

Глава 21

Введение в DFT

Оглавление

21 Введение в DFT	1
21.1 Введение	4
21.1.1 Проблема не ортогональности - катастрофа Ван Флека	5
21.1.2 Электронная плотность как параметр	6
21.2 Идея метода функционала плотности. История и фундамент	7
21.2.1 Формальное обоснование метода	10
21.2.2 Проблема решения многочастичного ур. Шр. и выход из нее	11
21.2.3 Патчи: приближение локального поля	14
21.3 Более подробное рассмотрение	15
21.3.1 Приближение невзаимодействующих электронов	15
21.3.2 Приближение Хартри-Фока	17
21.3.3 Обмен и корреляции	18
21.4 Метод функционала плотности	19
21.4.1 Метод Томаса-Ферми: взгляд под углом функционала плотности	20
21.4.2 Теоремы Кона-Хоэнберга	26
21.5 Уравнение Кона-Шэма (Kohn-Shame Ansatz)	28
21.5.1 Модельная (вспомогательная) система	28

21.5.2	Вариационный принцип Кона-Хоэнберга	30
21.5.3	Уравнение Кона-Шэма	31
21.5.4	Обменно-корреляционная энергия	33
21.5.5	Как решают уравнения Кона-Шэма	37
21.5.6	Примеры расчётов по методу Кона-Шэма	38
21.5.7	Применение метода функционала плотности к конденсированным системам	40
21.5.8	Пример расчета электронных состояний в суперячейке диоксида циркония	41
21.6	Надстройки над DFT	43
21.6.1	Расчеты динамики взаимодействующих многоэлектронных систем	43
21.6.2	Функционал спиновой плотности	43
21.6.3	Расчеты сверхпроводящего состояния с сильным кулоновским межэлектронным взаимодействием	44
21.6.4	Квантовая молекулярная динамика	44

21.1 Введение

Теория Кона-Шэма (метод функционала плотности) лежит в основе современных расчётов электронных свойств конденсированных систем, т.е. систем из большого числа частиц. Поскольку нас интересуют электронные свойства, то мы и имеем в виду системы из многих электронов. Многоэлектронные системы обладают большим числом степеней свободы, поэтому в общем случае для них невозможно проинтегрировать уравнение Шредингера.

Одним из подходов, который позволил преодолеть эту трудность является метод Хартри-Фока. В этом подходе волно-

вая функция представляется в виде антисимметризованного произведения одноэлектронных функций (детерминанта Слэтера), для которых получается система связанных уравнений, решаемая численными методами. При этом оказалось, что численные методы не позволяют описывать системы, у которых число степеней свободы велико (практически это число $\sim 10^3$). При большом числе частиц возникают две проблемы, присущие многоэлектронному уравнению Шредингера: проблема не ортогональности (так называемая катастрофа Ван Флека) и проблема компьютерного представления волновой функции. Данные проблемы не могут быть решены путем увеличения точности расчёта или расширением памяти компьютера, так как им сопутствует экспоненциальный рост ошибок или экспоненциальный рост требуемого объема памяти.

21.1.1 Проблема не ортогональности - катастрофа Ван Флека

Является ли волновая функция для системы N электронов ($N > N_0$, где $N_0 \approx 10^3$ - число атомов) приемлемой физической концепцией? Другими словами, можно ли численно реализовать волновую функцию для многоэлектронной системы? Точнее говоря, рассмотрим два вопроса:

- (1) Можно ли многоэлектронную волновую функцию вычислить с заданной точностью?
- (2) Можно ли многоэлектронную функцию записать в память некоего воображаемого компьютера?

Пусть мы имеем N_M слабо перекрывающихся молекул, каждая из которых характеризуется n - числом взаимодействующих электронов с точной волновой функцией $\psi(r_1, r_1, \dots, r_n)$ и приближенной функцией $\tilde{\psi}(r_1, r_1, \dots, r_n)$. Положим $n = 10$

и потребуем, чтобы приближенная функция была найдена с точностью 1%,

$$\langle \tilde{\psi}, \psi \rangle = 1 - \varepsilon, \quad \text{где } \varepsilon = 10^{-2}$$

Для системы из $N_m \sim 10^2$ молекул, каждая с 10-электронами, полное число электронов $N = 10^3$ и

$$\langle \tilde{\psi}, \psi \rangle = (1 - \varepsilon)^N \approx e^{-\varepsilon N} \approx 0.37,$$

Если взять полное число электронов $N = 10^4$, то получим

$$\langle \tilde{\psi}, \psi \rangle \approx e^{-10} \approx 5 \times 10^{-5}$$

Это означает, что улучшенная волновая функция остается практически ортогональной к исходной и мы справились.

Теперь подумаем, как ее записать (запомнить) в память компьютера. Пусть q бит необходимо для записи волновой функции на одну переменную. Тогда для записи полного числа переменных требуется $B = q^{3N}$ бит. Для $q = 3$ и $n = 10^3$ получаем $B \approx 10^{1500}$. Увы, во всей Вселенной нет такого количества памяти для записи волновой функции. Итак, многоэлектронная волновая функция оказывается “плохой” переменной. Она имеет только символический характер: можно аналитически задать ее для свободных частиц, но учет взаимодействия приведет к численной нестабильности. Более того, невозможно сохранить информацию о ней в памяти компьютера. —————

21.1.2 Электронная плотность как параметр

Указанные трудности были преодолены в работах Кона и Хонберга и Кона и Шэма [1, 2], в которых было впервые осозна-

но, что вместо волновой функции для расчета основных характеристик системы можно использовать электронную плотность. Именно это наблюдение позволяет снять отмеченные выше вычислительные ограничения, поскольку электронная плотность для любой системы зависит только от трех пространственных переменных. Фактически, идея работ [1, 2] является развитием и обобщением теории Томаса-Ферми, в которой свойства электронов во внешних полях выражаются через электронную плотность.

