

## НОБЕЛЕВСКИЕ ЛЕКЦИИ ПО ХИМИИ — 1998

Электронная структура вещества —  
волновые функции и функционалы плотности

В. Кон

(Нобелевская лекция. Стокгольм, 28 января 1999 г.)

PACS numbers: 31.15.Ar, 31.15.Ew

## Содержание

1. Введение (336).
  2. Шрёдингеровские волновые функции. Сравнение систем из нескольких электронов с многоэлектронными системами (337).
    - 2.1. Системы из нескольких электронов. Молекула  $H_2$ .
    - 2.2. Многоэлектронные системы. "Экспоненциальная стенка".
    - 2.3. Некоторые мета-физико-химические соображения.
  3. Теория функционала плотности. Истоки (340).
  4. Теория функционала плотности в формулировке Хоэнберга – Копа (341).
    - 4.1. Плотность  $n(\mathbf{r})$  как основная переменная. 4.2. Вариационный принцип Хоэнберга – Копа. 4.3. Самосогласованные уравнения Копа – Шэма.
  5. Приближения для функционала  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ . От математики к физике (345).
    - 5.1. Приближение локальной плотности (LDA). 5.2. За пределами приближения локальной плотности.
  6. Обобщения и приложения теории функционала плотности (347).
    - 6.1. Обобщения. 6.2. Количественные расчеты.
  7. Заключительные замечания (348).
- Список литературы (348).

## 1. Введение

Мой вклад в исследования, отмеченные Нобелевской премией 1998 г. по химии, сформулирован как "развитие теории функционала плотности". Первоначально теория функционала плотности (ТФП) — Density Functional Theory (DFT) была опубликована в двух статьях: первая совместно с Пьером Хоэнбергом (Pierre Hohenberg) в 1964 г. [1] и следующая с Лу Дж. Шэмом (Lu J. Sham) в 1965 г. [2]. Это произошло спустя почти 40 лет после публикации первой эпохальной работы Э. Шрёдингера [3], положившей начало волновой механике. Вскоре после этого была опубликована теория Томаса – Ферми — рудиментарная форма ТФП [4, 5], которая в то время не привлекла особого внимания.

Согласно изустному преданию, вскоре после того как уравнение Шрёдингера для электронной волновой функции  $\Psi$  было сформулировано и эффектно обосновано в случае простых систем, таких как He и  $H_2$ , П.А.М. Дирак объявил публично, что химия кончилась — вся ее сущность заключена в этом мощном уравнении. Как говорят, он добавил: "К сожалению, почти во всех случаях это уравнение слишком сложно, чтобы его можно было решить".

За более чем 60 лет, прошедшие с тех пор, достигнут громадный прогресс в построении приближенных решений волнового уравнения Шрёдингера для систем, содержащих несколько электронов, чему в решающей степени способствовало использование современных вычислительных машин. Выдающиеся работы Джона Попла, разделившего со мной Нобелевскую премию, сделаны именно в этой области. Основная цель настоящей лекции — изложение ТФП, альтернативного подхода к теории электронной структуры, в котором главную роль играет не многоэлектронная волновая функция, а распределение электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ . Я подумал, что было бы полезно сделать это в сравнительном контексте, отсюда слова "волновые функции" и "функционалы плотности" в заглавии.

По моему мнению, вклад ТФП в теорию многочастичных квантовых систем, включая проблему электронной структуры молекул и конденсированных сред, можно рассматривать в двух аспектах.

Во-первых, это вклад в область *фундаментальных представлений*. Теоретики — физики и химики, следуя по пути уравнения Шрёдингера, привыкли мыслить в терминах усеченного *гильбертова пространства одночастичных орбиталей*. Блестящие успехи, достигнутые на этом пути, подтверждают плодотворность такой точки зрения. Однако в тех случаях, когда необходима высокая точность, требуется так много слэтеровских детерминантов (в некоторых расчетах  $\sim 10^9!$ ), что это *затрудняет понимание*. Теория функционала плотности предлагает альтернативный угол зрения, когда в центре внимания оказываются величины в реальном трехмерном координатном пространстве, главным образом, электронная плотность  $n(\mathbf{r})$  основного состояния. Другие величины, представляющие большой интерес для

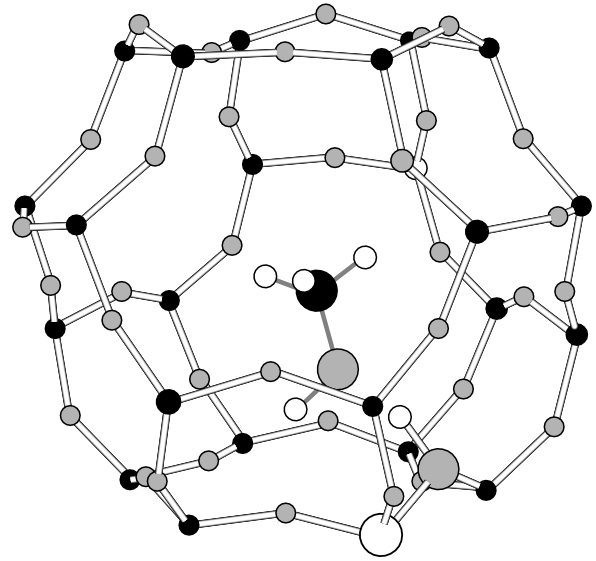
ТФП, — это плотность обменно-корреляционной дырки  $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , которая описывает уменьшение полной плотности электронов в точке  $\mathbf{r}'$ , вызванное присутствием электрона в точке  $\mathbf{r}$ , а также функция линейного отклика  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ , описывающая изменение полной плотности в точке  $\mathbf{r}$ , вызванное возмущающим потенциалом частоты  $\omega$ , приложенным в точке  $\mathbf{r}'$ . Эти величины являются *физическими* независимо от представления и легко поддаются *визуализации* даже в случае очень больших систем. Осмысление этих физически наглядных величин позволяет получить более ясное и полное представление о природе многочастичных систем.

Во-вторых, ТФП вносит и практический вклад. В случае систем, содержащих действительно *много* частиц, традиционные методы, основанные на использовании многочастичных волновых функций, сталкиваются с "экспоненциальной стенкой" — так я называю ситуацию, когда число атомов  $N$  превышает некоторую критическую величину  $N_0$ . В настоящее время для достижения "химической точности" в случае системы без симметрии необходимо  $N_0 \approx 10$  (с точностью до множителя порядка 2). Какое-либо серьезное усовершенствование на существующем направлении развития аналитических и/или вычислительных аспектов этих методов приведет лишь к незначительному увеличению  $N_0$ . Следовательно, задачи, требующие одновременного рассмотрения очень большого числа взаимодействующих атомов  $N/N_0 \gg 1$ , например, больших органических молекул, молекул в растворах, лекарственных препаратов, ДНК и т.д., непосильны для этих методов. Напротив, при использовании ТФП время  $T$ , необходимое для вычислений, с увеличением числа атомов  $N$  растет достаточно медленно — в настоящее время как  $T \sim N^\alpha$ , где  $\alpha \approx 2-3$ , причем происходит постоянное продвижение по направлению к  $\alpha \approx 1$  (так называемый линейный скейлинг). Современный уровень развития приложений ТФП позволяет рассчитывать системы, содержащие до  $N'_0 = O(10^2) - O(10^3)$  атомов.

На приведенных ниже рисунках и в подписях к ним представлены результаты расчетов, которые успешно выполняются в настоящее время. В этих примерах число атомов составляет  $O(10^2)$ , а число электронов в несколько раз больше.

В разделе 2 я расскажу о традиционных методах многочастичных волновых функций и противоречия между их огромными успехами для систем, содержащих небольшое количество атомов, и принципиальными ограничениями при рассмотрении систем с очень большим количеством атомов.

В разделе 3 рассматривается ТФП "на фоне" методов многочастичных волновых функций. Кратко изложены основы теории. Во-первых, описывается оригинальный вариационный принцип Хюэнберга–Кона (ХК), в котором  $n(\mathbf{r})$  является вариационной переменной. Затем следуют самосогласованные одночастичные уравнения Кона–Шэма (КШ), включающие хорошо определенный обменно-корреляционный (exchange-correlation, xc) функционал  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ . В принципе, при использовании точного  $E_{xc}$  эти одночастичные уравнения включают *все* многочастичные эффекты<sup>1</sup>.



**Рис. 1.** Метанол внутри полости цеолита содалита. Пористые кристаллы, называемые цеолитами представляют собой пронизанные полостями периодические структуры, трехмерный каркас которых состоит из атомов кремния, алюминия и кислорода (соответственно маленькие черные, большой белый и серые кружки). Для каждого атома Al должен существовать положительный противоион (в данном случае  $H^+$  (маленькие белые кружки)). Внутри полости находится молекула метанола (углерод показан большим черным кружком), которая может вступать в реакцию с протоном. С помощью ТФП рассчитаны ИК спектры и дана их интерпретация; кроме того, выяснено, какие атомы метанола образуют химические связи, и вычислена энергия активации данной реакции. (Из работы [26].)

Затем обсуждается физический смысл  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  на основе концепции обменно-корреляционной дырки  $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Здесь я счел полезным ввести принцип "близорукости", который в данном контексте означает, что для электрона в точке  $\mathbf{r}$  обменно-корреляционная дырка  $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  определяется, главным образом, величиной  $\mu - v_{\text{eff}}(\tilde{\mathbf{r}})$ , где  $\mu$  — химический потенциал, а  $v_{\text{eff}}(\tilde{\mathbf{r}})$  — эффективный одночастичный потенциал в точке  $\tilde{\mathbf{r}}$ , *близкой* к  $\mathbf{r}$ . Хотя понятие "близорукости" становится хорошо определенным только для очень больших металлических систем, оно оказалось полезным также и для малых систем, таких как отдельный атом.

Далее следует краткое обсуждение приближений для  $E_{xc}$ , основанных на "близорукости" и других общих принципах.

