4.7. Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Erinnerung: effektiver Hartree - Fock (HF) Hamiltonian

$$H_{eff}\, \varphi_i(\underline{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\underline{r})\right]\varphi_i(\underline{r}) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{\substack{j=1\\ \neq i}}^{N}\left[\underbrace{\int d^3r' \frac{|\varphi_j(\underline{r}')|^2}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\varphi_i(\underline{r})}_{\substack{\text{direkte WW}\\ \text{"Hartree"}}} - \underbrace{\int d^3r' \frac{\varphi_j^*(\underline{r}')\,\varphi_i(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\varphi_j(\underline{r})}_{\substack{\text{Austausch WW}\\ \text{"Fock"}}}\right]$$

• Idee der DFT: Formulierung der Beiträge zur HF-Gleichung durch Energiefunktional, d.h. $\langle\phi|H_{eff}|\phi\rangle = E\{n(r)\}$

Vielteilchenwellenfkt. (ϕ) — Elektronendichte $n(r)$

$$n(r) = \langle\phi|\sum_{i=1}^{N}\delta(\underline{r}-\underline{r}_i)|\phi\rangle$$

$$= \sum_i \underbrace{\int d^3r_1 \dots d^3r_N\, \delta(\underline{r}-\underline{r}_i)\,|\phi(\underline{r}_1 \dots \underline{r}_N)|^2}_{\text{Marginalverteilung bezgl. Koordinate } \underline{r}_i}$$

mit Produktansatz:

→ formal Einteilchentheorie, obwohl Vielteilcheneffekt im Prinzip exakt beschrieben werden können

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

DFT benötigt: (A) Formulierung der kinetischen Energie als Funktional von $n(r)$

↳ Thomas Fermi Näherung des homogenen Elektronengas $\varphi_i(\underline{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\underline{k}\underline{r}}$

$$\rightarrow T = 2\sum_{k<k_F}\frac{\hbar^2k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_F^5}{5\pi^2 2m}V \sim n_0^{5/3}$$

wobei k_F definiert ist über

$$N = 2\frac{V}{(2\pi)^3}\int_{k<k_F} d^3k = \frac{V}{3\pi^2}k_F^3$$

Gesamtzahl der Elektronen

$$k_F = \left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{1/3}$$

Wellenvektor der Elektronen an der Fermi-Energie

$\frac{N}{V} = n_0$

$$E_T\{n(r)\} = \langle\phi|T|\phi\rangle$$

$$= \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\frac{\hbar^2}{m}\int d^3r\; n(r)^{5/3}$$

(Thomas Fermi Näherung)

↳ Annahme von Produktzuständen mit Einteilchen WF $\varphi_i(\underline{r})$

$$E_T\{n(r)\} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\int d^3r\, \varphi_i^*(\underline{r})\,\Delta\,\varphi_i(\underline{r})$$

(B) Potenzielle Energie als Funktional von $n(\underline{r})$

$$V_{eff} = V(\underline{r}) + V_H(\underline{r}) + V_{xc}(\underline{r})$$

$V_{xc} \hat{=}$ "Exchange and Correlation Potential"

$V(\underline{r})$: kann Gitterpotenzial enthalten
-> siehe Methoden aus 4.3./4.4.

$V_H(\underline{r})$: $\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int d^3r' \frac{n(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|}$

$V_{xc}(\underline{r})$: nicht explizit bekannt
aber auch hier Annahme ebener Wellen plus Näherung des Ionengitters als positiven Hintergrund (Jellium)
-> liefert V_{xc} in lokaler Dichtenäherung (LDA)

local density approximation

$\boxed{LDA}$: HF-Gleichung wird Hartree Term durch Jellium-Potenzial kompensiert
-> nur Fock-Term bleibt übrig

generell Korrelationen vernachlässigt

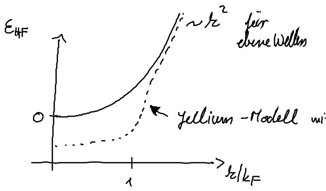
$$V_x = -e^2\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(r)^{1/3}$$

(V_{xc} ohne Korrelationen ist V_x)

folgt direkt aus Fock Term mit ebenen Wellen Ansatz

Hartree-Fock-Slater (im Prinzip Thomas Fermi Näherung für Austauschpotenzial)

=> Iteratives Lösen der Gleichung für das Energiefunktional liefert $n(r)$.



$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(\underline{r}) + V_H(\underline{r}) + V_{xc}(\underline{r})\right)\varphi_i = E_i\varphi_i$$

Magie steckt in expliziter Form von V_{xc}

über HF hinaus auch Korrelationen berücksichtigen

Bem.: • Eindeutigkeit der Lösung für $n(r)$ kann gezeigt werden.
(Hohenberg-Kohn-Theoreme)

• $E\{n(r)\}$ wird minimal im Grundzustand

5. Beschreibung des Festkörpers in zweiter Quantisierung

• Beschreibung von Vielteilchensystemen ist mühselig durch aufwendige Summen zur Symmetrisierung

jetzt: Umformulierung durch
Erzeuger + Vernichter Operatoren plus Vertauschungsrelationen

5.1. Erzeuger + Vernichter Operatoren

• $a_k^\dagger$ erzeugt Teilchen im Zustand $|\varphi_k\rangle$

Neuer Raum: Fock Raum $\mathcal{H}^{Fock} = \mathcal{H}_0 \oplus \dots \oplus \mathcal{H}_{N-1} \oplus \mathcal{H}_N \oplus \dots\dots$