В данной лекции существенно использованы материалы учебного пособия [3]. Кроме того, имеется обширная литература, необходимая для более глубокого изучения и практического использования DFT [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15].

Как и в предыдущих лекциях, вначале, заглядывая вперед и “приокрывая книгу в самом интересном месте”, я излагаю основную идею и результаты без подробностей, а затем уже повторно и более строго.

21.2 Идея метода функционала плотности. История и фундамент

Теория функционала плотности (density functional theory, DFT) — метод расчёта электронной структуры систем многих частиц в квантовой физике и квантовой химии. В частности, она применяется для расчёта электронной структуры конденсированного вещества. В настоящее время DFT - один из наиболее широко используемых и универсальных методов в вычислительной физике и вычислительной химии. Твёрдое тело рассматривается как система, состоящая из большого числа одинаково взаимодействующих между собой электронов, удержи-

ваемых вместе решёткой из атомных ядер. Основная идея метода заключается в использовании понятия электронной плотности в основном состоянии, её распределение описывается одночастичным уравнением Шрёдингера.

Методу теории функционала плотности предшествовала модель Томаса — Ферми (1927г.). В ней энергия системы вычисляется как сумма кинетической энергии электронов, представленной в виде функционала электронной плотности, и потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядром и друг с другом; энергия взаимодействия также выражается через электронную плотность.

Несмотря на заметную роль, которую модель Томаса — Ферми сыграла в развитии квантовой механики, её точность была недостаточной, поскольку не учитывалось обменное взаимодействие, в отличие, например, от метода Хартри — Фока. В 1928 г. Поль Дирак уточнил функционал энергии в модели Томаса — Ферми, добавив к нему слагаемое, описывающее обменное взаимодействие (это слагаемое также имело вид функционала электронной плотности). Несмотря на это, для ряда применений модель Томаса — Ферми - Дирака не давала удовлетворительного результата. Основным источником погрешности являлось выражение кинетической энергии, приводящее к погрешности в вычислении обменной энергии. Кроме того, не учитывалась энергия электронных корреляций.

Хотя теория функционала плотности и базируется на ставшей классической модели Томаса — Ферми, надёжное теоретическое обоснование под неё было подведено только с формулировкой теорем Хоэнберга — Кона (Пьер Хоэнберг и Уолтер Кон).

Первая теорема доказывает,

что **свойства основного состояния многоэлектронной системы определяются только электронной плотностью**, зависящей от трех координат. Данная теорема сводит задачу об описании многоэлектронной системы из N электронов с $3N$ пространственными координатами к описанию функционала электронной плотности с тремя координатами.

Вторая теорема представляет собой вариационный принцип квантовой механики, сформулированный для функционала плотности, и утверждает, что **энергия электронной подсистемы, записанная как функционал электронной плотности, имеет минимум, равный энергии основного состояния**.

Первоначально теоремы Хоэнберга — Кона были сформулированы только для основного состояния электронной подсистемы в отсутствие магнитного поля. Затем было учтено магнитное поле и обобщено путём введения зависимости от времени, что позволяет использовать этот формализм для расчета состояний возбуждённых электронов, динамики переходов и пр.

В результате, метод DFT используется совместно с формализмом Кона — Шэма, в рамках которого трудноразрешимая задача об описании нескольких взаимодействующих электронов в статическом внешнем поле атомных ядер сводится к более простой задаче о независимых электронах, которые движутся в некотором эффективном потенциале. Этот эффективный потенциал включает в себя **статический потенциал атомных ядер**, а также учитывает кулоновские эффекты, в частности, **обменное взаимодействие и электронные корреляции**.

Описание двух последних взаимодействий является собой основную сложность метода DFT в формулировке Кона — Шэ-

ма. Простейшим приближением здесь является приближение локальной плотности, основанное на точном расчёте обменной энергии для пространственно однородного электронного газа, который может быть выполнен в рамках модели Томаса — Ферми, и из которого можно получить также и корреляционную энергию электронного газа.

21.2.1 Формальное обоснование метода

В основе описания динамики частиц лежит уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N, t) \quad (21.1)$$

где Ψ - многоэлектронная ВФ. Если оператор Гамильтона \hat{H} не зависит от времени, то ВФ можно записать в виде

$$\Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N, t) = e^{-iEt/\hbar} \Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N) \quad (21.2)$$

где E - энергия системы, а $\Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N)$ подчиняется стационарному уравнению Шр.

$$\hat{H} \Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N) = E \Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N). \quad (21.3)$$

Предполагая ядра неподвижными (метод Борна-Оппенгеймера [17]), можно записать оператор Гамильтона как

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}, \quad (21.4)$$

где \hat{U} описывает электрон-электронное взаимодействие. Операторы \hat{T} и \hat{U} одинаковы для всех систем, в то время как

вид \hat{V} зависит от устройства конкретной системы. Как видно, основное отличие одночастичной задачи от задачи многих тел состоит в наличии слагаемого \hat{U} , описывающего электрон-электронное взаимодействие.

Для вычисления статистических средних необходимо знать основное состояние системы и спектр элементарных возбуждений. Под основным состоянием понимается решение ур. (21.3) с низшей энергией, а возбуждения есть решения с большей энергией [17].

21.2.2 Проблема решения многочастичного ур. Шр. и выход из нее

Существует большое количество методов решения многочастичного ур. Шр., основанных на разложении волновой функции с использованием определителя Слэтера. Простейший из них — метод Хартри - Фока. Общей проблемой для них является значительная вычислительная трудоёмкость, из-за которой область применения метода Хартри — Фока и производных от него ограничена не слишком большими системами.