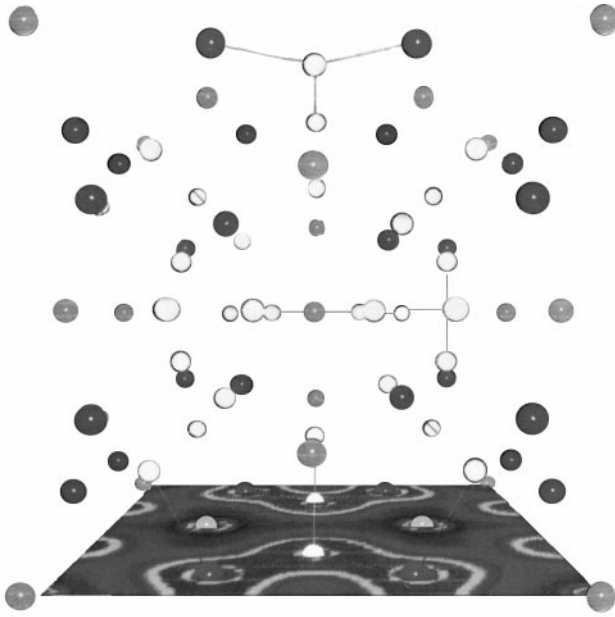
В разделах 4–6 обсуждается применение ТФП к электронным системам, которые находятся в основном состоянии, а также целый ряд обобщений ТФП на другие электронные и неэлектронные системы.

Завершают лекцию некоторые заключительные замечания и размышления.

## 2. Шрёдингерские волновые функции. Сравнение систем из нескольких электронов с многоэлектронными системами

Основа теории электронной структуры вещества — это нерелятивистское уравнение Шрёдингера для много-

<sup>1</sup> Известно, однако, что для некоторых распределений плотности невозможно определить однозначный функционал  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ .



**Рис. 2.** Геометрическая структура клатратного соединения  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  (Sr, Ga и Ge — соответственно серые, черные и белые кружки) и плотность заряда для него в плоскости, рассекающей полости пополам. Расчеты в ТФП показали, что атомы Sr слабо связаны и эффективно рассеивают фононы, понижая таким образом теплопроводность. Однако, вопреки интуитивным ожиданиям, атомы Sr не отдают свои электроны каркасу и остаются практически нейтральными. В этой структуре проводимость обусловлена электронами, свободно движущимися сквозь каркас, а не вдоль одномерных "проводков" стронция; таким образом, имеется небольшое рассеяние электронов проводимости на колебаниях стронция. Поэтому данное соединение является металлом с большим коэффициентом Зеебека (в отличие от обычных металлов). Из этих расчетов следует, что другие соединения этого типа могут иметь еще более высокую термо-э.д.с. (Из работы [27].)

электронной волновой функции  $\Psi$ :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 - \sum_{j,\ell} \frac{Z_\ell e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_\ell|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} - E \right) \Psi = 0, \quad (2.1)$$

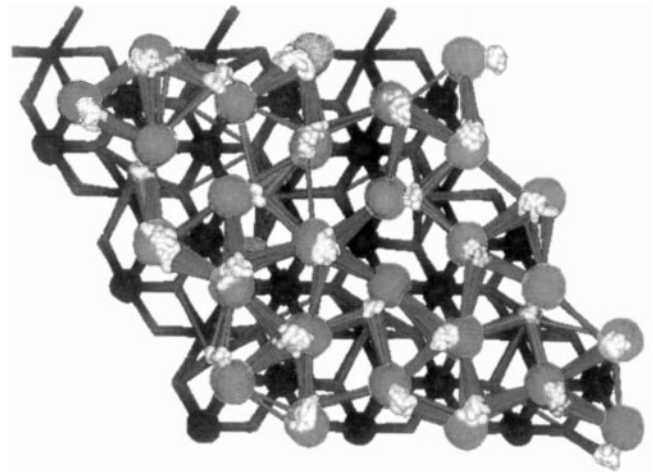
где  $\mathbf{r}_j$  — положения электронов, а  $\mathbf{R}_\ell$  и  $Z_\ell$  — положения и атомные номера ядер;  $\hbar$ ,  $m$  и  $e$  — известные фундаментальные константы,  $E$  — энергия. Это уравнение написано в приближении Борна – Оппенгеймера, в котором (с целью изучения динамики электронов) гораздо более тяжелые ядра считаются неподвижными. В этой лекции будут рассматриваться, в основном, невырожденные основные состояния. Волновая функция  $\Psi$  зависит от положений и спинов  $N$  электронов, но мы, как правило, не будем явно указывать спины. Таким образом,

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.2)$$

В соответствии с принципом запрета Паули

$$P_{jj'} \Psi = -\Psi, \quad (2.3)$$

где  $P_{jj'}$  — оператор перестановки пространственных и спиновых координат электронов  $j$  и  $j'$ . Все физические свойства электронов зависят от  $\mathbf{R}_\ell$ , как от параметров, в частности, плотность  $n(\mathbf{r})$  и полная энергия  $E$ , которые



**Рис. 3.** Полностью гидрокселированная поверхность (0001) алюминия (серые кружки — атомы O, черные — внутренние атомы Al, белые — атомы H; серыми линиями показаны водородные связи). Каждый поверхностный атом алюминия в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  замещен тремя атомами H. На рисунке представлена суперпозиция конфигураций, полученных в результате численного моделирования методом молекулярной динамики<sup>2</sup> с интервалом 1 пс. Эти расчеты помогают понять сложную динамику адсорбции воды на поверхности алюминия. (Из работы [28].)

играют ключевую роль в этой лекции:

$$n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N), \quad (2.4)$$

$$E = E(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N), \quad (2.5)$$

где  $N$  — число ядер.

## 2.1. Системы из нескольких электронов. Молекула $\text{H}_2$

Возможности уравнения Шрёдингера в химии были впервые продемонстрированы в расчетах свойств простейшей многоэлектронной молекулы  $\text{H}_2$ . Ее экспериментальная энергия связи<sup>3</sup> и межъядерное расстояние равны соответственно

$$E_{\text{exp}} \approx D = 4,75 \text{ эВ}, \quad R = 0,740 \text{ \AA}. \quad (2.6)$$

Гайтлер и Лондон в 1927 г. выполнили первые теоретические квантовые расчеты [6], в которых они использовали следующий анзац:

$$\Psi_{\text{HL}} = A [\varphi_{\text{H}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \varphi_{\text{H}}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) + \varphi_{\text{H}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2) \varphi_{\text{H}}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1)] \chi_0, \quad (2.7)$$

Здесь  $\varphi_{\text{H}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1)$  — орбитальная волновая функция электрона 1 в его *атомном* основном состоянии, находящегося вблизи протона, расположенного в точке  $\mathbf{R}_1$ , и т.д., через  $\chi_0$  обозначена синглетная спиновая функция, и  $A$  — коэффициент нормировки. Компоненты этой волновой функции относятся к двум атомам водорода, расположенным в точках  $\mathbf{R}_1$  и  $\mathbf{R}_2$  и имеющим противоположно направленные спины. Такая комбинация отвечает зеркальной симметрии молекулы и принципу

<sup>2</sup> Здесь речь идет о *первопринципной* молекулярной динамике, основанной на ТФП (метод Кара – Парринелло). (Примеч. пер.)

<sup>3</sup> Энергия связи определяется как экспериментально измеряемая энергия диссоциации  $D$  плюс энергия нулевых колебаний, равная 0,27 эВ.

Паули. Было вычислено среднее значение гамильтониана как функция  $R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ . Получено, что его минимум достигается при  $R = 0,87 \text{ \AA}$ , а расчетная энергия диссоциации составляет 3,14 эВ. Эти величины находятся в полуколичественном согласии с экспериментом. Однако их отклонения от экспериментальных значений слишком велики: для достижения требуемой "химической точности" необходимо  $|\delta\mathbf{R}| \leq 0,01 \text{ \AA}$  и  $|\delta D| \leq 0,1 \text{ эВ}$ .

Альтернативный анзац, аналогичный подходу Блоха для электронов в кристалле, был предложен Малликеном в 1928 году [7]:

$$\Psi_{\text{BM}} = \varphi_{\text{mol}}(\mathbf{r}_1)\varphi_{\text{mol}}(\mathbf{r}_2)\chi_0, \quad (2.8)$$

где

$$\varphi_{\text{mol}}(\mathbf{r}_1) = A' [\varphi_{\text{H}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) + \varphi_{\text{H}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2)] \quad (2.9)$$

и  $A'$  — соответствующая константа нормировки. В этой волновой функции оба электрона находятся на одной и той же молекулярной орбитали  $\varphi_{\text{mol}}(\mathbf{r})$ . Здесь спиновая функция  $\chi_0$  также представляет собой антисимметричную синглетную функцию. С использованием этой волновой функции получены значения  $R = 0,76 \text{ \AA}$  и  $D = 2,65 \text{ эВ}$ , которые также находятся в полуколичественном согласии с экспериментом.

Анзац Малликена можно рассматривать как простейшую версию более общего подхода, так называемого приближения Хартри–Фока (ХФ) со слэтеровским детерминантом

$$\Psi_{\text{HF}} = \frac{1}{2^{1/2}} \text{Det} |\varphi_{\text{m}}(\mathbf{r}_1)\alpha(1)\varphi_{\text{m}}(\mathbf{r}_2)\beta(2)|, \quad (2.10)$$

где  $\varphi_{\text{m}}(\mathbf{r})$  — обычная молекулярная орбиталь, а через  $\alpha$  и  $\beta$  обозначены спиновые функции со спином "вверх" и "вниз". Минимизация среднего значения гамильтониана по  $\varphi_{\text{m}}(\mathbf{r})$  при данном  $R \equiv |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$  приводит к нелокальным уравнениям ХФ [8] для молекулярных орбиталей  $\varphi_{\text{m}}(\mathbf{r})$ , решение которых дает следующие результаты:  $R = 0,74 \text{ \AA}$  и  $D = 3,63 \text{ эВ}$ .

