

САМОСОГЛАСОВАННОЕ ПОЛЕ. МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

§ 01 Многоэлектронные системы: постановка задачи

Допустим, мы хотим найти энергию основного состояния системы, включающей в себя много электронов - многоэлектронный атом, молекулу или кристалл. Гамильтониан, описывающий электронную подсистему, имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{j,l} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_l|}. \quad (1)$$

Последний член описывает взаимодействие электронов с ядрами системы, его можно обозначить U_{ext} . При необходимости туда может входить также внешнее поле.

Решение полного уравнения Шредингера нереально сложно, поэтому приходится использовать различные приближения, чтобы упростить задачу. Обычно так или иначе используется вариационный принцип - если у нас есть ВФ $|\psi\rangle$, зависящая от каких-то параметров, то функционал $J = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ должен быть минимален, т.е. его вариация по каждому из параметров должна быть равна нулю $\delta J = 0$. Результат зависит от того, насколько удачно мы выбрали пробную функцию, и числа свободных параметров, от которых она зависит.

Чтобы проиллюстрировать ситуацию, рассмотрим молекулу водорода. Согласно эксперименту, минимум ее энергии связи $E_s = -4.75$ эВ достигается при расстоянии между ядрами $R = 0.740$ Å. Для ВФ

$$|\psi\rangle = A \{ \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) \varphi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2) + \varphi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_2) \varphi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_1) \} \chi_0, \quad (2)$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ - ВФ основного состояния атома водорода, а χ_0 - синглетная спиновая функция, получаем $E_s = -3.14$ эВ и $R = 0.87$ Å. При помощи метода Хартри-Фока можно получить $E_s = -3.63$ эВ и $R = 0.74$ Å. Для получения хорошей точности в третьем знаке $E_s = -4.70$ эВ и $R = 0.740$ Å приходится варьировать ВФ с тринадцатью свободными параметрами.

Таким образом, сложность получения достаточно хорошего результата очень быстро растет с ростом числа электронов.

§ 02 Методы Хартри и Хартри-Фока

Методы Хартри и Хартри-Фока основаны на представлении многоэлектронной ВФ в виде комбинации одноэлектронных: $\psi_H = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_z(\mathbf{r}_z)$ - для метода Хартри, и учитывающая симметрию фермионов $\psi_{HF} = Z^{-1/2} \det |\varphi_i(\mathbf{r}_j)|$ - для метода Хартри-Фока. В частности, для двух электронов эта функция имеет вид $\psi_{HF} = \{ \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_2(\mathbf{r}_1) \varphi_1(\mathbf{r}_2) \} \chi_{0/1} / \sqrt{2}$ (χ_0 и χ_1 - соответствующие симметричная и антисимметричная, т.е. синглетная и триплетная спиновые функции). В обоих случаях задача сводится к поиску одноэлектронных функций $\varphi_i(\mathbf{r})$.

Представим гамильтониан системы в виде $\hat{H} = \sum_n \hat{H}_n + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} V_{nm}$, где

$$\hat{H}_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_n^2 - \sum_l \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{R}_l|} - \text{одноэлектронный гамильтониан, а } V_{nm} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m|} - \text{потенциал}$$

межэлектронного взаимодействия. Тогда функционал J для функций Хартри и Хартри-Фока имеет вид:

$$J_H = \sum_n \int \varphi_n^*(\mathbf{r}) \hat{H}_n \varphi_n(\mathbf{r}) d^3 r + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \int \varphi_n^*(\mathbf{r}_1) \varphi_m^*(\mathbf{r}_2) V_{nm}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \varphi_n(\mathbf{r}_1) \varphi_m(\mathbf{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (3a)$$

$$J_{HF} = J_H \pm \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \int \varphi_n^*(\mathbf{r}_2) \varphi_m^*(\mathbf{r}_1) V_{nm}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \varphi_n(\mathbf{r}_1) \varphi_m(\mathbf{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (3б)$$

Варьируя и тот, и другой по $\varphi_n^*(\mathbf{r})$, получаем:

$$\delta J_H = \sum_n \int \delta \varphi_n^*(\mathbf{r}_1) \left\{ \hat{H}_n + \sum_{m \neq n} \int |\varphi_m(\mathbf{r}_2)|^2 V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) d^3 r_2 - \varepsilon_n \right\} \varphi_n(\mathbf{r}_1) d^3 r_1 \quad (4a)$$

$$\delta J_{HF} = \delta J_H \pm \sum_n \int \delta \varphi_n^*(\mathbf{r}_1) \left\{ \int \varphi_m^*(\mathbf{r}_2) V_{nm}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \varphi_n(\mathbf{r}_2) d^3 r_2 \right\} \varphi_m(\mathbf{r}_1) d^3 r_1 \quad (4б)$$