Метод теории функционала плотности в значительной степени решает проблему расчёта систем, включающих большое число частиц, путём сведения задачи о системе многих тел с потенциалом \hat{U} электрон-электронного взаимодействия к одночастичной задаче, в которой слагаемое \hat{U} отсутствует. Плотность частиц, $n(\vec{r})$, с помощью которой и строится формализм DFT, задается выражением:

$$n(\vec{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

Хоэнберг и Кон в 1964 показали [1], что это выражение мо-

жет быть обращено: по заданной плотности частиц в основном состоянии, $n_0(\vec{r})$, можно найти соответствующую волновую функцию основного состояния $\Psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. Иными словами, Ψ_0 — единственный функционал от n_0 , то есть

$$\Psi_0 = \Psi_0[n_0].$$

Значит и все остальные наблюдаемые физические величины O также являются функционалами от n_0 :

$$\langle O \rangle [n_0] = \langle \Psi_0 [n_0] | \hat{O} | \Psi_0 [n_0] \rangle.$$

В частности, для энергии основного состояния можно записать

$$E_0 = E [n_0] = \langle \Psi_0 [n_0] | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \Psi_0 [n_0] \rangle,$$

где вклад внешнего потенциала $\langle \Psi_0 [n_0] | \hat{V} | \Psi_0 [n_0] \rangle$ может быть переписан через плотность частиц:

$$V[n] = \int V(\vec{r})n(\vec{r})d^3r.$$

Функционалы $\hat{T}[n]$ и $\hat{U}[n]$ одинаковы для всех систем, а $\hat{V}[n]$ зависит от вида рассматриваемой системы. Для заданной системы вид $\hat{V}[n]$ известен, поэтому можно минимизировать функционал

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int V(\vec{r})n(\vec{r})d^3r$$

относительно распределения плотности частиц $n(\vec{r})$, если, конечно, имеются выражения для $T[n]$ и $U[n]$. В результате минимизации получается плотность частиц в основном состоянии n_0 , а вместе с ней и все наблюдаемые в основном состоянии величины.

Вариационная задача отыскания минимума функционала энергии $E[n]$ может быть решена с помощью метода множителей Лагранжа, как это и было сделано Коном и Шэмом в 1965 [2]. Т. о., функционал энергии в приведённом выше выражении может быть записан как эффективный функционал плотности частиц **в одночастичной системе**:

$$E_s[n_s] = \langle \Psi_s[n_s] | \hat{T}_s + \hat{V}_s | \Psi_s[n_s] \rangle,$$

где теперь T_s есть кин. энергия **свободной частицы**, а V_s — эффективный внешний потенциал для электронной подсистемы. Ясно, что $n_s(\vec{r}) = n(\vec{r})$ если V_s взят в виде

$$V_s = V + U + (T - T_s).$$

Решение так называемых уравнений Кона — Шэма для вспомогательной системы, из которой исключено электрон-электронное взаимодействие,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}),$$

даёт ВВ (“орбитали”) φ_i , по которым восстанавливается электронная плотность $n(\vec{r})$ исходной многочастичной системы:

$$n(\vec{r}) = n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2.$$

Эффективный одночастичный потенциал V_s записывается как

$$V_s = V + \int \frac{e^2 n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + V_{\text{XC}}[n_s(\vec{r})],$$

где второе слагаемое — слагаемое Хартри — описывает электрон-электронное кулоновское отталкивание, а последнее слагаемое V_{XC} называется обменно-корреляционным потенциалом и включает все многочастичные взаимодействия.

Поскольку слагаемое Хартри и член V_{XC} зависят от плотности $n(\vec{r})$, которая зависит от φ_i , а последняя, в свою очередь, зависит от V_s , решение самосогласованных уравнений Кона — Шэма может быть произведено с помощью итеративной процедуры последовательных приближений. Как правило, отталкиваясь от начального приближения для $n(\vec{r})$, рассчитывается соответствующее слагаемое V_s , для которого затем решаются уравнения Кона — Шэма, из которых получается φ_i . Отсюда можно получить следующее приближение для плотности и т. д.

21.2.3 Патчи: приближение локального поля

Основная проблема, связанная с методом DFT, заключается в том, что точные аналитические выражения для функционалов обменной и корреляционной энергии известны только для частного случая газа свободных электронов. Тем не менее, существующие приближения позволяют рассчитать ряд физических величин с достаточной точностью. В физических приложениях наиболее распространено приближение локальной плотности (LDA), в котором принято, что функционал, вычисляемый для некоторой точки пространства, **зависит только от плотности в этой точке**:

$$E_{\text{XC}}[n] = \int \varepsilon_{\text{XC}}(n)n(r)d^3r.$$

Приближение локальной спиновой плотности (LSDA) является непосредственным обобщением приближения локальной плотности, учитывающим спин электрона:

$$E_{\text{XC}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{\text{XC}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})n(r)d^3r.$$

С помощью метода квантового Монте-Карло при расчётах газа свободных электронов получено довольно точное выражение для плотности обменно-корреляционной энергии $\varepsilon_{\text{XC}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})$. Для удобства дальнейших расчетов, найденное численное решение аппроксимируют двухэтажными полиномами.

Метод обобщённого градиентного приближения (GGA) также является локальным, но, в отличие от метода локальной плотности (LDA), учитывает градиент плотности в точке рассмотрения:

$$E_{\text{XC}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{\text{XC}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \vec{\nabla}n_{\uparrow}, \vec{\nabla}n_{\downarrow})n(r)d^3r.$$

Использование этого приближения дает хорошие результаты при расчете геометрии и энергии основного состояния электронов в анизотропной решетке. Существуют и более точные приближения, которые в значительной степени позволяют решить проблему вычисления функционала обменно-корреляционной энергии.