В тот начальный период самое полное исследование молекулы  $\text{H}_2$  было предпринято Джеймсом и Кулиджем в 1933 г. [9]. Они предложили весьма общий вариационный анзац:

$$\Psi_{\text{JC}} = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_0, \quad (2.11)$$

где  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  — нормированная функция от  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  общего вида, симметричная относительно перестановки  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  и обладающая пространственной симметрией молекулы. Пробная функция  $\Psi$  выбиралась зависящей от ряда параметров —  $p_1, p_2, \dots, p_M$ , так что при данном  $|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$  среднее значение шрёдингеровского гамильтониана при минимизации по  $\Psi$ , которое является верхней границей истинной энергии основного состояния, становится функцией параметров  $p_j$ :  $E = E(p_1, \dots, p_M)$ . В этих расчетах  $M$  принималось равным 13. Минимизация  $E(p_1, \dots, p_M)$  по  $p_j$  дала  $R = 0,740 \text{ \AA}$  и  $D = 4,70 \text{ эВ}$  в очень хорошем согласии с экспериментом. В более поздних вариационных вычислениях столь же общего характера получены теоретические результаты, погрешность которых очень мала по сравнению с ошибками эксперимента или какими-либо теоретическими поправками.

Прежде чем завершить обсуждение вариационных вычислений для молекулы  $\text{H}_2$ , мы обсудим *крайне* грубую интуитивную оценку (скорее, "догадку") для числа параметров  $M$ , которое необходимо для получения удовлетворительного результата.

Число непрерывных переменных для  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  равно  $6 - 1 = 5$  (оно уменьшается на единицу вследствие аксиальной симметрии). Обозначим через  $p$  число параметров на одну переменную, необходимое для достижения желаемой точности. Поскольку для энергии требуется относительная погрешность  $O(10^{-2})$ , что означает относительную погрешность  $O(10^{-1})$  для  $\Psi$ , мы предполагаем, что  $3 \ll p \ll 10$ . Отсюда  $M = p^5 = 3^5 - 10^5 \approx \approx 10^2 - 10^5$ .

Используя симметрию, а также химическую и математическую интуицию, можно существенно уменьшить это число. С такими относительно небольшими числами легко работать на сегодняшних (и даже вчерашних) компьютерах.

Поэтому нет ничего удивительного в том, что *многочастичные методы волновых функций дают отличные результаты для сравнительно малых молекул*.

## 2.2. Многоэлектронные системы.

### "Экспоненциальная стенка"

В духе нашей "догадки" относительно молекулы  $\text{H}_2$  рассмотрим общий случай молекулы из  $N$  атомов, содержащей  $N$  взаимодействующих электронов, и допустим, что  $N \gg 10$ . Мы будем пренебрегать симметрией и спином, так как это не повлияет на общность выводов. Рассуждая, как прежде, видим, что необходимое число параметров  $M$  есть

$$M = p^{3N}, \quad 3 \ll p \ll 10. \quad (2.12)$$

Энергию надо минимизировать в пространстве этих  $M$  параметров. Обозначим через  $\bar{M}$  максимальное число, доступное для лучших современных компьютеров и их программного обеспечения, а через  $\bar{N}$  — соответствующее максимальное число электронов. Тогда из (2.12) находим

$$\bar{N} = \frac{1}{3} \frac{\log \bar{M}}{\log p}. \quad (2.13)$$

Возьмем "оптимистические" значения  $\bar{M} \approx 10^9$  и  $p = 3$ . Это дает ошеломляющий результат:

$$\bar{N} = \frac{1}{3} \frac{9}{0,48} = 6(!). \quad (2.14)$$

На практике, будучи достаточно "умелым", можно увеличить это число на полпорядка, скажем, до  $\bar{N} \approx 20$ . Но экспоненциальная зависимость в (2.12) представляет собой "стенку", серьезно ограничивающую рост  $\bar{N}$ .

Обратим задачу и поставим следующий вопрос: чему должно быть равно  $M$  при  $N = 100$ ? Принимая  $p = 3$ , из (2.12) находим

$$M \approx 3^{300} \approx 10^{150}(!). \quad (2.15)$$

Я не могу представить себе такой прогресс в области вычислительной техники, который когда-либо позволит минимизировать величину в пространстве  $10^{150}$  измере-

ний. Разумеется, подобные оценки являются очень грубыми, например, только логарифм величины, полученной в (2.15), можно принимать всерьез. Однако "экспоненциальная стенка" вполне реальна: она отражает внутренние ограничения на  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  в конфигурационном пространстве  $3N$  измерений, связанные с тем, что все  $\mathbf{r}_j$  должны быть в пределах той области трехмерного пространства, где находится молекула.

Таким образом, область применимости традиционных многочастичных методов при условии достижения необходимой химической точности обычно ограничивается молекулами, содержащими небольшое число химически активных электронов,  $N \lesssim O(10)$ .

### 2.3. Некоторые мета-физико-химические соображения

Следующие замечания имеют отношение к очень старой работе одного из моих учителей — Дж.Х. Ван Флека [11], в которой он рассмотрел одну проблему, связанную с многочастичными волновыми функциями и названную впоследствии "катастрофой Ван Флека".

Начну с провокационного утверждения. *Вообще говоря, использование многочастичных волновых функций  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  для описания системы  $N$  электронов неправомечно при  $N \geq N_0$ , где  $N_0 \approx 10^3$ .*

Я буду использовать два критерия "правомерности":

а)  $\Psi$  можно вычислить с достаточной точностью и б)  $\Psi$  можно записать в цифровом виде с достаточной точностью.

**Построение точного приближения для  $\Psi$ .** Продолжая рассуждения на языке волновых функций, я буду называть приближенную волновую функцию  $\tilde{\Psi}$  достаточно точной, если

$$(\tilde{\Psi}, \Psi)^2 \geq 0,5. \quad (2.16)$$

Это произвольное, достаточно слабое условие (с тем же успехом можно было выбрать 0,9 или 0,1).

Рассмотрим теперь систему из  $N'$  неперекрывающихся идентичных  $n$ -электронных молекул, точные волновые функции которых обозначим как  $\psi_\ell(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ , а приближенные — как  $\tilde{\psi}_\ell(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ . Возьмем  $n = 10$  и допустим, что очень точная  $\tilde{\psi}_\ell$  может быть вычислена с такой погрешностью, что

$$|(\tilde{\psi}_\ell, \psi)| = 1 - \varepsilon, \quad \text{где } \varepsilon = 10^{-2}, \quad (2.17)$$

что также является слабым требованием.

Тогда для системы из  $N'$  молекул, когда  $N' \approx 10^2$  и, соответственно, число электронов  $N \approx 10^3$ , имеем  $(\tilde{\Psi}, \Psi) = (1 - \varepsilon)^{N'} \approx \exp(-N'\varepsilon) \approx \exp(-1) \approx 0,37$ , что, согласно критерию (2.16), является почти приемлемым. Заметим, однако, что при  $N \approx 10^4$   $(\tilde{\Psi}, \Psi) \approx \exp(-10) \approx 5 \times 10^{-5}$ , так что  $(\tilde{\Psi}, \Psi)^2 \sim 3 \times 10^{-9}$  (!) — опять экспоненциальная стенка, хотя и в другом виде. При полном учете взаимодействия ситуация становится намного хуже, так что полученная нами оценка  $N_0 \approx 10^3$ , по-видимому, слишком завышена.

Будет ли эта трудность когда-нибудь преодолена в рамках данных представлений? Думаю, что нет. Даже если бы не существовало *никаких* чисто вычислительных ограничений, другие физические эффекты, например, релятивистские или радиационные поправки, незначительные для систем с малым  $N$ , возрастают по экспоненте, когда  $N$  превышает  $N_0$ .

(Ясно, что оценки, сделанные выше, справедливы только для логарифмов величин.)

**Запись  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  в цифровом виде.** Теперь предположим, что мы каким-то образом получили точное (в смысле неравенства (2.16)) приближение к  $\Psi$  и хотим записать ее в цифровом виде, с тем чтобы можно было воспроизвести ее позже. Сколько битов понадобится для этого? Возьмем  $q$  битов на одну переменную. Тогда полное число битов будет

$$B = q^{3N}. \quad (2.18)$$

При  $q = 3$  (очень грубая аппроксимация) и  $N = 10^3$  получаем  $B = 10^{1500}$  — абсолютно нереалистическое число. (Полное число барионов в доступной наблюдению части Вселенной оценивается как  $10^{80 \pm}$ .)

Пытаясь поставить под сомнение применение многоэлектронной волновой функции  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  для систем, содержащих действительно *много* электронов, я должен, разумеется, вспомнить два хорошо известных факта: представляющие интерес для физики/химии величины, такие как полная энергия  $E$ , электронная плотность  $n(\mathbf{r})$ , парная корреляционная функция  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  и т. д., зависят лишь от очень *немногих* переменных, и формально всегда можно представить, что они получены путем интегрирования по всем другим переменным, например,

$$n(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (2.19)$$

и что некоторые функции  $\tilde{\Psi}$ , безнадежно "плохие" (в смысле критерия (2.16)) для больших  $N$ , дают приемлемые и даже очень точные результаты для этих проинтегрированных величин. Разумеется, не *всякая* плохая пробная функция  $\tilde{\Psi}$  даст хорошие результаты для этих величин, и вопрос, как можно отличить "плохую полезную"  $\tilde{\Psi}$  от подавляющего большинства "плохих бесполезных"  $\tilde{\Psi}$ , требует дальнейших серьезных размышлений. Эта проблема связана, полагаю, с концепцией "близорукости", которую я недавно предложил [10].

В заключение этого раздела хочу отметить, что ТФП, выведенная из  $N$ -частичного уравнения Шрёдингера, в конечном итоге полностью выражается через плотность  $n(\mathbf{r})$  (в формулировке Хоэнберга – Кона [1]) или через  $n(\mathbf{r})$  и *одночастичные* волновые функции  $\psi_j(\mathbf{r})$  (в формулировке Кона – Шэма [2]). Вот почему она оказалась наиболее полезной для систем, содержащих очень много электронов, когда методы волновых функций сталкиваются с "экспоненциальной стенкой" и оказываются неприменимыми.