Vorteil: Operatoren führen nicht aus Fock-Raum heraus

$$|\varphi_\alpha^1 \cdots \varphi_{k_i}^N\rangle \longrightarrow \underbrace{|n_1, \ldots n_\lambda \ldots\rangle}_{\in \mathcal{H}^F}$$

← Besetzungszahldarstellung

wieviel Teilchen im Zustand λ, gibt an wie oft φ_λ im Produktzustand vorkommt

$$\sum_{\lambda=1}^{\infty} n_\lambda = N$$

alle 1-Teilchen Zustände

Wirkung von a^+ (Erzeuger) auf Fock Zustände:

Normierung

$$a_\beta^+ |n_1 \cdots n_\beta \cdots\rangle = (-1)^{N_\beta} \sqrt{n_\beta+1}\, |n_1 \cdots, n_\beta+1, \cdots\rangle$$

$$N_\beta = \sum_{i=1}^{\beta-1} n_i$$

N_β: Anzahl der Permutationen um Zustand neben den Identischen 1-Teilchen Zustand zu bringen

$$a_\beta^+ |\varphi_1^1 \cdots \varphi_\alpha^N\rangle^- = \sqrt{N+1}\, |\varphi_\beta \varphi_1 \cdots \varphi_\beta \cdots\rangle^-$$
$$= (-1)^{N_\beta} \sqrt{N+1}\, |\varphi_1 \cdots \varphi_\beta \varphi_\beta \cdots\rangle^-$$

- Fermionen $\quad n_\beta = 0,1$

$$\boxed{a_\beta^+ |n_1 \cdots n_\beta \cdots\rangle = (-1)^{N_\beta} \delta_{n_\beta,0} |n_1 \cdots n_\beta+1 \cdots\rangle}$$

enthält Symmetrieeigenschaft der Fermionen

$$\Rightarrow \{a_\beta^+ a_\alpha^+\} = 0$$

Anti-Kommutator

Beweis: 1) $\beta = \alpha \qquad a_\beta^+ a_\beta^+ = 0$

2) o.B.d.A $\beta > \alpha$

$$a_\beta^+ a_\alpha^+ |\cdots n_\alpha \cdots n_\beta \cdots\rangle = (-1)^{N_\alpha} \delta_{n_\alpha,0} (-1)^{N_\beta+1} \delta_{n_\beta,0} |n_1 \cdots n_\alpha+1 \cdots n_\beta+1 \cdots\rangle$$

$$a_\alpha^+ a_\beta^+ |\cdots n_\alpha \cdots n_\beta \cdots\rangle = (-1)^{N_\beta} (-1)^{N_\alpha} \delta_{n_\beta,0} \delta_{n_\alpha,0} |\cdots n_{\alpha+1} \cdots n_{\beta+1} \cdots\rangle$$

$$\Rightarrow a_\alpha^+ a_\beta^+ + a_\beta^+ a_\alpha^+ = 0 \qquad \blacksquare$$

Vernichtungsoperator: $\quad a = (a^+)^\dagger$

Fermionen: $\quad a_\beta |n_1 \cdots n_\beta \cdots\rangle = (-1)^{N_\beta} \delta_{n_\beta,1} |n_1 \cdots, n_\beta-1, \cdots\rangle$

$$\Rightarrow \{a_\alpha, a_\beta^+\} = \delta_{\alpha\beta}$$

Beweis: $\alpha=\beta$: $\quad a_\alpha a_\alpha^+ |\cdots n_\alpha \cdots\rangle = a_\alpha (-1)^{N_\alpha} \delta_{n_\alpha,0} |\cdots n_{\alpha+1} \cdots\rangle$
$$= (-1)^{2N_\alpha} \delta_{n_\alpha,0} \delta_{n_\alpha+1,1} |\cdots n_\alpha \cdots\rangle$$

$$a_\alpha^+ a_\alpha |\cdots n_\alpha \cdots\rangle = (-1)^{2N_\alpha} \delta_{n_\alpha,1} \delta_{n_\alpha-1,0} |\cdots n_\alpha \cdots\rangle$$

Besetzungszahloperator

$$= n_\alpha |\cdots n_\alpha \cdots\rangle$$

Besetzung im Zustand α

$\rightarrow \{a_\alpha^+ a_\alpha\} = 1$

- Eigenschaft der (Anti) Symmetrisierung steckt in den Vertauschungsrelationen

Fermionen

$\{a_k^+ a_l^+\} = 0$

$\{a_k a_l\} = 0$

$\{a_k a_l^+\} = \delta_{kl}$

Bosonen (z.B. Phononen)

$[c_k^+ c_l^+] = 0$

$[c_k c_l] = 0$

$[c_k c_l^+] = \delta_{kl}$

$$|n_1 \ldots n_k \ldots\rangle = \prod_\beta (a_\beta^+)^{n_\beta} (-1)^{n_\beta} |0\rangle$$

Vakuumzustand $|0 \ldots\ldots 0\rangle$

$$|n_1 \ldots n_\beta\rangle = \prod_\beta \frac{1}{\sqrt{n_\beta!}} (a_\beta^+)^{n_\beta} |0\rangle$$

noch zu tun: Operatoren durch a_i^+ und a_i formulieren

z.B. $\hat{N} = \sum_\beta a_\beta^+ a_\beta$ Teilchenzahloperator