21.3 Более подробное рассмотрение

21.3.1 Приближение невзаимодействующих электронов

Идею метода DFT мы поняли, и теперь приступим к более подробному его рассмотрению.

Для невзаимодействующих электронов гамильтониан (21.4) существенно упрощается

$$\hat{H} = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{\text{ext}}(r_i) \right), \quad v_{\text{ext}}(r_i) = \sum_j \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|}, \quad (21.5)$$

поэтому решение ур. Шр. имеет вид:

$$\Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N) = \prod_i \psi(r_i, s_i) \quad (21.6)$$

Одночастичные состояния определяются согласно

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{\text{ext}}(r_i) \right) \psi_{i,\sigma} = \varepsilon_{i,\sigma} \psi_{i,\sigma} \quad (21.7)$$

для тождественных частиц волновую функцию необходимо антисимметризовать. Термодинамическое среднее оператора \hat{A} для невзаимодействующих электронов вычисляется согласно

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{i,\sigma} f(\varepsilon_{i\sigma}) \langle \psi_{i\sigma} | \hat{A} | \psi_{i\sigma} \rangle, \quad (21.8)$$

где функция Ферми

$$f(\varepsilon_{i\sigma}) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{i\sigma} - \mu)} + 1}, \quad (21.9)$$

и $\beta = 1/kT$.

Например, средняя энергия находится из выражения

$$E(T) = \sum_{i\sigma} f(\varepsilon_{i\sigma}) \varepsilon_{i\sigma}, \quad (21.10)$$

а плотность числа частиц равна

$$n(r) = \sum_{i\sigma} f(\varepsilon_{i\sigma}) \psi_{i\sigma}(r) \psi_{i\sigma}^*(r) \quad (21.11)$$

Т.о., все характеристики фермионного газа невзаимодействующих частиц находятся простым суммированием типа (21.10, 21.11).

21.3.2 Приближение Хартри-Фока

Приближение Хартри-Фока исторически восходит к работам Д. Хартри[19] и В. Фока [20]. Фок предложил предложить многоэлектронную функцию искать в виде

$$\Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det [\psi_j r_i, s_i], \quad (21.12)$$

где $\psi_j(r_i, s_i)$ рассматривается как матрица с элементами $\psi_j(i) \equiv \psi_j(r_i, s_i)$ (детерминант Слэтера).

Используя (21.12) сначала вычислим среднее вида

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \sum_{i\sigma} \int dr \psi_{i\sigma}^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{ext}(r) + \right. \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ij\sigma_i\sigma_j} \int \int dr dr' \psi_{i\sigma_i}^*(r) \psi_{j\sigma_j}^*(r') \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_{i\sigma_i}(r) \psi_{j\sigma_j}(r') \\ &- \left. \frac{1}{2} \sum_{ij\sigma} \int \int dr dr' \psi_{i\sigma}^*(r) \psi_{j\sigma}^*(r') \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_{i\sigma}(r') \psi_{j\sigma}(r) \right) \end{aligned} \quad (21.13)$$

Первое слагаемое в правой части (21.13) описывает одночастичный вклад, второе и третье – отвечают за кулоновское отталкивание и обмен.

Варьируя (21.13) относительно одночастичных функций, получим (мы ввели неопределенный множитель Лагранжа $\epsilon_{i\sigma}$, учитывающий условие нормировки) получим уравнение Хартри-Фока

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right) \psi_{i\sigma}(r) &+ \sum_{j,\sigma_i} \int dr' \psi_{j\sigma_j}^*(r') \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_{j\sigma_j}(r') \psi_{i\sigma_i}(r) \\ - \sum_j \int dr' \psi_{j\sigma}^*(r') \psi_{i\sigma}(r') &\frac{e^2}{|r-r'|} \psi_{j\sigma}(r) = \epsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(r) \end{aligned} \quad (21.14)$$

Т.о., уравнение Хартри-Фока по своей сути является вариационным, т.е. одночастичные функции можно интерпретировать как вариационные параметры, доставляющие наилучшее приближение для многоэлектронной система в классе детерминантов Фока-Слэтера.

Далее, есть теорема Купмана, которая позволяет установить смысл параметра $\varepsilon_{i\sigma}$ [17]. Как оказывается, эта энергия в точности совпадает с энергией одночастичных возбуждений.

21.3.3 Обмен и корреляции

Свойства электронного газа можно характеризовать набором корреляционных функций. Введем сначала одночастичную функцию

$$n(r) = N \sum_{s_1, \dots, s_N} \int dr_2, \dots \int dr_N \Psi^*(r, s_1, \dots, r_N, s_N) \Psi(r, s_1, \dots, r_N, s_N) \quad (21.15)$$

С помощью этой плотности мы можем записать среднюю энергию электрона во внешнем поле как

$$V_{ext} = \int dr v_{ext}(r) n(r) \quad (21.16)$$

Аналогично вклад Хартри записывается в виде

$$V_H = \frac{e^2}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} \quad (21.17)$$

Чтобы записать обменную энергию, нам потребуется вместо простого коррелятора парная корреляционная функция, определяемая выражением

$$n_2(r\sigma, r'\sigma') = N(N - 1) \sum_{s_3, \dots, s_N} \int dr_3 \dots \int dr_N \Psi^*(r\sigma, r'\sigma', r_3, s_3 \dots r_N s_N) \Psi(r\sigma, r'\sigma', r_3, s_3 \dots r_N s_N), \quad (21.18)$$

где предполагается, что волновая функция нормирована на единицу. Для некоррелированных частиц парная функция распадается на произведение, поэтому меру корреляций будем характеризовать отличием от произведения

$$\Delta n(r\sigma, r'\sigma') = n(r\sigma, r'\sigma') - n(r\sigma)n(r'\sigma')$$

Парные корреляционные функции описывают распределение электронной плотности в системе взаимодействующих электронов [17, 21]. Простой подход к их вычислению излагается в книге [21]. Ниже мы будем использовать их для построения функционала электронной плотности и анализа полученных выражений.