### 3. Теория функционала плотности. Истоки

Осенью 1963 года у меня был свободный семестр (так называемый sabbatical semester), который я проводил в École Normale Supérieure в просторном кабинете Филиппа Нозьера (Philippe Nozières). Через несколько недель после моего приезда Пьер Хоэнберг, также гость из США, присоединился к моей работе. Еще во время работы в Технологическом институте Карнеги (1950–1959 гг.) я заинтересовался неупорядоченными металлическими сплавами, отчасти потому, что там был прекрасный факультет металловедения, а отчасти благодаря

интересной экспериментальной программе Эмерсона Пью (Emerson Pugh) на физическом факультете. Он исследовал сплавы замещения меди с соседними элементами в периодической таблице, таких как  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$ . Способ описания таких сплавов был внутренне противоречивым. Сплав  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  рассматривался как некий усредненный периодический кристалл с нецелым атомным номером  $\bar{Z} = xZ_1 + (1-x)Z_2$  (здесь  $Z_1 = 29$ ,  $Z_2 = 30$ ). Эта модель прекрасно объясняла линейную зависимость электронной теплоемкости от концентрации  $x$ . С другой стороны, низкотемпературное сопротивление приблизительно пропорционально  $x(1-x)$ , что отражает степень разупорядочения по обоим компонентам сплава. В то время, как изолированные атомы Cu и Zn, разумеется, нейтральны, в сплаве Cu–Zn происходит перенос заряда между узлами Cu и Zn, обусловленный тем, что они химически различны. Энергия электростатического взаимодействия этих зарядов вносит значительный вклад в полную энергию. Поэтому при рассмотрении энергетики таких систем внимание естественным образом привлекалось к распределению электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ .

В то время существовала очень приближенная теория, в которой энергия системы электронов рассматривалась в терминах распределения электронной плотности  $n(\mathbf{r})$  — теория Томаса–Ферми (ТФ), предложенная в 1920-е годы [4, 5]. Она была весьма полезной для описания некоторых качественных характеристик, таких как *полные* энергии атомов, но в вопросах химии и материаловедения, включающих рассмотрение валентных электронов, она была практически бесполезной, например, из нее вообще не следовало наличие химической связи. Однако у нее была одна особенность, которая меня заинтересовала. Согласно этой теории, взаимодействующие электроны движутся в некотором внешнем потенциале  $v(\mathbf{r})$ , и существует взаимно-однозначное неявное соотношение (в этой теории крайне упрощенное) между  $v(\mathbf{r})$  и распределением плотности  $n(\mathbf{r})$ :

$$n(\mathbf{r}) = \gamma [\mu - v_{\text{eff}}(\mathbf{r})]^{3/2}, \quad \gamma = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (3.1)$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \equiv v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (3.2)$$

где  $\mu$  — химический потенциал, зависящий от  $\mathbf{r}$ ; соотношение (3.1) основано на выражении

$$n = \gamma(\mu - v)^{3/2} \quad (3.3)$$

для плотности *однородного* невзаимодействующего вырожденного электронного газа в постоянном внешнем потенциале  $v$ , а второй член в формуле (3.2) есть просто электростатический потенциал (вычисленный в классическом приближении и умноженный на  $-1$ ), создаваемый распределением электронной плотности  $n(\mathbf{r}')$ . Поскольку в формулу (3.1) не входят градиенты  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , ясно, что теория ТФ должна лучше всего работать для систем с медленно меняющейся плотностью.

В последующие годы были предложены различные уточнения (градиентные, обменные и корреляционные поправки), однако эта теория не стала намного более полезной для изучения электронной структуры вещества. Было понятно, что теория ТФ является приближенным

представлением точного решения многоэлектронного уравнения Шрёдингера, но поскольку она сформулирована на языке электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ , а теория Шрёдингера — в терминах волновых функций  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ , оставалось неясным, можно ли найти строгое соотношение между ними.

В связи с этим передо мной встала одна общая проблема: существует ли в принципе *полное* и *точное* описание электронной структуры основного состояния системы в терминах  $n(\mathbf{r})$ ? Здесь основной вопрос в том, может ли плотность  $n(\mathbf{r})$  *полностью* охарактеризовать систему. В теории ТФ ответ положителен: подстановка  $n(\mathbf{r})$  в (3.1) дает  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \mu$ , а из (3.2) можно получить  $v(\mathbf{r}) - \mu$ . Кроме того, проинтегрированная плотность  $n(\mathbf{r})$  дает полное число электронов. Таким образом, физическая система полностью характеризуется плотностью  $n(\mathbf{r})$ . Легко проверить, что это справедливо для любой одночастичной системы, а также для слабо возмущенного взаимодействующего однородного электронного газа:

$$v(\mathbf{r}) = v_0 + \lambda v_1(\mathbf{r}) \quad (\lambda \ll 1), \quad (3.4)$$

$$n(\mathbf{r}) = n_0 + \lambda n_1(\mathbf{r}) + \dots, \quad (3.5)$$

для которого можно явно выразить  $v_1(\mathbf{r})$  через  $n_1(\mathbf{r})$ , используя восприимчивость однородного электронного газа, зависящую от волнового числа. Это обстоятельство навело меня на мысль, что *для любой электронной системы (со взаимодействием или без него) плотность  $n(\mathbf{r})$  основного состояния однозначно определяет эту систему*. Данная гипотеза стала отправной точкой современной ТФП.

## 4. Теория функционала плотности в формулировке Хоэнберга–Кона

### 4.1. Плотность $n(\mathbf{r})$ как основная переменная

**Основная лемма ХК.** Плотность  $n(\mathbf{r})$  основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале  $v(\mathbf{r})$  однозначно определяет этот потенциал [1].

Замечания:

1. Термин "однозначно" здесь означает "с точностью до не представляющей интереса аддитивной постоянной".

2. В случае вырожденного основного состояния лемма относится к плотности  $n(\mathbf{r})$  *любого* основного состояния.

3. Лемма является математически строгой.

Доказательство очень простое. Приведем его для невырожденного основного состояния.

Пусть  $n(\mathbf{r})$  — плотность невырожденного основного состояния системы  $N$  электронов в потенциале  $v_1(\mathbf{r})$ , отвечающая основному состоянию  $\Psi_1$  и энергии  $E_1$ . Тогда

$$E_1 = (\Psi_1, H_1 \Psi_1) = \int v_1(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + (\Psi_1, (T + U) \Psi_1), \quad (4.1)$$

где  $H_1$  — полный гамильтониан, соответствующий  $v_1$ , а  $T$  и  $U$  — операторы кинетической энергии и энергии взаимодействия. Теперь допустим, что существует второй потенциал  $v_2(\mathbf{r})$ , который *не равен*  $v_1(\mathbf{r}) + \text{const}$ , и ему

отвечает основное состояние  $\Psi_2 \neq \exp(i\theta)\Psi_1$ , приводящее к той же самой плотности  $n(\mathbf{r})$ . Тогда

$$E_2 = \int v_2(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + (\Psi_2, (T + U)\Psi_2). \quad (4.2)$$

Поскольку состояние  $\Psi_1$  предполагается невырожденным, принцип минимума Рэлея–Ритца для  $\Psi_1$  приводит к неравенству

$$\begin{aligned} E_1 < (\Psi_2, H\Psi_2) &= \int v_1(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + (\Psi_2, (T + U)\Psi_2) = \\ &= E_2 + \int [v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})]n(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Аналогично

$$E_2 \leq (\Psi_1, H\Psi_1) = E_1 + \int [v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r})]n(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}, \quad (4.4)$$

где использован знак  $\leq$ , поскольку невырожденность  $\Psi_2$  не предполагается. Сложение неравенств (4.3) и (4.4) приводит к противоречию:

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2. \quad (4.5)$$

Следовательно, согласно доказательству от противного (*reductio ad absurdum*), предположение о существовании второго потенциала  $v_2(\mathbf{r})$ , который не равен  $v_1(\mathbf{r}) + \text{const}$ , но дает ту же самую плотность  $n(\mathbf{r})$ , не может быть верным. Таким образом, для невырожденного основного состояния лемма доказана.

Поскольку плотность  $n(\mathbf{r})$  определяет как число частиц  $N$ , так и потенциал  $v(\mathbf{r})$  (с точностью до несущественной аддитивной постоянной), она дает полный гамильтониан  $H$  и оператор числа частиц  $N$  для электронной системы. Следовательно,  $n(\mathbf{r})$  неявно определяет все свойства, получаемые из  $H$  путем решения зависящего или не зависящего от времени уравнения Шрёдингера (даже при наличии дополнительных возмущений типа электромагнитных полей), например, многочастичные собственные состояния  $\Psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ ,  $\Psi^{(1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ , двухчастичную функцию Грина  $G(\mathbf{r}_1, t_1; \mathbf{r}_2, t_2)$ , частотно-зависящую электрическую поляризуемость  $\alpha(\omega)$  и т.д. Напомню еще раз, что вся эта информация неявно содержится в  $n(\mathbf{r})$  — электронной плотности основного состояния.

Замечания:

1. Требование невырожденности легко снимается [12].  
2. Лемма, естественно, остается справедливой в особом случае невзаимодействующих электронов.

3. Наконец, мы приходим к следующему вопросу: может ли *любая* положительная функция  $n(\mathbf{r})$  с регулярным поведением, интеграл от которой равен целому положительному числу  $N$ , представлять собой плотность основного состояния, соответствующую *какому-нибудь* потенциалу  $v(\mathbf{r})$ ? Такая плотность называется  $v$ -представимой ( $v$ -representable, VR). С одной стороны (положительной), разлагая по степеням  $\lambda$ , легко убедиться, что любая почти однородная реальная плотность вида  $n(\mathbf{r}) = n_0 + \lambda \sum n(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})$  является  $v$ -представимой или что для отдельной частицы любая нормированная плотность  $n(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$  также  $v$ -представима. С другой стороны, Леви [13] и Либ [14] показали на примере некоторой гипотетической системы с вырожденным основным состоянием, что могут существовать плотности с регулярным поведением, которые *не*

являются  $v$ -представимыми. Изучение топологии областей  $v$ -представимости в абстрактном пространстве всех  $n(\mathbf{r})$  в настоящее время продолжается. Но пока нам представляется, что нерешенность этой проблемы не является препятствием для практических применений ТФП.

