

Dichtefunktionaltheorie

Seminar Mathematische Physik vom 28. April 2009
Markus Penz

Zusammenfassung. Unter Dichtefunktionaltheorie versteht man eine Methode zur Berechnung der Eigenschaften quantenmechanischer Viel-Elektronen-Systeme im Grundzustand bei Born-Oppenheimer-Näherung (Atomkerne punktförmig und an fixen Positionen). Dabei werden alle Eigenschaften nicht als abhängig von der Wellenfunktion oder der Dichtematrix, sondern als Funktionale der Dichteverteilung der Elektronen aufgefasst.

Für die Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie wurde im Jahr 1998 der Nobelpreis für Chemie an Walter Kohn vergeben.

1. Motivation

Eine der frühesten vollständigen Berechnungen zur Bindungsenergie und dem Atomabstand von H_2 im Grundzustand wurde 1933 von James & Coolidge unternommen. Sie verwendeten dabei den Ansatz

$$\Psi = \psi(x_1, x_2) \otimes \chi_0$$

mit χ_0 dem Spin-Singlet-Zustand und ψ einer normierten Probe-Funktion mit der Symmetrie des Moleküls und abhängig von den Ortskoordinaten der Elektronen sowie den Parametern p_1, \dots, p_M mit $M \leq 13$. Dann wurde der Energie-Erwartungswert $\langle H \rangle$ in Bezug auf den Parameterraum minimiert, was zu sehr guten Ergebnissen führte.

Eine solche Vorgehensweise führt bei nur zwei Elektronen zum Erfolg, da die Anzahl der erforderlichen Parameter aber exponentiell mit der Elektronenanzahl steigt, ist hier sehr schnell eine Grenze erreicht. So würde man für nur 6 Elektronen schon einen Parameterraum mit etwa 10^9 Dimensionen benötigen. Kohn spricht in diesem Zusammenhang von einer „*exponential wall*“.

Ein weiteres Problem liegt in der Näherung eines Vielteilchen-Zustandes Ψ durch ein $\tilde{\Psi}$. Geht man bei einem Teilchen von einem Fehler von $|\langle \tilde{\Psi}, \Psi \rangle| = 1 - \varepsilon$ aus, so bedeutet das für N Teilchen

$$|\langle \tilde{\Psi}, \Psi \rangle| = (1 - \varepsilon)^N \approx e^{-N\varepsilon} \approx 0,97 \quad \text{bei } \varepsilon N \approx 1.$$

Van Vleck (ein Lehrer von Walter Kohn) schrieb dazu schon 1936:

In general the many-electron wave function for a system of N electrons is not legitimate scientific concept, when $N > 10^3$.

Van Vleck begründet dies damit, dass folgende Eigenschaften wünschenswert sind und von einer solchen Wellenfunktion eben nicht erfüllt werden:

- (a) sie sollte ausreichend genau berechnet werden können und

- (b) sie sollte ausreichend genau gemessen (und die gemessenen Daten dann auch gespeichert) werden können.

Bei physikalisch und chemisch interessanten Größen wie der Gesamtenergie oder der Teilchendichte gibt es keine solchen Einschränkungen. Ein Wechsel weg von der Wellenfunktion hin zur Elektronendichte

$$n(x) := N \int |\Psi(x, x_2, \dots, x_N)|^2 d^3x_2 \dots d^3x_N$$

zur Berechnung aller weiteren interessanten Eigenschaften würde also diesen Missstand beheben. Wie und ob dies überhaupt möglich ist, wird durch die DFT geklärt. Zuvor soll jedoch noch der Vorläufer der DFT vorgestellt werden.

