige Korrespondenz (Invertibel!) \Rightarrow Alle Eigenschaften des Grundzustandes können durch $\rho_0(\mathbf{r})$ erhalten werden.
- 2 Universalität (siehe nächste Folie)
- 3 Grundzustandsenergie ist definiert über ein Minimum \Rightarrow Variationeller Zugang möglich!

Um effizient eine Lösung zu erhalten

- Vereinfache Hamiltonian

Hohenberg-Kohn Theorem 2

Implikationen:

- 1 Eineindeutige Korrespondenz (Invertibel!) \Rightarrow Alle Eigenschaften des Grundzustandes können durch $\rho_0(\mathbf{r})$ erhalten werden.
- 2 Universalität (siehe nächste Folie)
- 3 Grundzustandsenergie ist definiert über ein Minimum \Rightarrow Variationeller Zugang möglich!

Um effizient eine Lösung zu erhalten

- Vereinfache Hamiltonian
- Erhalte ρ_0 Selbstkonsistent!

Umschreiben des Hamiltonians 1

Betrachte H nach Born-Oppenheimer Näherung (T ist E_{Kin} der Elektronen, V deren Wechselwirkung und V_{ext} das Gitterpotential):

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \underbrace{\langle \psi | (T + V) | \psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle$$

Das Hohenberg-Kohn Dichtefunktional $F_{HK}[\rho]$

Umschreiben des Hamiltonians 1

Betrachte H nach Born-Oppenheimer Näherung (T ist E_{Kin} der Elektronen, V deren Wechselwirkung und V_{ext} das Gitterpotential):

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \underbrace{\langle \psi | (T + V) | \psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle$$

Das Hohenberg-Kohn Dichtefunktional $F_{HK}[\rho]$

- Ist universal für alle Elektronensysteme (Klar: ist nur von e^- -Termen abhängig!)

Umschreiben des Hamiltonians 1

Betrachte H nach Born-Oppenheimer Näherung (T ist E_{Kin} der Elektronen, V deren Wechselwirkung und V_{ext} das Gitterpotential):

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \underbrace{\langle \psi | (T + V) | \psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle$$

Das Hohenberg-Kohn Dichtefunktional $F_{HK}[\rho]$

- Ist universal für alle Elektronensysteme (Klar: ist nur von e^- -Termen abhängig!)
- Genaue Abhängigkeit von der Dichte ist nicht bekannt \Rightarrow Muss versuchen F_{HK} umzuschreiben um $\rho_0(\mathbf{r})$ erhalten zu können!

Umschreiben des Hamiltonians 2

- Verwende Hartree-Fock Näherung um F_{HK} zu vereinfachen

Umschreiben des Hamiltonians 2

- Verwende Hartree-Fock Näherung um F_{HK} zu vereinfachen
- Definiere: T_0 ist die kinetische Energie von freien Elektronen, V_H ein Potentialanteil aus der Hartree Fock Näherung und V_{xc} ist die Summe von Korrekturen der Austauschwechselwirkung

Umschreiben des Hamiltonians 2

- Verwende Hartree-Fock Näherung um F_{HK} zu vereinfachen
- Definiere: T_0 ist die kinetische Energie von freien Elektronen, V_H ein Potentialanteil aus der Hartree Fock Näherung und V_{xc} ist die Summe von Korrekturen der Austauschwechselwirkung
- $F_{HK} = T + V + T_0 - T_0 + V_H - V_H = T_0 + V_H + V_{xc}$

Umschreiben des Hamiltonians 2

- Verwende Hartree-Fock Näherung um F_{HK} zu vereinfachen
- Definiere: T_0 ist die kinetische Energie von freien Elektronen, V_H ein Potentialanteil aus der Hartree Fock Näherung und V_{xc} ist die Summe von Korrekturen der Austauschwechselwirkung
- $F_{HK} = T + V + T_0 - T_0 + V_H - V_H = T_0 + V_H + V_{xc}$

Was bringt's?

Unser Problem ist damit auf eine Summe nicht wechselwirkender Hamiltonians im externen Potential $V_{eff} = V_H + V_{xc} + V_{ext}$ reduziert! Einziges Problem: die Form des sog. Austausch-Korrelations-Beitrags V_{xc} ist immernoch unbekannt. Hier muss man also nähern!

Basiswechsel!

Hamiltonian des Gesamtsystems (Kohn-Sham Hamiltonian):

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext}$$

- Stationäre Schrödingergleichung zu H_{KS} wird durch eine Art Wellenfunktion ϕ_i gelöst. ($H_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i$)

Basiswechsel!

Hamiltonian des Gesamtsystems (Kohn-Sham Hamiltonian):

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext}$$

- Stationäre Schrödingergleichung zu H_{KS} wird durch eine Art Wellenfunktion ϕ_i gelöst. ($H_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i$)
- Wellenfunktionen u. Energie sind physikalisch unbedeutend - man braucht diese nur um auf ρ zu schließen

Basiswechsel!