#### 4.2. Вариационный принцип Хозенберга–Кона

Самая важная характеристика электронного основного состояния — это его энергия  $E$ . С помощью методов волновых функций  $E$  можно найти или непосредственно путем приближенного решения уравнения Шрёдингера  $H\Psi = E\Psi$ , или из принципа минимума Рэлея–Ритца:

$$E = \min_{\tilde{\Psi}} (\tilde{\Psi}, H\tilde{\Psi}), \quad (4.6)$$

где  $\tilde{\Psi}$  — нормированная пробная функция для данного числа электронов  $N$ .

Формулировка принципа минимума не через пробные функции  $\Psi$ , а через пробные плотности  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  впервые была дана в [1]. Здесь мы изложим более лаконичный вывод Леви [13] и Либа [14], называемый *методом условного поиска*.

Всякая пробная функция  $\tilde{\Psi}$  соответствует пробной плотности  $\tilde{n}(\mathbf{r})$ , полученной путем интегрирования  $\tilde{\Psi}^* \tilde{\Psi}$  по всем переменным, кроме первой, и умножения результата на  $N$ . Минимизацию (4.6) можно выполнить в два этапа. Сначала зададим пробную плотность  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  и обозначим через  $\tilde{\Psi}_{\tilde{n}}^{\alpha}$  класс пробных функций для данной плотности  $\tilde{n}$ . При фиксированной  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  определим условный минимум энергии как

$$E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] \equiv \min_{\alpha} (\tilde{\Psi}_{\tilde{n}}^{\alpha}, H\tilde{\Psi}_{\tilde{n}}^{\alpha}) = \int v(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + F[\tilde{n}(\mathbf{r})], \quad (4.7)$$

где

$$F[\tilde{n}(\mathbf{r})] \equiv \min_{\alpha} (\tilde{\Psi}_{\tilde{n}(\mathbf{r})}^{\alpha}, (T + U)\Psi_{\tilde{n}(\mathbf{r})}^{\alpha}). \quad (4.8)$$

Функционал  $F[\tilde{n}(\mathbf{r})]$  не требует точного знания потенциала  $v(\mathbf{r})$ . Он представляет собой универсальный функционал плотности  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  (неважно,  $v$ -представимой или нет). На втором этапе минимизируем (4.7) по всем  $\tilde{n}$ :

$$E = \min_{\tilde{n}(\mathbf{r})} E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] = \min_{\tilde{n}(\mathbf{r})} \left\{ \int v(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + F[\tilde{n}(\mathbf{r})] \right\}. \quad (4.9)$$

В случае невырожденного основного состояния минимум достигается тогда, когда  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  есть плотность основного состояния, а для вырожденного основного состояния — когда  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  есть одна из плотностей основного состояния (любая). Принцип минимума ХК (4.9) можно рассматривать как формальное приведение теории ТФ к точному виду.

Итак, труднопреодолимая проблема поиска минимума  $(\tilde{\Psi}, H\tilde{\Psi})$  по  $3N$ -мерным пробным функциям  $\tilde{\Psi}$  преобразована в кажущуюся тривиальной по своему виду задачу нахождения минимума  $E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})]$  по 3-мерным пробным функциям  $\tilde{n}(\mathbf{r})$ .

В действительности определение (4.8) для  $F[\tilde{n}(\mathbf{r})]$  приводит нас как раз обратно — к минимизации по  $3N$ -мерным пробным волновым функциям. Тем не менее достигнут значительный *формальный* прогресс: получены *строгие формулировки* (причем целиком на языке

распределения плотности  $\tilde{n}(\mathbf{r})$ ) для задачи о нахождении плотностей и энергий основного состояния, а также для хорошо определенного, хотя и неизвестного в явном виде, функционала плотности  $F[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ , который представляет собой сумму кинетической энергии и энергии взаимодействия ( $T + U$ ) и связан с плотностью  $\tilde{n}$  (см. формулу (4.8)).

Теперь нетрудно вывести заново теорию ТФ, используя следующие приближения:

$$T = \int n(\mathbf{r}) \frac{3}{10} k_F^2(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (4.10)$$

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (4.11)$$

где  $k_F(n)$  — фермиевский волновой вектор однородного электронного газа с плотностью  $n$ , а  $(3/10)k_F^2(n)$  — средняя кинетическая энергия на один электрон в таком газе. Выражение для  $U$  записано в классическом приближении. Различные поправки, выведенные ранее в теории ТФ для обмена, корреляции и градиентов плотности, также легко получить заново.

Оставшаяся погрешность обусловлена, главным образом, существенно неадекватным представлением кинетической энергии  $T$  в формуле (4.10) (или в ее варианте с градиентными поправками). Этот недостаток можно в значительной степени исправить с помощью так называемых самосогласованных уравнений Кона — Шэма, которые обсуждаются в разделе 4.3.

Другой интересный класс систем, для которых  $n(\mathbf{r}) = n_0 + n_1(\mathbf{r})$ , где  $n_1(\mathbf{r}) \ll n_0$ , также можно рассматривать, используя зависящую от  $n_0$  функцию отклика плотность — плотность  $K(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ .

### 4.3. Самосогласованные уравнения Кона — Шэма

Вскоре после того, как была опубликована теория ТФ, Хартри [8] предложил систему самосогласованных одночастичных уравнений для приближенного описания электронной структуры атомов. Эта концепция физически очень проста. Считается, что каждый электрон движется в некотором эффективном одночастичном потенциале

$$v_H(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (4.12)$$

где первое слагаемое представляет потенциал, обусловленный ядром с атомным номером  $Z$ , а второе — потенциал, связанный с усредненным распределением плотности  $n(\mathbf{r})$  (с учетом отрицательного заряда электрона). Таким образом, движение каждого электрона подчиняется одночастичному уравнению Шрёдингера

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) \right\} \varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\mathbf{r}), \quad (4.13)$$

где через  $j$  обозначены как пространственные, так и спиновые квантовые числа. Средняя плотность записывается как

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (4.14)$$

Здесь (в основном состоянии) сумма берется по  $N$  нижним собственным значениям, чтобы удовлетворить

принципу запрета Паули. Уравнения (4.12)–(4.14) называются самосогласованными уравнениями Хартри. Их решение начинается с выбора первого приближения для  $n(\mathbf{r})$  (например, теории ТФ), затем строится  $v_H(\mathbf{r})$ , решается уравнение (4.13) для  $\varphi_j$  и по формуле (4.14) вычисляется новая плотность  $n(\mathbf{r})$ , которая должна быть равна исходной  $n(\mathbf{r})$ . Если они не равны, вся процедура повторяется сначала, и так до тех пор, пока они не сравняются.

В 1964 году, зимой я вернулся из Франции в Сан-Диего, где и нашел себе нового постдока — Лу Шэма. Я знал, что уравнения Хартри описывают атомные основные состояния гораздо лучше, чем теория ТФ. Разница между ними заключалась в различном описании кинетической энергии  $T$  (см. формулы (4.10) и (4.13)). Я поставил перед собой и Лу Шэмом задачу получить уравнения Хартри из вариационного принципа ХК для энергии (формулы (4.9), (4.7) и (4.8)), который, как я знал, формально является *точным* и потому должен содержать в себе уравнения Хартри *вместе* с уточнениями и исправлениями этих уравнений. Фактически, это означало бы формулировку типа Хартри, которая, как и принцип минимума ХК, была бы формально точной.

Дифференциальное уравнение Хартри (4.13) *выглядит* как уравнение Шрёдингера для *невозмущающихся* электронов, движущихся во внешнем потенциале  $v_{\text{eff}}$ . Удастся ли найти что-нибудь полезное в формулировке ТФП для невозмущающихся электронов, движущихся в заданном внешнем потенциале  $v(\mathbf{r})$ ? Для такой системы вариационный принцип ХК принимает вид

$$E_{v(\mathbf{r})}[\tilde{n}] \equiv \int v(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})] \geq E, \quad (4.15)$$

где (в предположении, что  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  для невозмущающихся электронов  $v$ -представима)  $T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})]$  *тождественно равна кинетической энергии основного состояния невозмущающихся электронов с распределением плотности  $\tilde{n}(\mathbf{r})$ .*

Запишем уравнение Эйлера–Лагранжа, учитывая, что выражение (4.15) стационарно по отношению к таким вариациям  $\tilde{n}(\mathbf{r})$ , при которых сохраняется полное число электронов:

$$\delta E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] \equiv \int \delta \tilde{n}(\mathbf{r}) \left\{ v(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})] \Big|_{\tilde{n}=n} - \varepsilon \right\} d\mathbf{r} = 0, \quad (4.16)$$

где  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  — точная плотность основного состояния для  $v(\mathbf{r})$ . Здесь  $\varepsilon$  — множитель Лагранжа, обеспечивающий сохранение числа частиц. В этом решаемом случае без взаимодействия мы знаем, что можно найти энергию и плотность основного состояния, вычислив собственные функции  $\varphi_j(\mathbf{r})$  и собственные значения  $\varepsilon_j$  следующих одночастичных уравнений без взаимодействия:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) - \varepsilon_j \right) \varphi_j(\mathbf{r}) = 0. \quad (4.17)$$

В результате получаем

$$E = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j; \quad n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (4.18)$$



Здесь  $j$  нумерует как пространственные квантовые числа, так и спиновые индексы  $\pm 1$ .