21.4 Метод функционала плотности

Основное положение метода функционала плотности (DFT) основывается на том факте, что важнейшие свойства системы взаимодействующих частиц могут быть выражены с помощью функционала электронной плотности $n(r)$. Эта скалярная функция трех переменных определяет, в принципе, всю информацию об основном состоянии и спектре возбуждений. Существование такого функционала для многоэлектронной системы, находящейся при нулевой температуре, впервые было доказано в работе Кона и Хоэнберга [1]. Однако в этих работах не содержалось конкретного способа построения такого функционала. Практический способ построения функционала плотности приведен в работе Кона и Шэма (the Kohn-Sham ansatz) [2]. После этого появилось огромное число публикаций, в которых выполнено построение функционала плотности и на его основе выполнены расчеты конкретных физиче-

ских систем. Для более углубленного изучения метода функционала плотности следует обратиться к монографиям и обзорным статьям [?].

21.4.1 Метод Томаса-Ферми: взгляд под углом функционала плотности

Метод Томаса-Ферми можно считать предтечей метода Кона-Шэма, поскольку здесь впервые указана возможность описать свойства взаимодействующих частиц на языке электронной плотности. Сначала мы напомним идею метода Томаса-Ферми. В основе метода лежит предположение о том, что кинетическая энергия взаимодействующих электронов и движущихся во внешнем поле, может быть аппроксимирована выражением, имеющем место для свободных электронов:

$$\frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int dr (n(r))^{5/3} \quad (21.19)$$

Здесь выбрана атомная система единиц, когда длина измеряется в боровских радиусах: $a_B = \hbar^2/me^2$, а энергия в единицах e^2/a . Комбинируя выражения (21.19), (21.16) и (21.17), мы найдем:

$$\begin{aligned} E_{TF}[n] &= \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int dr (n(r))^{5/3} + \int dr v_{ext}(r)n(r) + \\ &+ \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \end{aligned} \quad (21.20)$$

Учтем условие, фиксирующее число частиц в системе

$$\int dr n(r) = N \quad (21.21)$$

Чтобы провести варьирование по плотности, введем множитель Лагранжа, позволяющий освободиться от связи.

Вначале вспомним, что такое Лагранжиан. В классической механике функция Лагранжа обычно берётся в виде разности кинетической и потенциальной энергии механической системы.

$$\frac{1}{2}m\dot{\vec{x}}^2 - V(x)$$

Тогда уравнение Эйлера – Лагранжа будет иметь вид

$$m\ddot{\vec{x}} + \nabla V = 0$$

Этот подход эквивалентен подходу Ньютона. Запишем силу F в терминах потенциала $\vec{F} = -\nabla V(x)$, тогда мы получим уравнение $\vec{F} = m\ddot{\vec{x}}$, которое аналогично уравнению Ньютона с постоянной массой.

Напомним

Метод множителей Лагранжа - метод нахождения условного экстремума функции $f(x)$ относительно m ограничений $\varphi_i(x) = 0$ где i меняется от единицы до m .

- Составим функцию Лагранжа в виде линейной комбинации функции f и функций φ_i , взятых с коэффициентами, называемыми множителями Лагранжа — λ_i :

$$L(x, \lambda) = f(x) + \sum_{i=1}^m \lambda_i \varphi_i(x),$$

где $\lambda = (\lambda_1, \dots, \lambda_m)$.

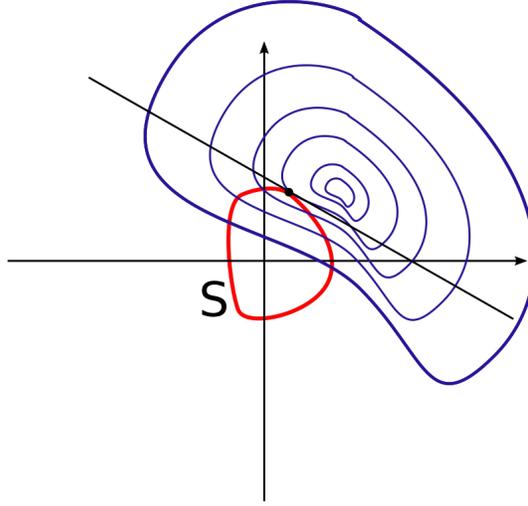
- Составим систему из $n + m$ уравнений, приравняв к нулю частные производные функции Лагранжа $L(x, \lambda)$ по x_j и λ_i .
- Если полученная система имеет решение относительно параметров x'_j и λ'_i , тогда точка x' может быть условным экстремумом, то есть решением исходной задачи. Заметим, что это условие носит необходимый, но не достаточный характер.

Проведем эвристические рассуждения, помогающие понять геометрический смысл метода.

