

Hohenberg-Kohn תאוריות

ד"ר הפנומולוגיה המקורית של שרדינגר עבור מבנה, הקוונטציה, הן סאבטיות
מרבית הייסוד והן סוף העל של משם הייסוד, הקבוצה מתק מנימוציציה של פונקציונל

הטורליה:

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (474)$$

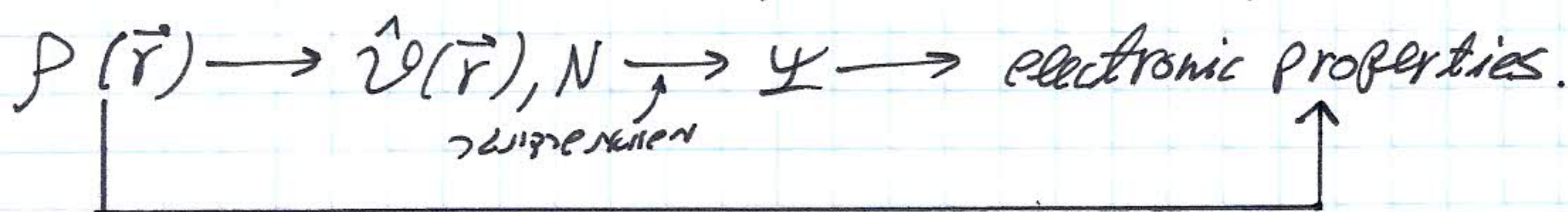
כדת דבור מזרבת שמכילה N אלקטרונים, בהינתן הפוטנציאל החיצוני $\hat{V}(\vec{r})$
ההאטונוטאן יקבד באופן תד-כדי. מכאן שבהינתן ופי האלקטרונים N והפוטנציאל
החיצוני $\hat{V}(\vec{r})$ לא ישונה משם הייסוד הקבוצה. דבר זה אינו מפתיע
במיוחד שקל $\hat{V}(\vec{r})$ קובד את השווייה העיונית של האלקטרונים אשר במסלול המספר
האלקטרונים N הקבוצה לא השונה האלקטרונים של המצב. כאן השתמשנו
הייסוד אינו מנון, יש כן נחת להייתה שזר האיונוש גם למחפבתהקן משם הייסוד מנון.
סידורנושאלו מרמזשאל כן שמתקום להשתמש בסוף העל ה- $4N$ משות, נחת
למשל את כל הפונקציה של הקבוצה מתק $\hat{V}(\vec{r}) - 1 - N$. הדירקטורטלית
לדעות זאת הונו לבנות את $\hat{V}(\vec{r})$ ולפתור את משוואת שרדינגר עבור N
אלקטרונים, מגובה זקל את סוף העל ולתשובה גשמת. הנוברג-וקהן
הואו כי במקום זה ניתן לקבל, באופן עיוני, שזר כל המידע מתק הפונקציה
האלקטרונה $\rho(\vec{r})$, כן שהפונקציה האלקטרונה הופכת למשנה הייסודי.

תאורמת H K היא שום (H K 1):

הפוטנציאל החיצוני $\hat{V}(\vec{r})$ קבד, דד-כדי קבד אנליטיס חווינאלי, ע"י הצפיפות
האלקטרונה $\rho(\vec{r})$.

כדת כיוון ש- $\rho(\vec{r})$ קבוצתם את משל האלקטרונים N זיק משוואה (470)
ניתן להסיק כי $\rho(\vec{r})$ קבוצת את פונקציות העל של משם הייסוד ψ ומגובה
את כלל השונות האלקטרונים של המזרבת. שומלם כי $\hat{V}(\vec{r})$ אינו
מגובה לפוטנציאלים קוואנטיים.