Hamiltonian des Gesamtsystems (Kohn-Sham Hamiltonian):

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext}$$

- Stationäre Schrödingergleichung zu H_{KS} wird durch eine Art Wellenfunktion ϕ_i gelöst. ($H_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i$)
- Wellenfunktionen u. Energie sind physikalisch unbedeutend - man braucht diese nur um auf ρ zu schließen
- Problem: unendlich viele ϕ_i lösen SGL \Rightarrow Basiswechsel zu „einfacher“ Basis die mutmaßlich das Problem löst (Näherung: endlich viele ϕ)

Basiswechsel!

Hamiltonian des Gesamtsystems (Kohn-Sham Hamiltonian):

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext}$$

- Stationäre Schrödingergleichung zu H_{KS} wird durch eine Art Wellenfunktion ϕ_i gelöst. ($H_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i$)
- Wellenfunktionen u. Energie sind physikalisch unbedeutend - man braucht diese nur um auf ρ zu schließen
- Problem: unendlich viele ϕ_i lösen SGL \Rightarrow Basiswechsel zu „einfacher“ Basis die mutmaßlich das Problem löst (Näherung: endlich viele ϕ)

Wichtiges Ergebnis!

Mit den neuen Wellenfunktionen reduziert sich das Problem noch weiter: Man hat es hier jetzt effektiv mit N Einteilchen Schrödingergleichungen zu tun, die man einzeln lösen kann! \Rightarrow Spart Rechenaufwand

Selbstkonsistente Lösung suchen

- Kann mit neuer Basis Hamiltonian diagonalisieren \Rightarrow Eigenwerte und Eigenfunktionen

Selbstkonsistente Lösung suchen

- Kann mit neuer Basis Hamiltonian diagonalisieren \Rightarrow Eigenwerte und Eigenfunktionen
- Problem: Linke sowie rechte Seite von ρ abhängig \Rightarrow Selbstkonsistenzproblem!

Selbstkonsistente Lösung suchen

- Kann mit neuer Basis Hamiltonian diagonalisieren \Rightarrow Eigenwerte und Eigenfunktionen
- Problem: Linke sowie rechte Seite von ρ abhängig \Rightarrow Selbstkonsistenzproblem!

Wie lösen? Numerisch!

Selbstkonsistente Lösung suchen

- Kann mit neuer Basis Hamiltonian diagonalisieren \Rightarrow Eigenwerte und Eigenfunktionen
- Problem: Linke sowie rechte Seite von ρ abhängig \Rightarrow Selbstkonsistenzproblem!

Wie lösen? Numerisch!

- Rate ein ρ

Selbstkonsistente Lösung suchen

- Kann mit neuer Basis Hamiltonian diagonalisieren \Rightarrow Eigenwerte und Eigenfunktionen
- Problem: Linke sowie rechte Seite von ρ abhängig \Rightarrow Selbstkonsistenzproblem!

Wie lösen? Numerisch!

- Rate ein ρ
- Löse SGL für gegebenes $V_{\text{eff}}(\rho)$

Selbstkonsistente Lösung suchen

- Kann mit neuer Basis Hamiltonian diagonalisieren \Rightarrow Eigenwerte und Eigenfunktionen
- Problem: Linke sowie rechte Seite von ρ abhängig \Rightarrow Selbstkonsistenzproblem!

Wie lösen? Numerisch!

- Rate ein ρ
- Löse SGL für gegebenes $V_{\text{eff}}(\rho)$
- Extrahiere neues ρ aus ϕ_j .

Selbstkonsistente Lösung suchen

- Kann mit neuer Basis Hamiltonian diagonalisieren \Rightarrow Eigenwerte und Eigenfunktionen
- Problem: Linke sowie rechte Seite von ρ abhängig \Rightarrow Selbstkonsistenzproblem!

Wie lösen? Numerisch!

- Rate ein ρ
- Löse SGL für gegebenes $V_{\text{eff}}(\rho)$
- Extrahiere neues ρ aus ϕ_j .
- Setze neues ρ in SGL ein \Rightarrow Wiederhole Prozedur

Selbstkonsistente Lösung suchen

- Kann mit neuer Basis Hamiltonian diagonalisieren \Rightarrow Eigenwerte und Eigenfunktionen
- Problem: Linke sowie rechte Seite von ρ abhängig \Rightarrow Selbstkonsistenzproblem!

Wie lösen? Numerisch!

- Rate ein ρ
- Löse SGL für gegebenes $V_{\text{eff}}(\rho)$
- Extrahiere neues ρ aus ϕ_j .
- Setze neues ρ in SGL ein \Rightarrow Wiederhole Prozedur
- Hoffe das ρ konvergiert....

Literatur

- S. Cottenier, „Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction“ 2002. ISBN 90-807215-1-4. Kapitel 1.
- C. Czycholl, „Theoretische Festkörperphysik“, 2008. ISBN 978-3-540-74789-5. Abschnitt 5.8.
- K. Capelle, „A Birds-Eye View of Density-Functional Theory“, 2006. arXiv:cond-mat/0211443v5. Teil 2 bis 3.4.