2. Thomas-Fermi-Theorie

Diese semiklassische Theorie mit dem gleichen Anspruch wie die moderne DFT wurde 1927 nur kurz nach Entdeckung der Schrödingergleichung von Thomas und Fermi entwickelt. Wie in der DFT werden Größen wie die Gesamtenergie E , deren kinetischer Anteil K sowie Elektronen-Wechselwirkung U und externes Potential V als Funktionale der Elektronendichte n beschrieben. Es gilt

$$E[n] = K[n] + U[n] + V[n].$$

Die einzelnen Energie-Anteile werden durch folgende Überlegungen angenähert. Aus $Dichte \propto Impuls^3$ und $Energie \propto Impuls^2$ folgt für die kinetische Energie

$$K[n] = const \cdot \int n(x)^{2/3} n(x) d^3x$$

und weiter mit passenden Einheiten

$$U[n] = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|x-y|} n(x) n(y) d^3x d^3y,$$

$$V[n] = \int v(x) n(x) d^3x.$$

Anschließend wird $E[n]$ unter der Nebenbedingung $N = \int n(x) d^3x$ minimiert. Der dabei auftretende Lagrange-Multiplikator ist das sog. chemische Potential.

Es zeigt sich jedoch, dass diese einfache Theorie keine Molekülbindungen beschreiben kann und deshalb für viele Anwendungen ungeeignet ist. Die berechnete Elektronendichte n aus der TF-Theorie kann jedoch als Startpunkt für ein iteratives Verfahren der DFT nützlich sein.

3. Grundlagen der DFT

Als Grundlage der gesamten Theorie kann folgender einfacher Satz angesehen werden.

Satz 1 (Hohenberg-Kohn-Theorem, 1964) *Die Elektronendichte $n(x)$ eines gebundenen Viel-Elektronen-Systems im (nicht-entarteten) Grundzustand bestimmt das externe Potential $v(x)$ eindeutig (modulo einer additiven Konstante).*

Beweis. Sei Ψ_1 die nicht-entartete Grundzustands-Lösung der Schrödingergleichung $H_1\Psi_1 = E_1\Psi_1$ mit $H_1 = T + U + v_1$. Es gilt also

$$E_1 = \langle \Psi_1, H_1\Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1, (T + U)\Psi_1 \rangle + \int v_1(x) n(x) d^3x.$$

Angenommen es existiert ein Potential $v_2 \neq v_1 + \text{const}$, $H_2 = T + U + v_2$ welches über die (eventuell entartete) Grundzustands-Lösung der Schrödingergleichung $H_2\Psi_2 = E_2\Psi_2$ zur selben Dichte $n(x)$ führt. Es folgt sofort, dass $\Psi_2 \neq e^{i\alpha}\Psi_1$ ist, da Ψ_2 sonst auch $H_1\Psi_2 = E_1\Psi_2$ lösen würde und aus Subtraktion der beiden Schrödingergleichungen damit $v_2(x) - v_1(x) = E_2 - E_1$ folgt, was schon im Widerspruch zur Annahme steht.

Unter Anwendung des Rayleigh-Ritz-Prinzips (nur der Grundzustand minimiert den Energieerwartungswert) zeigt man

$$E_1 < \langle \Psi_2, H_1\Psi_2 \rangle = E_2 + \int (v_1(x) - v_2(x)) n(x) d^3x$$

und analog

$$E_2 \leq \langle \Psi_1, H_2\Psi_1 \rangle = E_1 + \int (v_2(x) - v_1(x)) n(x) d^3x.$$

Addition der beiden Gleichungen führt zu $E_1 + E_2 < E_2 + E_1$ und damit auf einen Widerspruch. \square

Geht man davon aus, dass kinetischer Term und Wechselwirkung zwischen den Elektronen bekannt und in allen betrachteten System identisch ist, kann man damit eine Abbildung $n \mapsto \Psi$ festlegen, wie folgendes Korollar zeigt.

Korollar 1 *Da unter den Voraussetzungen des obigen Satzes die Dichte $n(x)$ das externe Potential $v(x)$ (modulo einer additiven Konstante) sowie natürlich N eindeutig bestimmt, legt es auch den Hamilton-Operator H des Systems und damit über die Lösung der Schrödinger-Gleichung alle Eigenschaften des quantenmechanischen Systems eindeutig fest.*

Das bedeutet, dass es im Prinzip ausreichen sollte, die Elektronendichte im Grundzustand zu kennen, um alle weiteren interessanten Größen zu berechnen. Eine weitere wichtige Folgerung geht den umgekehrten Weg: Da $n(x)$ somit unter anderem auch die Gesamtenergie des Systems eindeutig festlegt, kann die Dichte im Grundzustand selbst durch deren Variation ermittelt werden. Dieser Schluss soll im nächsten Abschnitt formuliert werden.