באופן עיוני ניתן להחמיש זאת כך:



הוכחת התאונתה הראשונה של H_A (ד"ר זינג השלישי):

נניח כי התאונתנו הצפונית היא התאונת $\rho(\vec{r})$ של מצב הייסוד ψ_0 של המערכת

$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ - נק e - אלקטרונים, N אלקטרונים

כדורנית כי קיומם של פוטנציאלים חיצוניים $\psi_0(\vec{r})$ ו- $\psi_0'(\vec{r})$ מובילים

בזמן מקבול אשר מנוגד את אותה הצפיפות האלקטרונית מצב הייסוד

מכאן שקיומם של האלקטרונים $\hat{H} - \hat{H}'$ אשר צפיפות האלקטרונים הולך בעבר הייסוד

שליש צפה בזוג פונקציות הנל המעידות על מצב הייסוד שום $\psi - \psi'$

אשר ψ , ניתן להשתמש ב- ψ' כפונקציות נורמליות עבור אשגויות מצב הייסוד של

התאונתנו \hat{H} נק e :

$E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle =$
 $= E_0' + \int \rho(\vec{r}) [\psi(\vec{r}) - \psi'(\vec{r})] d\vec{r}$ (475)

כאשר E_0 ו- E_0' הן אשגויות מצב הייסוד של \hat{H} ו- \hat{H}' בהתאמה.

באופן דומה ניתן כדור להשתמש ב- ψ כפונקציות נורמליות עבור אשגויות מצב

הייסוד של התאונתנו \hat{H}' נק e :

$E_0' < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle =$
 $= E_0 - \int \rho(\vec{r}) [\psi(\vec{r}) - \psi'(\vec{r})] d\vec{r}$ (476)

כאשר נחבר את משוואות (475) ו- (476) נקבל כי:
 אנחנו הצפיפות כמו ב- (475)!

$E_0 + E_0' < E_0 + E_0'$ (477)

אנחנו סתירה, מכאן שדווקא שיהיו של פוטנציאלים חיצוניים השונים במצב

בזמן מקבול אלקטרוני אשר מנוגד את אותה הצפיפות האלקטרונית.

מאידך כל פוטנציאל חיצוני $\psi_0(\vec{r})$ מנה פונקציות לכל יחידה ψ שממנה נגזרת

צפיפות האלקטרונית יחידה זינג משוואה (459). של ψ קיים קשר תצ-תצ

דרכו. בין הפוטנציאל החיצוני $\psi_0(\vec{r})$ ובין הצפיפות האלקטרונית $\rho(\vec{r})$.

כיוון ש- $\rho(\vec{r})$ קובעת את מצב האלקטרונים N זינג משוואה (470) ואם את

הפוטנציאל החיצוני $\psi_0(\vec{r})$ זינג תאורמת H_A הוא גם קובעת את כל תכונות

מצב הייסוד של המערכת כאן האנרגיה הקינטית $T[\rho]$, האנרגיה

הפוטנציאלית $V[\rho]$ והאנרגיה הכללית $E[\rho]$.

מכאן שהאנרגיה הכללית נותנת כפונקציה כ:

$$E_{\text{ט}}[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} + F_{\text{HK}}[\rho] \quad (478)$$

טורגים: $T[\rho]$ (אנרגיית קינמטית)
 אנרגיית אטומים: $V_{\text{ne}}[\rho]$
 אנרגיית אינטראקציות: $V_{\text{ee}}[\rho]$
 אנרגיית אטומים: $F_{\text{HK}}[\rho]$
 (ע"פ 143 למטה)

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \quad (479)$$

אנרגיית קינמטית: $T[\rho]$
אנרגיית אינטראקציות: $V_{\text{ee}}[\rho]$

$$V_{\text{ee}}[\rho] = J[\rho] + \dots \quad (480)$$

אנרגיית קולומב: $J[\rho]$
אנרגיית קולומב: $J[\rho]$
אנרגיית קולומב: $J[\rho]$

האנרגיה H השנייה (HK2):

ההאנרגיה השנייה של H מגדירה צירוף ונוטציה עבור הפונקציה: $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ המקיימת $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N - 1$ מתקיים:

$$E_0 \leq E_{\text{ט}}[\tilde{\rho}] \quad (481)$$

כאשר $E_{\text{ט}}[\rho]$ הוא פונקציונל האנרגיה בטמ ρ (478).

