

# Dichtefunktionaltheorie

Seminar Mathematische Physik vom 28. April 2009  
Überarbeitet im Oktober 2012  
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  $\chi_0$  dem Spin-Singlet-Zustand und  $\psi$  einer normierten Probe-Funktion mit der Symmetrie des Moleküls.  $\psi$  wird dabei durch die Wahl von  $M$  Parametern  $p_1, \dots, p_M$  vollständig beschrieben, im Fall von James & Coolidge galt  $M \leq 13$ . 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  $\Psi$  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

$$|\langle \tilde{\Psi}, \Psi \rangle| = (1 - \varepsilon)^N \approx e^{-N\varepsilon} \approx 0,37 \quad \text{bei} \quad \varepsilon N \approx 1.$$

In seiner Nobelpreis-Rede zweifelt Kohn sogar an der Legitimität der Mehrteilchen-Wellenfunktion als physikalisches Konzept:

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

Er 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 Missetand beheben. Wie und ob dies überhaupt möglich ist, wird durch die DFT geklärt. Zuvor soll jedoch ein 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 Schrödinger-Gleichung von Thomas und Fermi entwickelt. Wie in der DFT werden Größen wie die Gesamtenergie  $E$ , deren kinetischer Anteil  $T$  sowie Elektronen-Wechselwirkung  $U$  und externes Potential  $V$  als Funktionale der Elektronendichte  $n(x)$  beschrieben. Es gilt

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

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

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

und weiter mit passenden Einheiten sowie  $v(x)$  dem Einteilchenpotential

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

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

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  $n(x)$  aus der TF-Theorie kann jedoch als Startpunkt für ein iteratives Verfahren der DFT nützlich sein.

### 3. Grundlagen der DFT

Im Folgenden sei der Hamiltonian  $H = T + U + V$  eines quantenmechanischen Viel-Elektronen-Systems durch drei Anteile gegeben: dem kinetischen Anteil  $T$ , der Elektronen-Wechselwirkung  $U$  und dem externen Potential  $V$ , letzteres vollständig bestimmt durch das Einteilchenpotential  $v(x)$ .

$$V = \sum_{k=1}^N v(x_k)$$

Damit folgt für den Erwartungswert des externen Potentials

$$\langle \Psi, V\Psi \rangle = \int v(x) n(x) d^3x.$$

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  $\Psi_1$  die nicht-entartete Grundzustands-Lösung der Schrödinger-Gleichung  $H_1\Psi_1 = E_1\Psi_1$  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 Schrödinger-Gleichung  $H_2\Psi_2 = E_2\Psi_2$  zur selben Dichte  $n(x)$  führt. Es folgt, dass  $\Psi_2 \neq e^{i\alpha}\Psi_1$  ist, da  $\Psi_1$  sonst auch  $H_2\Psi_1 = E_2\Psi_1$  lösen würde und aus Subtraktion der beiden Schrödinger-Gleichungen damit  $v_1(x) - v_2(x) = \text{const}$  folgt, was schon im Widerspruch zur Annahme steht. Die dafür notwendige Voraussetzung  $\Psi_1 \neq 0$  für fast alle  $(x_1, \dots, x_N)$  ist bei ausreichend „braven“ Potentialen, wo u.a. keine unendlichen Barrieren ein ganzes Gebiet umfassen, erfüllt. [4] Im nächsten Schritt betrachtet man den Erwartungswert von  $H_1$  unter  $\Psi_2$  und umgekehrt. Dabei kann  $\Psi_2$  niemals die Energie minimieren, da es wie oben gezeigt kein komplex Vielfaches des nicht-entarteten Grundzustands ist. Deshalb folgt

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

und analog (mit einem „ $\leq$ “ Zeichen wegen der möglichen Entartung)

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

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 Systemen identisch ist, kann man damit eine injektive 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 den Anteil von kinetischer Energie und Wechselwirkung an der Gesamtenergie des Systems.

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 TF-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  $\Psi$  variieren zu müssen, müssen „nur“ alle möglichen Dichten in Betracht gezogen werden. Wie sich dieses Prinzip in der Praxis anwenden lässt, wird anhand der selbst-konsistenten Kohn-Sham-Gleichungen beschrieben. Zuvor soll jedoch deren historischer Vorläufer beschrieben werden.

#### 5. Das selbst-konsistente Hartree-Verfahren

Kurz nach dem Erscheinen der TF-Theorie schlug Hartree ein Verfahren zur selbst-konsistenten Lösung von Viel-Elektronen-Systemen vor, das mit einem vereinfachten

Wechselwirkungs-Operator  $U$  arbeitet, der sich aus der Elektronendichte ableitet. Für die Anteile des Hamiltonians  $H = T + U + V$  gilt damit

$$T = \sum_{k=1}^N T_k, \quad U = \sum_{k=1}^N \int \frac{n(x)}{|x_k - x|} d^3x, \quad V = \sum_{k=1}^N v(x_k).$$

Die Schrödinger-Gleichung  $H\Psi = E\Psi$  lässt sich also faktorisieren und die Grundzustands-Lösung ergibt sich als Slater-Determinante der  $N$  niedrigsten Lösungen (in Bezug auf ihre Energie, um das Pauli-Prinzip zu beachten) der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$\left( T_k + \int \frac{n(x)}{|x_k - x|} d^3x + v(x_k) \right) \varphi_k(x_k) = \varepsilon_k \varphi_k(x_k).$$