Здесь ε_n - множители Лагранжа, обеспечивающие выполнение дополнительного условия

$\int |\varphi_n(\mathbf{r})| d^3 r \equiv 1$. Отсюда видно, что метод Хартри позволяет свести задачу о движении

системы многих электронов к УШ для одного электрона с дополнительным потенциалом

самосогласованного поля $W(\mathbf{r}) = \int V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \sum_m |\varphi_m(\mathbf{r}')|^2 d^3 r' = \int V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d^3 r'$, где

$n(\mathbf{r}) = \sum_m |\varphi_m(\mathbf{r})|^2$ имеет смысл электронной плотности в точке \mathbf{r} . Решая это уравнение,

можно получить набор одноэлектронных функций $\varphi_n(\mathbf{r})$, снова построить из них ВФ Хартри, и т.д. до тех пор, пока результат не сойдется.

Однако метод Хартри-Фока уже не позволяет свести задачу к решению УШ для одного электрона из-за последнего обменного члена в (4б), учитывающего симметрию фермионов. Вместо этого нужно решать сразу всю систему связанных одноэлектронных УШ, что намного сложнее.

§ 03 Метод Томаса-Ферми

Возможность записать самосогласованное поле в методе Хартри через плотность электронов наводит на мысль записать весь интересующий нас функционал через электронную плотность:

$$J(n) = T\{n\} + \int U_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3 r + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' + E_{xc}\{n\} \quad (5)$$

Первый член соответствует кинетической энергии электронов, второй - их взаимодействию с внешним полем, третий - взаимодействию электронов друг с другом (как в методе Хартри), а последний член, соответствующий обменному члену в методе Хартри-Фока, обычно

называют обменно-корреляционной энергией. Простейший вариант использования функционала электронной плотности (5) - это метод Томаса-Ферми: в нем используется кинетическая энергия свободного ферми-газа, а обменно-корреляционной энергией пренебрегают. Тогда функционал можно переписать в виде:

$$J_F = \int \left(\frac{p_F^2}{2m} - e\phi(\mathbf{r}) \right) n(\mathbf{r}) d^3r, \quad (6)$$

где $\phi(\mathbf{r})$ - потенциал поля, в котором находится электрон: $e\phi(\mathbf{r}) = -V_{ext} - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}') d^3r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$.

Варьируя (6) по электронной плотности, получаем замкнутую систему уравнений Томаса-Ферми:

$$p_F^2/2m - e\phi(\mathbf{r}) = const; p_F = \hbar(3\pi n(\mathbf{r}))^{1/3}; \nabla^2\phi(\mathbf{r}) = 4\pi en(\mathbf{r}), \quad (7)$$

которую нужно дополнить граничными условиями - на бесконечности и в точках, в которых находятся ядра (константа - снова неопределенный множитель Лагранжа, обеспечивающий условие постоянства числа электронов $\int n(\mathbf{r}) d^3r = N$).

§ 04 Теорема Кона-Хоенберга

Хотя переход от ВФ к плотности $n(\mathbf{r})$ выглядит приближением, можно показать, что электронная плотность основного состояния системы на самом деле содержит всю необходимую информацию об этой системе. Согласно **теореме Кона-Хоенберга**, электронная плотность $n(\mathbf{r})$ основного состояния системы электронов во внешнем потенциале $U_{ext}(\mathbf{r})$ однозначно определяет этот потенциал. Другими словами, некая функция $n(\mathbf{r})$ не может описывать основное состояние электронов в двух разных потенциалах $U_1(\mathbf{r})$ и $U_2(\mathbf{r})$.

Действительно, пусть у нас есть электронная система в потенциале $U_1(\mathbf{r})$, а ее основное невырожденное состояние описывается ВФ $\psi_1(\mathbf{r})$. Тогда

$$E_1 \equiv \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle = \int U_1(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + \langle \psi_1 | (\hat{T} + \hat{V}) | \psi_1 \rangle, \quad (8)$$

где \hat{V} описывает потенциальную энергию взаимодействия электронов друг с другом, а $n(\mathbf{r}) = |\psi_1(\mathbf{r})|^2$. Пусть теперь существует другой потенциал $U_2(\mathbf{r})$ с ВФ основного состояния $\psi_2(\mathbf{r}) \neq \psi_1(\mathbf{r})$, для которой, однако, $|\psi_2(\mathbf{r})|^2 = n(\mathbf{r})$. Тогда, очевидно,

$$\begin{aligned} E_1 \equiv \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle &< \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle = \int U_1(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + \langle \psi_2 | (\hat{T} + \hat{V}) | \psi_2 \rangle = \\ &= E_2 + \int (U_1(\mathbf{r}) - U_2(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d^3r \end{aligned} \quad (9a)$$

Совершенно аналогично,

$$E_2 \equiv \langle \psi_2 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle < \langle \psi_1 | \hat{H}_2 | \psi_1 \rangle = \int U_2(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + \langle \psi_1 | (\hat{T} + \hat{V}) | \psi_1 \rangle = \\ = E_1 + \int (U_2(\mathbf{r}) - U_1(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d^3r \quad (9б)$$

Складывая (9а) и (9б), получаем противоречие $E_1 + E_2 < E_1 + E_2$, откуда следует, что наше предположение о существовании $|\psi_2(\mathbf{r})|^2 = n(\mathbf{r})$ было неверным. Ч.т.д.