כמו שאלוה לצירוף הנוטציה עבור פונקציה אחרת נסתמו בתאורת הקורס, אולם ניתן ציבורק לשמש בצירוף הנוטציה במובן TF כאשר $E_{\text{TF}}[\rho]$ הווה קירוב E_0 .

הוכחת HK2:

עם-פי H $\tilde{\rho}(\vec{r})$ מגדירה $\tilde{\psi}(\vec{r})$ ת-צ-זכיות ועל-כך \hat{H} ו- $\tilde{\psi}$. כדממש להיממש ה- $\tilde{\psi}$ כפונקציה נורמלציה צורה הבדיקה פונקציה המתוארת ע"י \hat{H}

כך מתקיים

$$E_{\text{ט}}[\tilde{\rho}] = \langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle \geq \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E_{\text{ט}}[\rho]$$

מכאן מתקיים:

$$E_{\text{ט}}[\tilde{\rho}] \geq E_{\text{ט}}[\rho] \quad (482)$$

כעת בהיפוך $E_{\text{ט}}[\rho]$ הוא קוסטרובולית, צירוף הנוטציה (481) יקבע כי

צופנת משך היסודי תוקבע מתק תמו הסטציונריות:

$$\delta \{ E_{\text{ט}}[\rho] - \mu [\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N] \} = 0 \quad (483)$$

אשר מוצגת את הפונקציה הזו:

$$M = \frac{\int E_{\vec{r}} [P]}{\int P(\vec{r})} = \rho(\vec{r}) + \frac{\int F_{Hk} [P]}{\int P(\vec{r})} \quad (484)$$

שינוי הטורפים
הפונקציה

הטורפים אינם מקיפים את הצפיפות

עם התבוננות בפונקציה הזו

לו היה בוקר ביטוי מפני ומשוך עבור הפונקציה $F_{Hk} [P]$ או אז משוואה (483) הייתה משוואה מצויקה עבור הצפיפות האלקטרונה במשך היוטר. משוואה (484) הייתה משוואה מצויקה עבור אונגיות משך היוטר.

שינוי: $F_{Hk} [P(\vec{r})]$ (483, 484) מוצגת על ידי פונקציה התיכונה $P(\vec{r})$. מהות ביטוי מפני עבור $F_{Hk} [P]$ (יהיה זה מצויקה או מקרה) ניתן להשתמש בו על מנת להוכיח שהיא על ידי גלגול בצורת המרוכב ומיקומם.

משוואה (484) הנה המשוואה הבסיסית בתאוריית פונקציונל הצפיפות אשר קובעת את הפונקציה קורנהם פונקציונל $F_{Hk} [P]$.

"שאלת תשובות מצויקה של DFT אינה קלה לפעולה כיוון שאין בידינו ביטוי מפני ומשוך עבור $F_{Hk} [P]$. מאידך, צדד התוכחה זקוק פונקציונל שכזה מוצג מתקרא אפר יספר את אונגיות וצדד התשובות וכן וההנחה הממוצעת הכוללת. ההצדחה מתודעת זו של תורת הקוונטים, הצפיפות האלקטרונה, וזיק הצפיפות האלקטרונה, מהווה את המשתנה הבסיסי של העשה. צדד זה מוליך באופן טיבזי לתאוריית פונקציונל הצפיפות הקבוצתית הרב-גופית.

כפי שציינה בהמשך, ניתן להשתמש עם שאלות מתמטיות במנוע למחשבים לתייחסות שנוסתה. תאוריית פונקציונל הצפיפות זומפת ובה תחת זומם שאלות אלו.