

Dichtefunktionaltheorie

DFT

Eine nicht vollständige Einführung

Vorkenntnisse

- Vorlesung „Struktur der Materie“
- Zeit unabhängige Schrödingergleichung:
- Hartree-Fock
- SCF
- Elektronenkorrelation

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E \cdot \Psi$$

Was ist ein Funktional?

- Funktion:

Zahl als Input, Zahl als Output

Bsp:

$$y := f(x) = 2x$$

$$f(2) = 4$$

- Funktional:

Funktion als Input, Zahl als Output

Bsp:

$$F[y] = \int_0^3 f(x) dx = \left| 2 \cdot \frac{1}{2} x^2 \right|_0^3 = 9$$

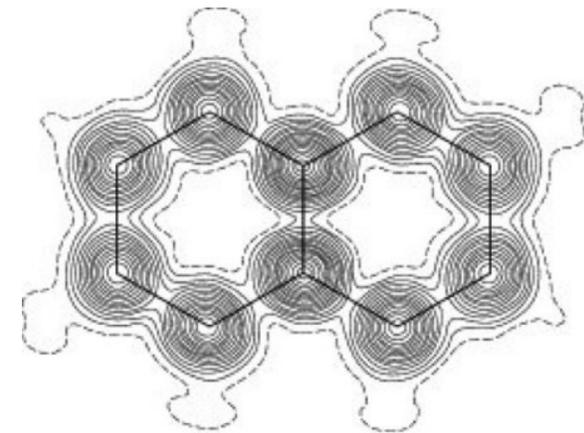
Warum wollen wir die Dichte nutzen?

Die Idee der Nutzung der Dichte:

- In Hartree-Fock (HF):
 - alle Information in der Wellenfunktion (WF) enthalten
 - Aber WF ist keine Observable!
 - 3N Koordinaten (+ N Spin)

- Born interpretation der WF:
 - $\rho(r) \hat{=} |\Psi(r)|^2$
 - 3 Koordinaten

$$\rho(\vec{r}_1) = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int |\Psi|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$



Hohenberg Kohn Theorem

$$\bullet \hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ek} \quad E_{el} = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int \Psi^* \hat{\mathcal{H}}_{el} \Psi d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

- 1. HK Theorem:

- Es gibt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Grundzustandsdichte

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)]$$

$$\leq E_{exact}$$

- Das Minimum dieses gegebenen externen Potentials entspricht der exakten Grundzustandsenergie

Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie

- Idee: Führe die Wellenfunktion wieder ein (Slaterdeterminante)
- Warum?
 - Nobelpreis in Chemie (Walter Kohn 1998)

- Wir kennen $T_e[\rho(r)]$ für nicht wechselwirkende e^- aus HF

- $E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)]$

- $E[\rho(r)] = T_{cl}[\rho(r)] + \underbrace{T_{ncl}[\rho(r)] + V_{ncl}[\rho(r)]}_{E_{xc}[\rho(r)]} + V_{cl}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)]$

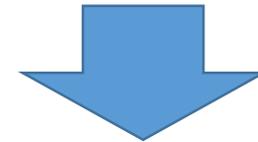
- $E[\rho(r)] = T_{cl}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + V_{cl}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)]$

Das Problem der (KS-)Dichtefunktionaltheorie

Die Wahl des Austausch
Korrelations funktional

- LDA (SVWN)
- GGA (PBE, PW91, BP86, BLYP,..)
- Meta-GGA (TPSS)
- Hybrid Funktionale (B3LYP, PBE0)
- Doppel Hybrid Funktionale (B2PLYP)

- Das Problem mit der Lösung des Problems
 - Funktional oft nicht systematisch wählbar



Benchmark nötig!

- Andere Effekte nicht intrinsisch berücksichtigt (z.B. Dispersion)

Zusammenfassung

- Gesamtenergie eines Systems als Funktional der Elektronendichte
- Keine komplizierte Wellenfunktion
- KS-DFT: Wellenfunktion wird doch benötigt
- Elektronenkorrelation wird berücksichtigt
- DFT kann Ergebnisse mit chemischer Genauigkeit liefern
- Benchmarks sind nötig
- Sollten wir DFT benutzen?

Ja!