§ 05 Метод функционала плотности. Уравнение Кона-Шема

Теперь вернемся в общему виду функционала плотности (5). Варьируя его по электронной плотности, получаем уравнение

$$\frac{\delta J(n)}{\delta n} = \frac{\delta T\{n\}}{\delta n} + U_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}\{n\}}{\delta n} - \varepsilon = 0 \quad (10)$$

Функционал кинетической энергии имеет вид $T\{n\} = \int \psi^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi(\mathbf{r}) d^3r$, поэтому

его проще варьировать не по плотности, а по волновой функции: $\frac{\delta T\{n\}}{\delta \psi^*} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi$.

Учитывая, что вариации плотности и волновой функции очевидным образом связаны:

$\frac{\delta n}{\delta \psi^*} = \psi$, можно переписать (10) в виде вариации по ВФ:

$$\frac{\delta J(n)}{\delta \psi^*} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + \left\{ U_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}\{n\}}{\delta n} - E \right\} \psi = 0 \quad (11)$$

Теперь уравнение формально приобретает вид УШ для одного электрона, движущегося в некотором самосогласованном поле, и единственный неизвестный нам член - это обменно-корреляционная энергия $E_{xc}\{n\}$. Идея Кона заключается в том, что ее вид практически не зависит от внешнего потенциала, поэтому можно найти ее один раз для системы свободных электронов - а потом использовать это решение в любых других задачах. Следует понимать, что при таком подходе СФ уравнения (11) уже не являются реальными ВФ электронов - мы построили уравнение, которое обеспечивает правильное соответствие только между электронной плотностью и внешним потенциалом, в котором движутся электроны, и не более.

Таким образом, если нам известен вид обменно-корреляционного члена $E_{xc}\{n\}$, то мы можем, начав с произвольной плотности $n_0(\mathbf{r})$, подставить его в уравнение (11) и найти его решение - совокупность СФ $\psi_j(\mathbf{r})$ и СЗ ε_j . Далее можно определить новую плотность

$n_1(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\mathbf{r})|^2$, снова подставить ее в (11), и т.д., пока процесс не сойдется. Эта

итерационная схема, построенная на основе уравнения Кона-Шема (11), реализует метод функционала плотности (density function theory: DFT), за который в 1998 г. Кон получил половину нобелевской премии по химии. Возможности метода DFT иллюстрирует тот факт,

что достигнутый в 2015 г. рекорд ВТСП - при температуре 203 K в сероводороде под давлением 100 ГПа - был сперва предсказан в результате расчетов по методу DFT.

✧ [В.Кон "Электронная структура вещества — волновые функции и функционалы плотности", УФН, 172, №3, 336 \(2002\)](#)

§ 06 Приближение локальной плотности

Простейшее приближение, в котором относительно легко найти вид $E_{xc}\{n\}$ - это приближение локальной плотности (local density approximation: LDA), в котором обменно-корреляционный член зависит от электронной плотности в той же точке (при этом задача решения уравнения Кона-Шема оказывается не сложнее использования метода Хартри):

$$E_{xc}\{n\} = \int e_{xc}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3r \quad (12)$$

Обменная часть потенциала $e_{xc}[n]$ для ферми-газа имеет вид (в атомных единицах):

$$e_x(n) = -\frac{0.458}{r_s}, \quad \frac{4}{3}\pi r_s^3 = n^{-1}. \quad (13)$$

Корреляционная часть впервые была найдена Вигнером в 1935 г.:

$$e_c(n) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8}. \quad (14)$$

Современная аппроксимационная формула для обменно-корреляционного потенциала с точностью не хуже 1% имеет вид:

$$e_{xc}(n) = -\frac{1.222}{r_s} - 0.066 \ln\left(1 + \frac{11.4}{r_s}\right). \quad (15)$$

Хотя приближение LDA может быть обосновано только для задач, в которых электронная плотность меняется в пространстве достаточно медленно, оказалось, что оно хорошо работает для значительно более широкого спектра задач. Впрочем, для особо точных расчетов используются также более сложные варианты обменно-корреляционного члена, учитывающие его нелокальность - например, учитывающие не только величину электронной плотности, но и ее градиент (generalized gradient approximation: GGA).