Рассмотрим двумерный случай. Пусть требуется найти экстремум функции $f(x, y)$ при условии, заданном уравнением $\psi(x, y) = 0$. Будем считать, что

- 1) функция f непрерывно дифференцируема,
- 2) функция ψ непрерывно дифференцируема, с частными производными, не равными нулю одновременно, то есть уравнение $\psi(x, y) = 0$ задаёт гладкую кривую S из обыкновенных точек на плоскости (x, y) .
- 3) кривая S не проходит через точки, в которых градиент f обращается в 0. Нарисуем на плоскости (x, y) линии уровня функции f (то есть кривые $f(x, y) = const$). Из геометрических соображений следует, что точкой (возможно — точками) условного экстремума функции f может быть только точка касания кривой S и некоторой линии уровня, то есть точкой, в которой касательная к S и касательная к этой линии уровня — совпадают (см. Рис. 21.1).

Действительно, если в некоторой точке (x_0, y_0) кривая S пересекает линию уровня $f(x_0, y_0) = C_0$ под некоторым ненулевым углом, то то при движении по кривой S из точки (x_0, y_0) можно попасть как на линии уровня, соответствующие значе-

Рис. 21.1: Линии уровня $f(x, y)$ и кривая S .

нию, большему C_0 , так и на линии уровня, соответствующие значению, меньшему C_0 . Следовательно, такая точка не может быть точкой экстремума.

Тем самым, необходимым условием экстремума в рассматриваемом случае будет совпадение касательных. Чтобы записать его в аналитической форме, заметим, что оно эквивалентно параллельности градиентов функций f и ψ в данной точке, поскольку вектор градиента перпендикулярен касательной к линии уровня. Это условие выражается в следующей форме:

$$\nabla f|_{(x_0, y_0)} = \lambda \cdot \nabla \psi|_{(x_0, y_0)}, \quad (21.22)$$

где λ — некоторое число, отличное от нуля, и являющееся множителем Лагранжа.

Рассмотрим теперь функцию Лагранжа, зависящую от x, y и λ :

$$L(x, y, \lambda) = f(x, y) - \lambda \cdot \psi(x, y). \quad (21.23)$$

Необходимым условием её экстремума является равенство нулю градиента $\nabla L(x_0, y_0, \lambda_0) = 0$. В соответствии с правилами дифференцирования оно записывается в виде

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial x}\Big|_{(x_0, y_0)} - \lambda \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x}\Big|_{(x_0, y_0)} &= 0 \\ \frac{\partial f}{\partial y}\Big|_{(x_0, y_0)} - \lambda \cdot \frac{\partial \psi}{\partial y}\Big|_{(x_0, y_0)} &= 0 \\ -\psi(x_0, y_0) &= 0\end{aligned}\tag{21.24}$$

В полученной системе первые два уравнения эквивалентны необходимому условию локального экстремума (21.22), а третье — уравнению $\psi(x, y) = 0$. Из неё можно найти (x_0, y_0, λ_0) . При этом $\lambda_0 \neq 0$, поскольку в противном случае градиент функции f обращается в нуль в точке $(x_0, y_0) \in S$, что противоречит предположениям.

Для этого составим функционал:

$$\Omega_{TF}[n] = E_{TF}[n] - \mu \left(\int dr n(r) - N \right) \quad (21.25)$$

Варьируя функционал, получаем

$$\int dr \left\{ \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} (n(r))^{2/3} + v(r) - \mu \right\} \delta n(r) = 0, \quad (21.26)$$

где

$$v(r) = v_{ext}(r) + \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} \quad (21.27)$$

есть полный потенциал, в котором движется электрон. Здесь второе слагаемое обусловлено остальными электронами (самоогласованное поле).

Условие стационарности дает:

$$\frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} (n(r))^{2/3} + v(r) - \mu = 0 \quad (21.28)$$

Это выражение можно записать в виде

$$n(r) = \left(\frac{2}{(3\pi^2)^{2/3}} (\mu - v(r)) \right)^{3/2} \quad (21.29)$$

Если мы представим себе электрон, движущийся во внешнем самоогласованном поле $v(r)$ и будем считать, что справедливо квазиклассическое приближение и статистика Ферми, то мы получим формулу (21.29). С другой стороны, самоогласованное поле подчиняется уравнению Пуассона, решение которого как раз и есть (21.27). Коль скоро плотность электронов найдена и задан внешний потенциал, мы можем рассчитать энергию электронного газа и другие характеристики.

Теория Томаса-Ферми была неоднократно усовершенствована по разным направлениям: 1) были учтены квантовые поправки; 2) обменные эффекты; 3) конечные температуры. Поскольку метод Томаса-Ферми основывается на квазиклассическом приближении, он не может претендовать на последовательное описание реальных систем. Он нам был нужен как начальная ступенька.

21.4.2 Теоремы Кона-Хоэнберга

Теория Томаса-Ферми указывает на одно важное свойство взаимодействующего электронного газа: средняя энергия определяется только плотностью $n(r)$. Конечно, выражение (21.20) является приближенным, но можно надеяться что такое же свойство будет справедливым и в более общем случае.

Две теоремы Кона и Хоэнберга устанавливают точное соответствие между электронной плотностью, внешним потенциалом и волновой функцией.

Теорема I. *Для любой системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем потенциале $v_{ext}(r)$, потенциал $v_{ext}(r)$ определяется однозначно (с точностью до несущественной константы) электронной плотностью основного состояния $n(r)$.*

Теорема II. *Существует универсальный функционал $E[n]$ электронной плотности, справедливый для любого внешнего потенциала $v_{ext}(r)$. Если внешний потенциал $v_{ext}(r)$ вполне определен, то экстремум $E[n]$ достигается для электронной плотности основного состояния $n(r)$.*

Доказательство обеих теорем не сложно, но не будем его разбирать. Но нужно понять его логику. В условиях теоремы

речь идет о системе взаимодействующих электронов:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (21.30)$$

Напомним, что первое слагаемое описывает кинетическую энергию электронов, второе – энергию электронов во внешнем поле, а последнее – взаимодействие электронов.

