Austausch-Korrelationspotentiale

Das Austausch-Korrelationspotential V_{xc} ist allgemein definiert als Funktion der Dichte n

$$V_{\mathrm{xc}} = \frac{\delta\, E_{\mathrm{xc}}[n]}{\delta n} \ . \tag{1}$$

In Lokaler-Dichte-Näherung (LDA) gilt

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LDA}}[n] = \int e_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{hom}}(n(\mathbf{r}))\, n(\mathbf{r})\, \mathrm{d}^D r \ , \tag{2}$$

wobei $e_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{hom}}(n)$ die Austausch-Korrelationsenergie-Dichte des homogenen Elektronengases mit Dichte n bezeichnet und D ist die räumliche Dimension. Damit gilt

$$V_{\mathrm{xc}} = \frac{\mathrm{d}(n\, e_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{hom}}(n))}{\mathrm{d}n} = e_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{hom}}(n) + n\, \frac{e_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{hom}}}{\mathrm{d}n} \ . \tag{3}$$

Es ist üblich, statt mit der Dichte n mit dem dimensionslosen Wigner-Seitz-Radius r_s zu arbeiten. Es gilt $r_s \propto n^{-1/D}$, sodaß

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}n} = -\frac{r_s}{D\, n}\, \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\, r_s} \ . \tag{4}$$

Damit erhält man im Rahmen der LDA

$$V_{\mathrm{xc}} = e_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{hom}}(r_s) - \frac{r_s}{D}\, \frac{e_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{hom}}}{\mathrm{d}r_s} \ . \tag{5}$$

Es ist weiterhin üblich, $e_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{hom}}$ in einen Austausch- und einen Korrelationsterm zu zerlegen

$$e_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{hom}} = e_{\mathrm{x}}^{\mathrm{hom}} + e_{\mathrm{c}}^{\mathrm{hom}} \ , \tag{6}$$

wobei $e_{\mathrm{x}}^{\mathrm{hom}}$ im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie exakt berechnet werden kann:

$$e_{\mathrm{x}}^{\mathrm{hom}} = \begin{cases} \dfrac{8\sqrt{2}}{3\pi\, r_s} & D = 2 \\[2ex] \left(\dfrac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \dfrac{6}{4\pi\, r_s} & D = 3 \ . \end{cases} \tag{7}$$

Hier werden Energien in Rydberg und Längen in Bohrschen Radien gemessen. Mit Gl. (5) läßt sich dann auch sofort V_x berechnen. Man benötigt also letztlich eine geeignete Parametrisierung für $e_{\mathrm{c}}^{\mathrm{hom}}$.

Hedin und Lundquist (1971), $D = 3$

Für dreidimensionale Systeme stammt von Hedin und Lundquist [J. Phys. C: Solid State Phys. **4**, 2064 (1971)] die Parametrisierung

$$e_{\mathrm{c}}^{\mathrm{hom}}(r_s) = -C \left[(1 + x^3) \ln\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right]$$

mit $x = r_s/21$ und $C = 0,045$.

Perdew und Zunger (1981), $D = 3$

Für dreidimensionale Systeme haben Perdew und Zunger [Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981)] eine alternative Parametrisierung angegeben

$$e_{\mathrm{c}}^{\mathrm{hom}}(r_s) = \begin{cases} A \ln(r_s) + B + C r_s \ln(r_s) + D r_s & r_s < 1 \\ \dfrac{\gamma}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s} & r_s \geq 1 \end{cases}$$

mit

A	B	C	D	γ	β_1	β_2
0.0311	−0.048	0.002	−0.0116	−0.1423	1.0529	0.3334

.

Tanatar und Ceperley (1989), $D = 2$

Für zweidimensionale Systeme stammt von Tanatar und Ceperley [Phys. Rev. B **39**, 5005 (1989)] die Parametrisierung

$$e_{\mathrm{c}}^{\mathrm{hom}}(r_s) = a_0 \frac{1 + a_1 x}{1 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3}$$

mit $x = \sqrt{r_s}$ und

a_0	a_1	a_2	a_3
−0.3568	1.1300	0.9052	0.4165

.