Die Elektronendichte und die Gesamtenergie sind damit wiederum gegeben als

$$n(x) = \sum_{k=1}^N |\varphi_k(x)|^2 d^3x, \quad E = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k.$$

Um eine Näherung für die Dichte und die Grundzustandsenergie zu bekommen kann man also folgendes iteratives Verfahren anwenden:

- (a) Starte mit einer Dichte  $n(x)$ , zum Beispiel aus der TF-Theorie.
- (b) Löse damit die Einteilchen-Schrödinger-Gleichung um  $\{\varphi_k\}_{k=1,\dots,N}$  zu bekommen.
- (c) Berechne daraus wieder die Dichte  $n(x)$ .

Ein wesentlicher Vorteil gegenüber der TF-Theorie ist die bessere Näherung der kinetischen Energie durch das Lösen der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung. Dieser Vorteil wird im Folgenden auch in den Kohn-Sham-Gleichungen genutzt.

Das Hartree-Verfahren baut auf der Idee auf, dass man alle Wechselwirkungen beseitigt und durch ein effektives externes Potential (das von wiederum selbst-konsistent von der Elektronendichte abhängt) nähert. Der Weg hin zu den Kohn-Sham-Gleichungen ist nun analog dazu in folgender Frage enthalten: Kann man die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen *exakt* durch ein externes effektives Potential beschreiben?

## 6. Die selbst-konsistenten Kohn-Sham-Gleichungen (1964)

Die Gleichungen des Hartree-Verfahrens hatten die Form einer Schrödinger-Gleichung ohne Wechselwirkung zwischen den Elektronen, die sich stattdessen in einem effektiven externen Potential bewegt haben. Aus diesem Grund soll zuerst eine DFT nicht-wechselwirkender Teilchen betrachtet werden. Das HK-Variationsprinzip besteht dann in einer Minimierung des Funktionals

$$E_s[n] := T_s[n] + \int v(x) n(x) d^3x$$

mit

$$T_s[n] := \langle \Psi_s[n], T\Psi_s[n] \rangle$$

und  $\Psi_s$  dem Funktional, das einer Dichte über die wechselwirkungsfreie Schrödinger-Gleichung eine Wellenfunktion zuordnet. Variiert wird diesmal dementsprechend über alle nicht-wechselwirkend  $v$ -repräsentierbaren Dichten und man erhält so die exakte

Grundzustandsdichte  $n_s(x)$ .

Nun zurück zur Frage, die am Ende des vorigen Abschnitts gestellt wurde: Findet man zu einer beliebigen wechselwirkend  $v$ -repräsentierbaren Dichte  $n(x)$  ein Potential  $v_{eff}(x)$ , sodass dieselbe Dichte auch nicht-wechselwirkend folgt? Oder kürzer: Sind die Mengen der wechselwirkend und der nicht-wechselwirkend  $v$ -repräsentierbaren Dichten gleich?

Dies ist tatsächlich der Fall, wenn man statt nur reinen Zuständen auch Ensembles, repräsentiert durch Dichtematrizen, zulässt. Auf diesem Weg lässt sich also der Definitionsbereich von  $T_s$  auf wechselwirkend  $v$ -repräsentierbare Dichten erweitern und man formuliert das HK-Variationsprinzip wie oben, allerdings wechselwirkungsfrei.

$$E[n] := T_s[n] + \int v_{eff}(x) n(x) d^3x$$

Wie beim Hartree-Verfahren soll sich das effektive Potential aus einem Wechselwirkungs-Anteil, dem externen Potential sowie – im Unterschied zum Hartree-Verfahren – einem „Korrekturterm“, dem sog. „Exchange-Correlation“ Potential, zusammensetzen.

$$v_{eff}(x) = \int \frac{n(y)}{|x-y|} d^3y + v(x) + v_{xc}(x)$$

Es ist zu beachten, dass  $v_{xc}(x)$  durch diese Gleichung erst definiert wird, da  $v_{eff}(x)$  und damit auch  $v_{xc}(x)$  nach dem HK-Theorem bei bekanntem externen Potential eindeutig aus  $n(x)$  folgt.

Analog zum Hartree-Verfahren lassen sich jetzt die Einteilchen-Orbitale durch Lösen der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung berechnen, was uns zum selben selbst-konsistenten Schema führt.

$$(T_k + v_{eff}(x_k)) \varphi_k(x_k) = \varepsilon_k \varphi_k(x_k).$$

Das Problem wurde jedoch nur weiter verlagert. Die genaue Form des „Exchange-Correlation“ Potentials kann nämlich nur genähert werden, wofür mehrere verschiedene Ansätze existieren, die jedoch alle schon eine Verbesserung des Hartree-Verfahrens bedeuten. Nach Kohn beginnt an dieser Stelle erst die Physik Eingang in die DFT zu finden, er schreibt:

*These approximations reflect the physics of electronic structure and come from outside DFT.*

## 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](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)
- [4] Reed M. und Simon B., *Methods of Modern Mathematical Physics*, Academic Press (1978), Vol. 4, Th. XIII.57