Согласно первой теореме Кона-Хоэнберга имеется взаимно-однозначное соответствие между внешним потенциалом и плотностью электронов. Назовем такие системы “ v -представимыми”. Это свойство определяет класс электронных плотностей, которые в свою очередь однозначно определяют любой функционал от плотности, например, среднюю энергию $E[n]$. Так как все свойства однозначно определяется плотностью, то существует функционал

$$E_{HK} = T[n] + E_{int}[n] + \int dr v_{ext}(r) n(r) \quad (21.31)$$

где

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] \quad (21.32)$$

Функционал F_{HK} определяется всеми внутренними свойствами системы: кинетической энергией и взаимодействием электронов.

Еще раз отметим, что утверждение Кона и Хоэнберга сводится к разбиению средней энергии $E_{HK}[n]$ на две составляющие:

$$E_{HK}[n] = F_{HK}[n] + \int dr v_{ext}(r) n(r) \quad (21.33)$$

Первая из них – универсальный функционал $F_{HK}[n]$, который определяется внутренними свойствами системы: кинетической энергией и взаимодействием электронов, а $\int dr v_{ext}(r) n(r)$ описывает взаимодействие электронов с внешним полем.

Проведенные рассуждения предполагали, что система находится при $T = 0$. Например, если мы выключим взаимодействие, то получим вырожденный ферми-газ при нулевой температуре, а в при наличии взаимодействия – ферми-газ при конечной температуре. Можно обобщить проведенные рассуждения на случай взаимодействующих электронов при конечных температурах. Это обобщение делает теория Мермина.

21.5 Уравнение Кона-Шэма (Kohn-Shame Ansatz)

Практическое значение метод DFT приобрел только после того, как Кон и Шэм предложили подход для вычисления функционала плотности [2]. Идея состояла в том, чтобы заменить истинный функционал на функционал вспомогательной системы свободных частиц. Этот ansatz и послужил основой для успешных расчетов электронной структуры конденсированных систем.

21.5.1 Модельная (вспомогательная) система

Идея Кона и Шэма состоит в замене гамильтониана сложной системы (21.30) на систему, для которой функционал плотности может быть вычислен в явном виде. Отметим, что этот пункт является самым слабым местом в теории, поскольку выполнить такие вычисления не всегда возможно.

Сначала мы обсудим ситуацию, когда основной интерес вызывает основное состояние. Это ситуация наиболее прозрачна для понимания. Затем будет показано что, фактически, и спектр возбуждений может быть выражен через электронную плотность, относящуюся к основному состоянию.

Подход Кона-Шэма основывается на двух предположениях:

- 1) Точная электронная плотность основного состояния может быть заменена на плотность свободных частиц вспомогательной системы.

- 2) Вспомогательный гамильтониан выбирается так, что он имеет обычную кинетическую энергию и эффективный локальный потенциал, который ответственен за кулоновское взаимодействие, корреляцию и обмен.

Рассмотрим простой пример. Обратимся к приближению Хартри (см. выше). В этом приближении каждый электрон движется в эффективном одночастичном потенциале:

$$v_H(r) = -\frac{Z}{r} + \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|}, \quad (21.34)$$

где первое слагаемое описывает потенциал ядра с зарядом Z (в атомных единицах), а

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(r) \right) \psi_j(r) = \varepsilon_j \psi_j(r), \quad (21.35)$$

где индекс j обозначает пространственные индексы и спин. Средняя плотность электронов определяется выражением:

$$n(r) = \sum_j |\psi_j(r)|^2 \quad (21.36)$$

где индекс j пробегает по всем состояниям, которые заполнены электронами в соответствии с принципом Паули. Уравнения (21.34)-(21.36) называются уравнениями самосогласованного поля или уравнениями Хартри.

Уравнение (21.35) имеет вид одночастичного уравнения Шредингера для невзаимодействующих электронов, движущихся во внешнем поле $v_H(r)$. Применим теперь идею Кона-Хоэнберга

для такой системы. Функционал Кона-Хоэнберга запишем в виде:

$$E_{HK}[n] = T_s[n] + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} + \int dr v_{ext}(r)n(r) \quad (21.37)$$

где первое слагаемое $T_s[n]$ - есть кинетическая энергия свободных электронов с плотностью $n(r)$, соответствующей энергии основного состояния. Варьируя соотношение (21.37) по плотности, мы получим

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} + v_{ext}(r) - \varepsilon = 0 \quad (21.38)$$

где введен множитель Лагранжа, связанный с сохранением числа частиц. Второе и третье слагаемые есть как раз эффективный потенциал типа (21.34) (если положить $v_{ext} = -Z/r$) в уравнение (21.35) при условии (21.36). Таким образом, экстремум функционала Кона-Хоэнберга при соответствующем выборе кинетической энергии приводит к тому же результату, что и теория Хартри.

21.5.2 Вариационный принцип Кона-Хоэнберга

Мы знаем, что уравнение Шредингера можно получить из вариационного принципа:

$$E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (21.39)$$

при условии, что варьируемая функция нормирована условием: $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Согласно Кону-Хоэнбергу, функция основного состояния однозначно связана с плотностью электронов, по-

сколько мы имеем отображения

$$\begin{array}{ccc} v_{ext} \Leftarrow & n(r) & \\ \Downarrow & & \Uparrow \\ \Psi \Rightarrow & \Psi_{gs} & \end{array}$$

Здесь Ψ_{gs} волновая функция основного состояния.