Возвращаясь к проблеме *взаимодействующих* электронов, которые ранее рассматривались нами приближенно с помощью уравнений типа одночастичных уравнений Хартри, мы теперь специально запишем функционал  $F[\tilde{n}(\mathbf{r})]$  (4.8) в виде

$$F[\tilde{n}(\mathbf{r})] \equiv T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})], \quad (4.19)$$

где  $T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})]$  — функционал кинетической энергии *невзаимодействующих* электронов (4.15). Последнее слагаемое  $E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})]$  — это так называемый функционал обменно-корреляционной энергии, и формула (4.19) является для него *определением*. Тогда вариационный принцип ХК для *взаимодействующих* электронов принимает вид

$$E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] \equiv \int v(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})] \geq E. \quad (4.20)$$

Соответствующее уравнение Эйлера–Лагранжа для заданного полного числа электронов имеет вид

$$\delta E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] = \int \delta\tilde{n}(\mathbf{r}) \left\{ v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta\tilde{n}(\mathbf{r})} T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})] \Big|_{\tilde{n}(\mathbf{r})=n(\mathbf{r})} - \varepsilon \right\} d\mathbf{r} = 0, \quad (4.21)$$

где

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \equiv v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (4.22)$$

и

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta}{\delta\tilde{n}(\mathbf{r})} E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})] \Big|_{\tilde{n}(\mathbf{r})=n(\mathbf{r})}. \quad (4.23)$$

Теперь уравнение (4.21) *по виду* идентично уравнению (4.16) для *невзаимодействующих* частиц, движущихся в некотором эффективном внешнем потенциале  $v_{\text{eff}}$  вместо  $v(\mathbf{r})$ , и, таким образом, получаем, что минимизирующая плотность  $n(\mathbf{r})$  определяется путем решения одночастичного уравнения

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_j \right) \varphi_j(\mathbf{r}) = 0, \quad (4.24)$$

с учетом соотношений

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2, \quad (4.25)$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (4.26)$$

где  $v_{xc}(\mathbf{r})$  — *локальный* обменно-корреляционный потенциал, функционально зависящий от полного распределе-

ния плотности  $\tilde{n}(\mathbf{r})$ , согласно формуле (4.23). Сейчас эти самосогласованные уравнения называют уравнениями Кона–Шэма.

*Энергия* основного состояния определяется как

$$E = \sum_j \varepsilon_j + E_{xc}[n(\mathbf{r})] - \int v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (4.27)$$

Если вообще пренебречь энергией  $E_{xc}$  и потенциалом  $v_{xc}$ , то уравнения КШ (4.24)–(4.27) сводятся к самосогласованным уравнениям Хартри.

Теорию КШ формально можно рассматривать как приведение теории Хартри к точному виду. Если  $E_{xc}$  и  $v_{xc}$  известны *точно*, то все многочастичные эффекты в принципе учтены. Понятно, что это обстоятельство привлекает основное внимание к функционалу  $E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ . Практическая пригодность ТФП для расчета систем в основном состоянии целиком и полностью определяется тем, можно ли найти такие приближения для функционала  $E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ , которые достаточно просты и в то же время достаточно точны. В следующем разделе 5 кратко описана эволюция этих приближений и их современное состояние.

Замечания:

1. Точный эффективный одночастичный потенциал  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  теории КШ (4.26) можно рассматривать как такой уникальный фиктивный внешний потенциал, который в случае *невзаимодействующих* частиц дает такую же электронную плотность  $n(\mathbf{r})$ , как и плотность *взаимодействующих* электронов в реальном внешнем потенциале  $v(\mathbf{r})$ . Таким образом, если истинная плотность  $n(\mathbf{r})$  известна из независимого источника (например, из эксперимента или, в случае малых систем, из точных вычислений многочастичными методами с использованием волновых функций), то  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , а следовательно, и  $v_{xc}(\mathbf{r})$  могут быть определены непосредственно из плотности  $n(\mathbf{r})$  [15].

2. Благодаря тесной связи с точной физической плотностью  $n(\mathbf{r})$ , одночастичные волновые функции КШ  $\varphi_j(\mathbf{r})$  можно считать "оптимальными по плотности", тогда как волновые функции Хартри–Фока  $\varphi_j^{\text{HF}}(\mathbf{r})$ , разумеется, являются "оптимальными по полной энергии", в том смысле, что нормированный детерминант ХФ дает самую низшую энергию основного состояния, какую можно получить с одним детерминантом. С тех пор как появилась ТФП, термин "обменная энергия" часто используется для обменной энергии, вычисленной с использованием точных волновых функций КШ  $\varphi_j(\mathbf{r})$ , а не волновых функций ХФ  $\varphi_j^{\text{HF}}(\mathbf{r})$ . (Для однородного электронного газа оба определения совпадают; различия обычно очень малы.)

3. Строго говоря, ни точные волновые функции КШ  $\varphi_j$ , ни энергии  $\varepsilon_j$  не имеют какого-либо реального физического смысла, за исключением того, что а) существует связь (4.25) между  $\varphi_j$  и истинной физической плотностью  $n(\mathbf{r})$  и б) энергия самого верхнего заполненного собственного значения  $\varepsilon_j$ , отсчитанная от вакуумного нуля, совпадает с энергией ионизации [16].

В заключение этого раздела отметим, что в большинстве практических приложений ТФП используются уравнения КШ, а не формулировка ХК, которая обычно менее удобна в применении.

## 5. Приближения для функционала $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ . От математики к физике

До сих пор мы излагали ТФП как некий *математический формализм*, предназначенный для описания электронной структуры на языке электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ . Его возникновение было вызвано физическими соображениями, однако для того, чтобы можно было применить его к конкретным случаям, необходимо иметь эффективные приближения для  $F[n(\mathbf{r})]$  в формулировке ХК, или для  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  в формулировке КШ. Эти приближения отражают физику электронной структуры и формулируются вне рамок ТФП. В настоящей лекции я ограничусь только приближениями для наиболее широко используемого функционала  $E_{xc}$ .

Наиболее важные приближения для  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  имеют квазилокальный вид. В разделе 5.2 будет показано, что  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  можно записать как

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int e_{xc}(\mathbf{r}, [n(\tilde{\mathbf{r}})])n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (5.1)$$

где  $e_{xc}(\mathbf{r}, [n(\tilde{\mathbf{r}})])$  — обменно-корреляционная энергия на одну частицу в точке  $\mathbf{r}$ , представляющая собой функционал от распределения плотности  $n(\tilde{\mathbf{r}})$ . Он зависит, главным образом, от плотности  $n(\tilde{\mathbf{r}})$  в точке  $\tilde{\mathbf{r}}$ , близкой к  $\mathbf{r}$ ; здесь "близость" означает микроскопическое расстояние, такое как локальная фермиевская длина волны  $\lambda_F(\mathbf{r}) \equiv [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{-1/3}$  или длина экранирования ТФ, которая обычно имеет примерно такую же величину. Формула (5.1), представляющая полный функционал  $E_{xc}$  как интеграл по всему пространству от соответствующего подинтегрального выражения, по своему виду подобна формуле для кинетической энергии в теории Томаса–Ферми (4.10). Все компоненты энергии КШ можно выразить через одно- и двухчастичные матрицы плотности взаимодействующей и не взаимодействующей системы  $n_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1)$ ,  $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$  и  $n_1^0(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}'_1)$ ,  $n_2^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ , которые отвечают одной и той же физической плотности  $n(\mathbf{r})$  и однозначно определяются ею. При вычислении этих компонентов энергии КШ используются функции Грина, в основном, с аргументами  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1)$  и  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ , микроскопически близкими друг к другу; более того, для данного  $\mathbf{r}_1$  эти функции Грина зависят только от вида  $n(\tilde{\mathbf{r}})$  в точке  $\tilde{\mathbf{r}}$ , близкой к  $\mathbf{r}_1$  — в соответствии с упомянутым выше свойством "близорукости" [10]. Отсюда непосредственно следует формула (5.1) для  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ , где  $e_{xc}$  — "близорукий" функционал от  $n(\tilde{\mathbf{r}})$ .

Далее мы кратко обсудим некоторые пути реализации этого квазилокального подхода.

### 5.1. Приближение локальной плотности (LDA)

Простейшее и в то же время в высшей степени полезное приближение для  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  — это так называемое приближение локальной плотности (local density approximation):

$$E_{xc}^{LDA} \equiv \int e_{xc}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (5.2)$$

где  $e_{xc}(n)$  — обменно-корреляционная энергия *однородного* электронного газа с плотностью  $n$  [2]. Выражение для обменного вклада элементарно, в атомных единицах

оно записывается следующим образом:

$$e_x(n) \equiv -\frac{0,458}{r_s}, \quad (5.3)$$

где  $r_s$  — радиус сферы, приходящейся на один электрон, определяется как  $(4\pi/3)r_s^3 = n^{-1}$ . Впервые оценка корреляционного вклада была сделана Е.П. Вигнером [17]:

$$e_c(n) = -\frac{0,44}{r_s + 7,8}, \quad (5.4)$$

а позднее — Д.М. Сиперли [18], который с помощью метода Монте-Карло вычислил его с высокой точностью (около  $(\pm 1\%)$ ).

Замечания:

1. *A priori* ожидалось, что приближение LDA (очевидно, точное для однородного электронного газа) окажется полезным только в случае плотностей, медленно меняющихся на масштабах порядка локальной фермиевской длины волны  $\lambda_F$  и длины волны ТФ  $\lambda_{TF}$ . В атомных системах это условие редко выполняется и очень часто серьезно нарушается. Выяснилось, однако, что LDA дает в высшей степени полезные результаты для большинства приложений. Этому нашлось рациональное объяснение (по крайней мере, частичное), когда было замечено, что LDA удовлетворяет правилу сумм, выражающему нормировку обменно-корреляционной (ОК) дырки. Другими словами, при условии, что данный электрон находится в точке  $\mathbf{r}$ , плотность  $n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  других электронов уменьшается вблизи  $\mathbf{r}$  по сравнению со средней плотностью  $n(\mathbf{r}')$ ; разность представляет собой распределение плотности обменно-корреляционной дырки  $n_h(\mathbf{r}'; \mathbf{r})$ , интеграл от которого равен 1.

