

DIE DICHTEFUNKTIONAL-THEORIE

- **Hamiltonoperator eines wechselwirkenden Elektronen-Systems:**

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_j^2}{2m} \right) + \sum_{j=1}^N v(\mathbf{r}_j) + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_i \sum_{j \neq i}^N}_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}$$

- **Es folgt wegen der Gültigkeit des Hohenberg-Kohn-Theorems:**

„Bei nicht-entartetem Grundzustand ist die Grundzustandsenergie des Elektronengases ein eindeutiges Funktional der Grundzustands-Dichte.“

$$\begin{aligned} n_0(\mathbf{r}) &= n_0 [|\Psi_0 \rangle] \\ E_0 &= E_0 [n_0(\mathbf{r})] \\ E_0 &= E_0 [|\Psi_0 \rangle] \end{aligned} \quad \longrightarrow \quad E_0 = E_0 [n_0(\mathbf{r})]$$

- **Aus dem Energie-Dichte-Funktional folgt für die Grundzustandsenergie des wechselwirkenden Elektronensystems die Variations-Bedingung**

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

- **Zu variieren ist dabei über alle möglichen Teilchendichten $n(\mathbf{r})$, welche**

1. **die Nebenbedingung $\int d^3r n(\mathbf{r}) = N$ erfüllen,**
2. **und aus einem Satz von Einteilchenfunktionen $\psi_i(\mathbf{r})$ über**

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

herleitbar sind.

DIE TERME DES ENERGIE-DICHTE-FUNKTIONALS

$$E[n(\mathbf{r})] = V[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + T[n(\mathbf{r})] + E_x[n(\mathbf{r})] + E_c[n(\mathbf{r})]$$

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

$$E_H[n(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

$$T[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

Die exakte Form der Dichtefunktionale der Austauschenergie E_x bzw. der Korrelationsenergie E_c ist nicht bekannt.

Das Energie-Dichte-Funktional eines wechselwirkenden, aus N Teilchen bestehenden Elektronengases lässt sich also mittels der drei Gleichungen

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \int d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \psi_i(\mathbf{r}) + \int d^3r v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_x[n(\mathbf{r})] + E_c[n(\mathbf{r})],$$

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

$$\int d^3r |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = 1$$

beschreiben.

DIE KOHN-SHAM-GLEICHUNG

Das aus diesen Gleichungen resultierende Variationsproblem

$$\delta\psi_i^* \left\{ E[n(\mathbf{r})] - \sum_{j=1}^N \epsilon_j \left(\int d^3r |\psi_j(\mathbf{r})|^2 - 1 \right) \right\} = 0$$

ergibt die Kohn-Sham-Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_x[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_c[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

mit dem effektiven Einteilchen-Potential

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_x[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_c[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}.$$

- Bis hierher ist die Hohenberg-Kohn-Sham-Theorie frei von Approximationen!

Für die konkrete Behandlung des Austausch- und Korrelations-Funktional ist man allerdings auf Näherungen angewiesen, von denen die populärste die

LOKALE-DICHTE-APPROXIMATION (LDA)

darstellt. Die LDA ist gewissermaßen eine „Anleihe“ aus der Physik des homogenen Elektronengases (jellium):

$$E_x[n(\mathbf{r})] + E_c[n(\mathbf{r})] \approx \int d^3r \epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}).$$

$\epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}))$ = die über \mathbf{k} gemittelte Austausch+Korrelations-Energie eines Elektrons in einem homogenen Elektronengas mit der Teilchendichte $n(\mathbf{r})$.

Daraus folgt

$$\frac{\delta E_x^{(LDA)}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_c^{(LDA)}}{\delta n(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \left. \frac{d\epsilon_{xc}^{hom}(n)}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})}.$$

Ohne auf die Details der Rechnung einzugehen, soll hier nur die populärste Näherung für den obigen Ausdruck angegeben werden:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_x^{LDA}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_c^{LDA}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} &\approx -3e^2 \alpha[n(\mathbf{r})] \left(\frac{3}{8\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \\ &= \alpha[n(\mathbf{r})] V_{Slater}(n(\mathbf{r})). \end{aligned}$$

Die entsprechende Kohn-Sham-Gleichung ist die Basis zahlreicher theoretischer Untersuchungen über Elektronen in der Atom-, Molekül- und Festkörperphysik:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \alpha[n(\mathbf{r})] V_{Slater}(n(\mathbf{r})) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}).$$

- Besonders wichtig für die praktische Anwendung der DFT auf magnetische Materialien ist die Erweiterung dieser Theorie in der Richtung, daß man die Grundzustandsenergie als Funktional der Teilchendichten $n_{up}(\mathbf{r})$ und $n_{down}(\mathbf{r})$ betrachtet, wobei die gesamte Teilchendichte $n(\mathbf{r})$ bzw. die Magnetisierungsdichte $m(\mathbf{r})$ durch

$$n(\mathbf{r}) = n_{up}(\mathbf{r}) + n_{down}(\mathbf{r}) \quad \text{und} \quad m(\mathbf{r}) = n_{up}(\mathbf{r}) - n_{down}(\mathbf{r})$$

gegeben sind. Man nennt diese Verallgemeinerung der LDA die „Lokale-Spin-Dichte-Näherung“ (LSDA).

- Die hier präsentierte knappe Darstellung soll nicht den Eindruck erwecken, die Anwendung der DFT „sei bei der LDA stehengeblieben“. Tatsächlich gibt es eine Reihe von erfolgreichen Versuchen, bei der Beschreibung des effektiven Teilchenpotentials über die LDA hinauszugehen.

Die bedeutendste derartige Entwicklung stellt die sog. „Generalized Gradient Approximation“ (GGA) dar, die heute in vielen Gebieten der Vielteilchenphysik bereits Standard ist. Das Grundprinzip dieser Methode beruht darauf, das Funktional der Austausch-Korrelationsenergie nicht nur durch die lokale Dichte, sondern auch durch den Gradienten dieser lokalen Dichte zu beschreiben:

$$E_{xc} = E_{xc}[n(\mathbf{r}), \nabla n\mathbf{r}].$$

Der Autor, der diese Entwicklung hauptsächlich vorangetrieben hat, heißt John P. Perdew, und anstelle weiterer Erklärungen will ich hier einige seiner wichtigsten Arbeiten zum Thema GGA zitieren:

Perdew et al., Phys. Rev. B 46, 6671 (1992); Perdew and Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992); Perdew, Burke, Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, (1996); Perdew et al., Phys. Rev. Lett. 82, 2544 (1999).