4. Das Hohenberg-Kohn-Variationsprinzip

Definition 1 (*v-repräsentierbar*) *Eine Funktion $n(x) \geq 0$ mit $N = \int n(x) d^3x$ heißt v-repräsentierbar genau dann, wenn ein Potential $v(x)$ existiert, sodass $n(x)$ die zugehörige Grundzustandsdichte ist. Die Menge aller v-repräsentierbaren Dichten soll als \mathcal{N} bezeichnet werden. Man unterscheidet wechselwirkend und nicht-wechselwirkend v-repräsentierbar, je nachdem ob man einen Coulomb-Wechselwirkungsterm in der Schrödingergleichung zulässt oder nicht.*

Definition 2 (HK-Funktional) *Bezeichne $\Psi[n]$ das durch die Abbildung $n \mapsto \Psi$ festgelegte Funktional, so ist das HK-Funktional definiert durch*

$$F_{HK}[n] := \langle \Psi[n], (T + U)\Psi[n] \rangle,$$

liefert also die Energie des Systems ohne das externe Potential (nicht: bei $v(x) = 0$, da $v(x)$ ja selbst wieder von der Dichte festgelegt wird).

Es sei besonders hervorgehoben, dass F_{HK} in allen betrachteten Systemen wie Atomen, Molekülen oder Festkörpern identisch ist. Das hypothetische exakte Funktional F_{HK} , welches eine direkte funktionale Abhängigkeit von der Dichte $n(x)$ hat, ist damit der „Heilige Gral“ der DFT, in der Praxis wird immer mit Näherungen gearbeitet. Eine (schlechte) Annäherung ist z.B. durch die Thomas-Fermi-Theorie gegeben.

Da mit dem Rayleigh-Ritz-Prinzip wie zuvor folgt, dass nur jene Dichte $n(x)$ das gesamte Energie-Funktional minimiert, welche auch tatsächlich aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung mit einem bestimmten externen Potential folgt, lässt sich ein Variationsprinzip zur Auffindung dieser Dichte formulieren.

Korollar 2 (HK-Variationsprinzip) *Die Grundzustandsdichte $n(x)$ kann bei gegebenem externen Potential $v(x)$ durch die Minimierung des Funktionals $E[n] := F_{HK}[n] + \int v(x)n(x)d^3x$ über alle v -repräsentierbaren Dichten ermittelt werden.*

$$E_0 := E[n] = \min_{n' \in \mathcal{N}} E[n']$$

Der Vorteil ist offensichtlich: Statt wie im Verfahren von James & Coolidge über alle Ψ variieren zu müssen, müssen „nur“ alle möglichen Dichten in Betracht gezogen werden. Wie sich dieses Prinzip in der Praxis anwenden lässt, beschreibt der nächste Abschnitt.

5. Die selbst-konsistenten Kohn-Sham-Gleichungen

Wir notieren zuerst eine weitere, eher unerwartete Implikation des Hohenberg-Kohn-Theorems. Es sei $n(x)$ die Grundzustandsdichte eines Systems mit interner Wechselwirkung U und einem externen Potential $v(x)$.

Korollar 3 DARSTELLUNG: *jede wechselwirkende Dichte durch nicht wechselwirkende darstellbar (wenn nicht-ww v -repres.)*

Referenzen

- [1] Kohn W., Nobel Lecture: *Electronic Structure of Matter – Wave Functions and Density Functionals* (1999)
http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/kohn-lecture.html
- [2] Dreizler R.M. und Gross E.K.U., *Density Functional Theory*, Springer-Verlag (1990)
- [3] Ruggenthaler M., *Dissertationsarbeit* (2009)