2. Решение уравнений КШ в приближении локальной плотности лишь немногим более трудоемко, чем решение уравнений Хартри, и гораздо проще, чем решение уравнений ХФ. При этом типичная точность расчета обменной энергии КШ — порядка  $O(10\%)$ , в то же время обычно меньшая по величине корреляционная энергия существенно завышается, как правило, примерно в 2 раза. В большинстве случаев обе ошибки частично сокращаются.

3. Из практики расчетов известно, что LDA дает энергии ионизации атомов, энергии диссоциации молекул и энергии связи твердых тел с неплохой точностью, обычно 10–20%. Несмотря на это, длины связей и, следовательно, геометрическое строение молекул и твердых тел получаются в LDA, как правило, с поразжающей воображение точностью  $\sim 1\%$ .

4. Приближение локальной плотности, как и приближение локальной спиновой плотности LSDA (local spin density approximation — обобщение LDA для систем с неспаренными спинами), может оказаться непригодным в некоторых случаях, например, для систем с тяжелыми фермионами, когда эффекты электрон-электронного взаимодействия столь сильны, что эти системы теряют всякое сходство с не взаимодействующим электронным газом.

### 5.2. За пределами приближения локальной плотности

Приближение локальной плотности — "предок" почти всех приближений, которые в настоящее время используются в ТФП. Для описания более точных приближений

нам понадобится концепция *усредненного распределения ОК дырки* вблизи данной точки  $\mathbf{r}$ . Распределение *физической ОК дырки* дается выражением

$$n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - n(\mathbf{r}'), \quad (5.5)$$

где  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  — распределение плотности в точке  $\mathbf{r}'$  при условии, что в точке  $\mathbf{r}$  находится один электрон. Оно описывает "дыру", или "яму", вырытую в средней плотности  $n(\mathbf{r}')$  электроном, находящимся в точке  $\mathbf{r}$ . Эта дырка нормирована следующим образом:

$$\int n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = -1, \quad (5.6)$$

что отвечает полному "экранированию" электрона в точке  $\mathbf{r}$ , и обычно локализована, благодаря двойному эффекту принципа Паули и электрон-электронного взаимодействия. Как и все остальное, распределение ОК дырки, разумеется, является функционалом от плотности  $n(\tilde{\mathbf{r}})$ . Чтобы дать определение *усредненного распределения ОК дырки*, построим с помощью двух подстановок фиктивный, зависящий от  $\lambda$  гамильтониан многочастичной системы  $H_\lambda$  ( $0 \leq \lambda \leq 1$ ), отличающийся от физического гамильтониана  $H_{\lambda=1}$ :

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \rightarrow \frac{\lambda e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (5.7)$$

$$v(\mathbf{r}) \rightarrow v_\lambda(\mathbf{r}). \quad (5.8)$$

Здесь фиктивный потенциал  $v_\lambda(\mathbf{r})$  выбран так, чтобы для любого  $\lambda$  из интервала  $(0, 1)$  соответствующая плотность равнялась физической плотности  $n(\mathbf{r})$ :

$$n_\lambda(\mathbf{r}) \equiv n_{\lambda=1}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}). \quad (5.9)$$

Данная процедура (5.7), (5.8) представляет собой интерполяцию между системой КШ ( $\lambda = 0$ ) и физической системой ( $\lambda = 1$ ). Тогда средняя плотность  $\bar{n}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  ОК дырки определяется как

$$\bar{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int_0^1 d\lambda n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda). \quad (5.10)$$

Важность этой величины можно понять из точного соотношения, которое было доказано независимо в трех знаменательных публикациях [19]:

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})\bar{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (5.11)$$

В работе [20] получено эквивалентное выражение

$$E_{xc} = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \bar{R}_{xc}^{-1}(\mathbf{r}, [n(\tilde{\mathbf{r}})]), \quad (5.12)$$

где

$$\bar{R}_{xc}^{-1}(\mathbf{r}, [n(\tilde{\mathbf{r}})]) \equiv \int d\mathbf{r}' \frac{-\bar{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', [n(\tilde{\mathbf{r}})])}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.13)$$

представляет собой момент степени  $-1$  от  $\bar{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , т.е. обратный радиус усредненной по  $\lambda$  ОК дырки, взятый со знаком минус. Сравнение формул (5.12) и (5.1) дает

физически прозрачное, формально точное соотношение:

$$e_{xc}(\mathbf{r}, [n(\tilde{\mathbf{r}})]) = -\frac{1}{2} R_{xc}^{-1}(\mathbf{r}, [n(\tilde{\mathbf{r}})]). \quad (5.14)$$

**Градиентное разложение и обобщенное градиентное приближение.** Поскольку  $R_{xc}^{-1}(\mathbf{r})$  есть функционал от  $n(\tilde{\mathbf{r}})$  и, как следует ожидать, является (по преимуществу) "близороким", мы можем формально разложить  $n(\tilde{\mathbf{r}})$  вблизи точки  $\mathbf{r}$ , которую примем за начало координат:

$$n(\tilde{\mathbf{r}}) = n + \sum n_i \tilde{\mathbf{r}}_i + \frac{1}{2} \sum n_{ij} \tilde{\mathbf{r}}_i \tilde{\mathbf{r}}_j + \dots, \quad (5.15)$$

где  $n \equiv n(0)$ ,  $n_i \equiv \nabla_i n(\mathbf{r})|_{r=0}$  и т.д., и затем рассмотреть  $R_{xc}(\mathbf{r})$  как функцию коэффициентов  $n, n_i, n_{ij}, \dots$ . Упорядочивая по степеням дифференциальных операторов и учитывая, что  $R_{xc}^{-1}(\mathbf{r})$  — скаляр, получаем

$$R_{xc}^{-1}(\mathbf{r}) = F_0(n(\mathbf{r})) + F_{21}(n(\mathbf{r}))\nabla^2 n(\mathbf{r}) + F_{22}(n(\mathbf{r})) \times \sum (\nabla_i n(\mathbf{r}))(\nabla_i n(\mathbf{r})) + \dots \quad (5.16)$$

Подстановка этого выражения в формулу (5.12) для  $E_{xc}$  дает (после интегрирования по частям) градиентное разложение

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + \int G_2(n)(\nabla n)^2 d\mathbf{r} + \int [G_4(n)(\nabla^2 n)^2 + \dots] d\mathbf{r} + \dots, \quad (5.17)$$

где  $G_2(n)$  представляет собой универсальный функционал от  $n$  [2]. Попытки применения этого разложения к реальным системам в большинстве случаев оказались неутешительными: оно часто ухудшало результаты, полученные в LDA.

Однако ряд (5.17) можно формально просуммировать еще раз, что приводит к следующим выражениям:

$$E_{xc}^{(0)} = \int \varepsilon[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{LDA}), \quad (5.18)$$

$$E_{xc}^{(1)} = \int f^{(1)}[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|]n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{GGA}), \quad (5.19)$$

$$E_{xc}^{(2)} = \int f^{(2)}[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|, \nabla^2 n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (5.20)$$

Чтобы найти  $E_{xc}^{(0)}$  в LDA, необходимо независимо вычислить функцию одной переменной  $x \equiv n$ ; для  $E_{xc}^{(1)}$ , называемого обобщенным градиентным приближением (generalized gradient approximation, GGA), нужна независимая вычисленная функция двух переменных:  $x \equiv n$  и  $y \equiv |\nabla n|$  и т.д.

В результате большой углубленной работы был достигнут значительный прогресс — получены удачные выражения для GGA в виде (5.19). При их построении использовались правила сумм, общие свойства скейлинга, асимптотическое поведение "хвостов" эффективных потенциалов и плотностей отдельных атомов и совокупностей атомов. Кроме того, А. Беке в своей работе по GGA ввел некие подгоночные параметры, которые он определял, оптимизируя точность расчета энергий атомизации для ряда хорошо изученных молекул, включенных в стандартные наборы экспериментальных данных. По этой теме недавно появился обзор

[21]. Здесь следует упомянуть некоторых авторов из числа тех, которые внесли основной вклад в эти исследования: A.D. Becke, D.C. Langreth, M. Levy, R.G. Parr, J.P. Perdew, C. Lee, W. Yang.

Другой подход, также предложенный А. Беке, представляет собой удачный *гибридный* метод:

$$E_{xc}^{hyb} = \alpha E_{xc}^{KS} + (1 - \alpha) E_{xc}^{GGA}, \quad (5.21)$$

где  $E_x^{KS}$  — обменная энергия, вычисленная на точных волновых функциях КШ,  $E_{xc}^{GGA}$  — подходящий функционал GGA и  $\alpha$  — подгоночный параметр [22]. Линейную интерполяцию такого *вида* можно рационально обосновать, используя интегрирование по  $\lambda$  как в (5.10), причем нижний предел интегрирования отвечает чистому обмену.

Использование различных форм GGA и гибридных приближений вместо LDA приводит к уменьшению ошибок (как правило, в 3–5 раз) при расчете энергий атомизации для ряда хорошо изученных малых молекул, состоящих из легких атомов. Остающиеся после этого ошибки обычно составляют  $\pm(2-3)$  кГ моль<sup>-1</sup> на атом, что лишь в два раза больше, чем при использовании лучших современных многочастичных методов. Достигнутое таким путем повышение точности, простота вычислений, а также вышеупомянутая возможность описания систем, содержащих очень много атомов, — все это за относительно небольшой промежуток времени (начиная примерно с 1990 г.) сделало ТФП важной составной частью квантовой химии.

О других усовершенствованиях LDA, включая приближение взвешенной плотности (weighted density approximation, WDA) и поправки на самодействие (self-interaction corrections, SIC), читатель может узнать из литературы (см., например, [21]).

