



Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Prof. Dr. C. Ochsenfeld
Übungsgruppenleiter: Daniel Graf



Theoretische Chemie III

Übungsblatt Nr. 5

WS 2019/20

Zusammenfassung 4 Dichtefunktionaltheorie

- (a) In welchem Sinne ist eine reine Dichtefunktionaltheorie "einfacher" als Wellenfunktionsbasierte Methoden? Welche Vorteile resultieren daraus?
- (b) Wie lauten die Hohenberg-Kohn-Theoreme und was ermöglichen sie?
- (c) Welche Energiebeiträge können direkt aus der Dichte $\rho(\mathbf{r})$ berechnet werden?
- (d) Welche Energiebeiträge lassen sich nicht als ein Funktional der Dichte darstellen? Wie werden diese in der Kohn-Sham-Methode berechnet?
- (e) Welche Klassen/Ränge von Funktionalen gibt es? Geben Sie je ein Beispiel!

Aufgabe 11 Dichtefunktionaltheorie

- (a) Ein Ausdruck für die Elektronendichte ρ lautet

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int |\Psi_0(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots)|^2 d\sigma_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_2 \dots$$

wobei Ψ_0 wie in Hartree-Fock eine Slater-Determinante darstellt. Überlegen Sie, welche Permutationen innerhalb der Determinante Beiträge liefern bzw. welche Beiträge bei der Integration Null werden. Leiten Sie damit einen Ausdruck für die Dichte in Abhängigkeit der Molekülorbitale her.

- (b) Geben Sie ausgehend vom Ausdruck der Dichte in Abhängigkeit der Molekülorbitale einen Ausdruck in Abhängigkeit der Atomorbitale an (entsprechend dem LCAO-Ansatz). Wie lassen sich dabei die MO-Koeffizienten zusammenfassen?

Aufgabe 12 Kohn-Sham DFT

In der DFT-Formulierung von Kohn und Sham (KS-DFT) wird der KS-Operator (\hat{F}) wie folgt zusammengesetzt:

$$\begin{aligned}\hat{F}[\rho] &= \hat{T} + \hat{V}[\rho] \\ \hat{V}[\rho] &= \hat{V}_{ext}[\rho] + \hat{V}_J[\rho] + \hat{V}_{XC}[\rho] \\ \hat{V}_J[\rho] &= \int d\mathbf{r}_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} \\ \hat{V}_{XC}[\rho] &= \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}\end{aligned}$$

\hat{T} ist dabei der kinetische Energieoperator und \hat{V}_{ext} ist ein externes Potential. \hat{F} wird benötigt um die KS-Gleichungen

$$\hat{F}\varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$$

zu lösen.

- Welche (physikalischen) Wechselwirkungen beinhalten \hat{V}_J und \hat{V}_{XC} ? Welche Wechselwirkung(en) sind somit in \hat{V}_{ext} enthalten?
- Skizzieren Sie das SCF-Verfahren zur Lösung der KS-Gleichungen. Arbeiten Sie insbesondere die Unterschiede/Gemeinsamkeiten zum HF-SCF-Zyklus aus.

Aufgabe 13 Dichtefunktionaltheorie: Das Wigner-Funktional

Es sei ein (vereinfachtes) Dichte-Funktional betrachtet, in dem die Hartree-Fock-Energie um einen Korrelationsterm nach dem Wigner-Ansatz ergänzt wird:

$$E_{DFT} = \sum_i^N \langle i|h|i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N \langle ij||ij \rangle + E_{c,Wigner}[\rho] \quad (1)$$

$$E_{c,Wigner}[\rho] = - \int \frac{a}{1 + b \cdot \rho(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

wobei $\rho(\mathbf{r})$ die Ladungsdichte der Elektronen und a,b zwei Parameter des Funktionals bezeichnen. Die Kohn-Sham-Matrix F_{KS} , die in DFT-Rechnungen die Fock-Matrix ersetzt, kann dann berechnet werden als

$$F_{KS} = F_{Fock} + \langle \mu | V_{c,Wigner}(\mathbf{r}) | \nu \rangle$$

mit dem Potential $V_{c,Wigner}(\mathbf{r}) = \frac{\partial}{\partial \rho} E_{c,Wigner}[\rho]$. Das übliche SCF-Verfahren unter Verwendung der Kohn-Sham-Matrix liefert die sog. Kohn-Sham-Orbitale und eine zugehörige Dichte mit der die Energie nach dem gewählten Funktional (in diesem Beispiel Gl. 1) berechnet werden kann.

- (a) Ordnen Sie das vereinfachte Funktional dieser Aufgabe einer Funktionsklasse (vgl. Zusammenfassung 4e) zu.
- (b) Bestimmen Sie die analytische Form des Potentials $V_{c,Wigner}(\mathbf{r})$.
- (c) Die Parameter a und b können nicht theoretisch bestimmt werden. Wie könnten Sie vorgehen, um die Parameter zu wählen? Welche Vor- und Nachteile sehen Sie bei Ihrem Ansatz?
- (d) Nehmen Sie an, Sie würden den Hartree-Fock Energieausdruck mit den Kohn-Sham-Orbitalen auswerten. Was können Sie über die erhaltene Energie im Vergleich zur Hartree-Fock-Energie aussagen?