

Was kann man über  $V_{KS}$  aussagen?

Schreibe die ab

$$E_V[n] = T_{KS}[n] + \int d^3r v(\vec{r}) n(\vec{r})$$

$$+ \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' n(\vec{r}) w(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}')$$

↑ Hartree-Energie

$$+ E_{xc}[n] \leftarrow \text{was immer fehlt, es steckt hier im "exchange-correlation" Potential}$$

$$\stackrel{!}{=} E_{HK}[n] + \int d^3r v(\vec{r}) n(\vec{r})$$

$$E_V[n] \text{ ist minimal} \rightarrow \delta E_V[n] = 0$$

$$0 = \delta E_V = E_V[n + \delta n] - E_V[n]$$

$$= \delta T_{KS} + \int d^3r v \delta n + \int d^3r \delta n(\vec{r}) \times \int d^3r' w(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}')$$

$$+ \int d^3r \underbrace{\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}}_{V_{xc}[n], \vec{r}} \delta n(\vec{r})$$

Was ist  $\delta T_{KS}$ ? <sup>explizites</sup> Kern-Funktional der Dichte  
sondern der Orbitale?

$$T_{KS} = \sum_i \int d^3r \varphi_i^* \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i$$

$$\delta T_{KS} = \sum_{i=1}^N \int d^3r \left[ \delta \varphi_i^* \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i + \delta \varphi_i \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i^* \right] \quad 134$$

hier Green ausge-  
nutzt:

$$\int_{\Omega} (A \nabla^2 B - B \nabla^2 A) dV = \int_{\partial \Omega} (A \vec{\nabla} B - B \vec{\nabla} A) \cdot d\vec{n} = 0$$

$$= \sum_i \int d^3r \left[ \delta \varphi_i^* (\varepsilon_i - V_{KS}) \varphi_i + \delta \varphi_i (\varepsilon_i - V_{KS}) \varphi_i^* \right]$$

$$= \sum_i \varepsilon_i \underbrace{\int d^3r \delta |\varphi_i(\vec{r})|^2}_0, \text{ da normiert} - \sum_i \int d^3r V_{KS} \delta |\varphi_i|^2$$

$$\Rightarrow V_{KS}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int d^3r' w(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}') + V_{xc}([n], \vec{r})$$

Für  $E_{xc}$  und  $V_{xc}$  existiert eine Hierarchie  
von Näherungen (DFT "an sich" exakt).

Einfachste Näherung: XLDA

"exchange-only local  
density approximation"

$$E_x^{LDA} = C_x \int d^3r n(\vec{r})^{4/3}, \quad C_x = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3}$$

$$V_x^{LDA} = \frac{4}{3} C_x n(\vec{r})^{1/3} \quad (\text{enthält Selbst-WN}).$$

Bessere Näherungen (z.B. "optimized effective potential") sind aufwendiger in der Implementierung.

### Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Rune and Gross (PRL 52, 997 (1984))

haben gezeigt, dass auch zwischen der zeitabh. Dichte und dem zeitabh. externen Potential eine eindeutige Abbildung besteht, sofern

$$V(t) \neq V'(t) + c(t),$$

da ein rein zeitabh. Potential nur die Phase der Wellenfunktion ändert.

Außerdem müssen wir den Anfangszustand festlegen  $|\psi_0\rangle = |\psi'_0\rangle = |\psi(t_0)\rangle$ .

HK-Beweis funktioniert im zeitabh. Fall nicht, da kein Minimierungsprinzip existiert (Ritz, s.o.). Daher haben Rune und Gross einen fluiddynamischen Zugang zum Beweis ihres Theorems gewählt.

### Zeitabhängige KS-Gleichungen

$$i\partial_t \varphi_i(\vec{r}, t) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}[\{n\}, \vec{r}, t] \right) \varphi_i(\vec{r}, t)$$

$$n(\vec{r}, t) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r}, t)|^2, \quad V_{KS} = v + \int d^3r' \frac{n(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}$$

$V_{xc}$  ist im Zeitabh. Fall noch komplizierter  
 ("memory"-Effekte). In der Praxis werden  
 zeitunabhängige  $V_{xc}$  mit der Zeitabh. Dichte  
 ausgewertet  $V_{xc}([n], \vec{r}, t) = V_{xc}(n(\vec{r}, t))$   
 (adiabatische Näherung).