В заключение этого раздела отмечу, что описание обменно-корреляционных эффектов в приближении LDA и во всех его перечисленных усовершенствованиях абсолютно непригодно для тех систем и подсистем, где использование в качестве начального приближения электронного газа с медленно меняющейся плотностью  $n(\mathbf{r})$  принципиально некорректно. Примерами таких систем являются: а) электронный вигнеровский кристалл; б) ван-дер-ваальсовы (т.е. поляризационные) энергии взаимодействия перекрывающихся подсистем; в) "хвосты" электронных плотностей, стремящиеся к нулю в вакууме вблизи поверхностей электронных систем, имеющих границы. Это, однако, не исключает того, что ТФП в комбинации с *другими* приближениями, подходящими к конкретным случаям, способна с успехом решать такие задачи (см. раздел 7).

## 6. Обобщения и приложения теории функционала плотности

В то время как ТФП для невырожденных немагнитных систем продолжала развиваться на протяжении последних десятилетий, сама парадигма ТФП также существенно доопределялась и обобщалась в нескольких направлениях. Назначение данного раздела — самое краткое перечисление этих направлений развития. Более подробное описание читатель может найти в двух монографиях [23, 24], а также в недавно опубликованном сборнике лекций [21].

### 6.1. Обобщения

1. Спин-поляризованные системы — ТФП с учетом спина:  $v(\mathbf{r}), B_z(\mathbf{r}); n(\mathbf{r}), n_\uparrow(\mathbf{r}) - n_\downarrow(\mathbf{r})$ .

2. Системы с вырожденными основными состояниями:  $v(\mathbf{r}); n_v(\mathbf{r}), v = 1, \dots, M; E_0$ .

3. Многокомпонентные системы (электронно-дырочные капли, ядра):  $v_\alpha(\mathbf{r}); n_\alpha(\mathbf{r}); E_0$ .

4. Статистические ансамбли для  $M$  вырожденных основных состояний:  $v(\mathbf{r}); n(\mathbf{r}) (\equiv M^{-1}(\text{Tr } n_v(\mathbf{r}))); E_0$ .

5. Свободная энергия при конечных температурах  $T$ :  $v(\mathbf{r}); n(\mathbf{r}), \Omega$  (большой термодинамический потенциал).

6. Сверхпроводники с электронными механизмами спаривания:  $v(\mathbf{r}), \Delta(\mathbf{r})$  (параметр порядка);  $n_{\text{norm}}(\mathbf{r}), n_{\text{super}}(\mathbf{r}), E_0$ .

7. Квазиравновесные ансамбли для  $M$  возбужденных состояний:

$$v(\mathbf{r}), \quad \bar{n}(\mathbf{r}) \equiv M^{-1} \sum_1^M n_m(\mathbf{r}), \quad \bar{E} \equiv M^{-1} \sum_1^M E_m.$$

8. Релятивистские электроны.

9. Функционалы, зависящие от тока-плотности, в теории диамагнетизма:  $v(\mathbf{r}), \text{rot } \mathbf{A}(\mathbf{r}); n(\mathbf{r}), \text{rot } \mathbf{j}(\mathbf{r}); E_0$ .

10. Явления, зависящие от времени:  $v(\mathbf{r}, t); n(\mathbf{r}, t)$ ; возбужденные состояния  $v(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t); n(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)$ ;  $E_j - E_i = \omega$ .

11. Бозоны (взамен фермионов):  $v(\mathbf{r}); n(\mathbf{r}); E_0$ .

12. Комбинация ТФП с методом молекулярной динамики или Монте-Карло (особенно полезна для определения геометрических структур). (Метод Кара-Парринелло.)

13. Комбинация LDA с хаббардовским параметром  $U$ , описывающим отталкивание на одном узле (приближение "LDA +  $U$ ").

Этот неполный список приведен только для того, чтобы дать общее представление о многообразии контекстов, в которых была успешно использована основная концепция ТФП.

### 6.2. Количественные расчеты

В рамках этой лекции абсолютно невозможно сколь угодно полно описать многие тысячи приложений ТФП к физическим и химическим системам. Поэтому я приведу только один пример, выбранный достаточно произвольно — вычисление спиновой магнитной восприимчивости щелочных металлов (см. таблицу) [25].

Таблица. Спиновая восприимчивость щелочных металлов

Металл	$\chi/\chi_0$	
	Вариационная теория	Эксперимент
Li	2,66	2,57
Na	1,62	1,65
K	1,79	1,70
Rb	1,78	1,72
Cs	2,20	2,24

Из работы Vosko S H et al. [25];  $\chi_0$  — паулевская восприимчивость свободного электронного газа.

Это старый расчет, выполненный без каких-либо подгоночных параметров. В нем использовался только независимо вычисленный внешний псевдопотенциал  $v(\mathbf{r})$  и обменно-корреляционная энергия пространственно-однородного немагнитного электронного газа (уже

упоминавшееся приближение локальной спиновой плотности — LSDA). Только одно число в исходных данных отличалось для каждого конкретного металла, — его атомный номер  $Z$ . Обратите внимание, как точно теоретические результаты согласуются с довольно нерегулярной последовательностью экспериментальных данных. Отклонения отношения  $\chi/\chi_0$  от 1 обусловлены практически в равной степени эффектами неоднородного периодического потенциала и электрон-электронных взаимодействий.

Разумеется, электронные плотности щелочных металлов довольно однородны почти по всему пространству, что делает эти металлы подходящим тестовым примером для расчетов в приближении локальной спиновой плотности. Точность расчета для других классов систем может быть значительно ниже, за исключением уже упоминавшихся очень точных результатов для геометрического строения с типичной ошибкой  $\sim 1\%$  (которая меня до сих пор несколько удивляет).

Использование градиентных поправок и/или гибридных схем в многочисленных химических приложениях уменьшает погрешность расчета энергий, как правило, почти на порядок величины; в физических приложениях улучшения обычно менее разительны. Точность расчета геометрических параметров остается на уровне  $1\%$ .

## 7. Заключительные замечания

Сегодня теория функционала плотности широко используется как в физике, так и в химии. Для периодических твердых тел ее иногда называют "стандартной моделью". В химии ТФП дополняет традиционные методы многочастичных волновых функций, особенно для систем, содержащих очень много атомов,  $\gtrsim O(10)$ .

В случае систем, для которых ТФП в ее современном виде все еще работает довольно плохо (например, энергии дальнедействующих поляризационных взаимодействий, области стремящихся к нулю электронных плотностей, частично заполненные электронные оболочки, барьеры химических реакций), она часто дает ключ к тому, как следует модифицировать существующие представления об электронной структуре в *системе координат реального пространства*.

Заглядывая в будущее, я ожидаю, что теории на основе волновых функций и на основе электронной плотности, дополняя друг друга, не только позволят

получать более точные количественные результаты, но также внесут вклад в углубление наших физических/химических представлений об электронной структуре вещества.

Перевела с английского *М.В. Магницкая*  
Научный консультант перевода *Е.Г. Максимов*

## Список литературы

1. Kohn W, Hohenberg P *Phys. Rev.* **136** B864 (1964)
2. Kohn W, Sham L J *Phys. Rev.* **140** A1133 (1965)
3. Schrödinger E *Ann. Phys. (Leipzig)* **79** 361 (1926)
4. Thomas L H *Proc. Camb. Philos. Soc.* **23** 542 (1927)
5. Fermi E *Rend. Accad. Nazl. Lincei* **6** 602 (1927)
6. Heitler W, London F *Z. Phys.* **44** 455 (1927)
7. Mulliken R S *Phys. Rev.* **32** 186 (1928)
8. Hartree D R *Proc. Camb. Philos. Soc.* **24** 89 (1928); Fock V *Z. Phys.* **61** 126 (1930)
9. James H M, Coolidge A S *J. Chem. Phys.* **1** 825 (1933)
10. Kohn W *Phys. Rev. Lett.* **76** 3168 (1996)
11. Van Vleck J H *Phys. Rev.* **49** 232 (1936)
12. Kohn W, in *Highlights of Condensed-matter Theory* (Proc. of the Intern. School of Physics "Enrico Fermi", Course 89, Eds F Bassani, F Fumi, M P Tosi) (Amsterdam: North-Holland, 1985) p. 4
13. Levy M *Phys. Rev. A* **26** 1200 (1982)
14. Lieb E, in *Physics as Natural Philosophy. Essays in Honor of Laszlo Tisza on his 75th Birthday* (Eds A Shimony, H Feshbach) (Cambridge, Mass.: MIT Press, 1982) p. 111
15. Wang Y, Parr R G *Phys. Rev. A* **47** R1591 (1993)
16. Almladh C-O, von Barth U *Phys. Rev. B* **31** 3231 (1985)
17. Wigner E P *Trans. Faraday Soc.* **34** 678 (1938)
18. Ceperley D M *Phys. Rev. B* **18** 3126 (1978); Ceperley D M, Alder B J *Phys. Rev. Lett.* **45** 566 (1980)
19. Harris J, Jones R O J. *Phys. F* **4** 1170 (1974); Langreth D C, Perdew J P *Solid State Commun.* **17** 1425 (1975); Gunnarsson O, Lundqvist B I *Phys. Rev. B* **13** 4274 (1976)
20. Kohn W, Mattsson A E *Phys. Rev. Lett.* **81** 3487 (1998)
21. Perdew J P, Kurth S, in *Density Functionals: Theory and Applications* (Lecture Notes in Physics, Vol. 500, Ed. D Joubert) (Berlin: Springer, 1998) p. 8
22. Becke A D *J. Chem. Phys.* **104** 1040 (1996)
23. Parr R G, Yang W *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (New York: Oxford Univ. Press, 1989)
24. Dreizler R M, Gross E K U *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-body Problem* (Berlin: Springer-Verlag, 1990)
25. Vosko S H, Perdew J P, MacDonald A H *Phys. Rev. Lett.* **35** 1725 (1975)
26. Nusterer E, Blöchl P E, Schwarz K *Angew. Chem.* **108** 187 (1996) [*Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* **35** 175 (1996)]
27. Blake N P, Mollnitz L, Kresse G, Metiu H J. *Chem. Phys.* **111** 3133 (1999)
28. Haas K C et al. *Science* **282** 265 (1998)