Т.о., процедуру варьирования удобно разбить на два этапа. Поскольку пробная функция Ψ связана с плотностью $n(r)$ (последняя устанавливается согласно (21.15)), то на первой стадии фиксируем $n(r)$ и будем варьировать функционал относительно волновой функции; назовем ее $\Psi[n]$

$$E[n] = \min \langle \Psi[n] | H | \Psi[n] \rangle \quad (21.40)$$

(минимизируем по Ψ !).

На втором этапе проварьировем $E[n]$ относительно n . Тем самым мы получим функционал Кона-Шэма, выраженный через плотность, соответствующую основному состоянию.

21.5.3 Уравнение Кона-Шэма

Теперь представим элегантный вывод уравнения Кона-Шэма. Для этого с учетом сформулированных выше теорем перепишем функционал для средней энергии в виде:

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle \Psi[n] | (\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}) | \Psi[n] \rangle = \\ &= T_s + V_{ext} + (T - T_s + U - V_H) \end{aligned} \quad (21.41)$$

Последнее слагаемое назовем (причины будут ясны из дальнейшего) обменно-корреляционной энергией (exchange-correlation):

$$V_{xc} = (T - T_s + U - V_H) \quad (21.42)$$

Выражение (21.42) является определением. Это сумма двух слагаемых: первое есть разность кинетической энергии взаимодействующих и энергии свободных частиц, а второе – разность точной энергии кулоновского взаимодействия и энергии Хартри.

Прежде чем переходить к конкретному вычислению, еще раз перепишем функционал Кона-Шэма, подчеркивая функциональную зависимость отдельных слагаемых:

$$E_{KS}[n] = T_S[n] + V_H[n] + V_{ext}[n] + V_{xc}[n]. \quad (21.43)$$

Цепочка соотношений, приводимых ниже, поможет нам выполнить варьирование:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} + \left[\frac{\delta V_H}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{XC}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = 0 \quad (21.44)$$

$$\frac{\delta T_S}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_{i\sigma}(r), \quad \frac{\delta n(r)}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = \Psi_{i\sigma}(r). \quad (21.45)$$

Для выполнения условия нормировки, вводят множитель Лагранжа, обозначаемый ниже $\varepsilon_{i\sigma}$. Собирая все выражения вместе, мы приходим к уравнению Кона-Шэма:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_{i\sigma}(r) + v_{KS}(r) \Psi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma} \Psi_{i\sigma}(r). \quad (21.46)$$

где потенциал Кона-Шэма определяется выражением:

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r). \quad (21.47)$$

$$v_H(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|}, \quad (21.48)$$

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta V_{xc}}{\delta n(r)}, \quad (21.49)$$

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\Psi_{i\sigma}(r)|^2. \quad (21.50)$$

Уравнение (21.46) (на самом деле это система уравнений!) и есть известное уравнение Кона-Шэма. Как видно, оно имеет вид одночастичного уравнения Шредингера для частицы движущейся в самосогласованном потенциале, структура которого видна из выражения (21.47).

Смысл первых двух слагаемых, определяющих потенциал, мы уже обсуждали, когда говорили об уравнении Хартри (см. Раздел 21.5.1). Все отличие от уравнения Хартри содержится в обменно-корреляционном потенциале, а также в интерпретации собственного значения $\varepsilon_{i\sigma}$.

Уравнение Кона-Шэма может рассматриваться как формальное обобщение теории Хартри. Если бы мы знали точное выражение для обменно-корреляционной энергии, то мы имели бы способ точного описания многоэлектронных эффектов. Видим какую важную роль играет обменно-корреляционный потенциал в данной теории. Поэтому мы обратимся теперь к выяснению его структуры.

21.5.4 Обменно-корреляционная энергия

Теория Кона-Шэма до сих пор была представлена как формальная математическая концепция, показывающая возможность выразить функционал Кона-Шэма через плотность. Мы уже поясняли, что на самом деле мы не знаем явного выражения для корреляционной энергии.

Как оказалось, для обменно-корреляционной энергии можно найти удачную аппроксимацию, которая и обуславливает успех теории Кона-Шэма в практических применениях.

Наиболее простая аппроксимация – это так называемая аппроксимация локальной плотности (local-density approximation или LDA). Идея его состоит в том, что учитывается плотность электронов в той точке пространства, о которой идет речь. Вывести поправки к обменно-корреляционной взаимодействия можно разными методами, однако успешные связаны с подходом однородного электронного газа. В этом отношении LDA целом созвучно с функционалом на основе модели желе, которые тогда можно применять для исследования реалистичных систем (молекул и твёрдых тел).

Т.о., это выражение получается, если

$$V_{xc}^{LDA} = \int dr v_{xc}[n(r)] \cdot n(r), \quad (21.51)$$

где $v_{xc}(n)$ - есть обменно-корреляционная энергия на одну частицу однородного электронного газа, а $n(r)$ - как и ранее, электронная плотность в точке \vec{r} . Разумеется, нужно бы писать вектора, но я для простоты опускаю это.

Обменно-корреляционная энергия состоит из двух вкладов обменный и корреляционный,

$$V_{xc} = V_x + V_c, \quad (21.52)$$

поэтому ищут отдельные выражения для V_x и V_c . Обменный член в модели желе имеет простую аналитическую форму. Для корреляционной энергии точно известны только асимптотики, чем объясняются множество различных приближений для V_c .

Обменная энергия

Для плотности обменной энергии в однородном электронном газе известно аналитическое выражение. LDA использует это выражение в том приближении, что обменную энергию в системе там, где плотность не однородна, можно получить, применяя результаты модели желе в каждой точке пространства отдельно, что даёт выражение [1][2]

$$v_x^{LDA}[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int n(r)^{4/3} dr. \quad (21.53)$$

Ну и окончательно [21],

$$v_x[n] = -\frac{0.458}{r_s(n)} \quad (21.54)$$

где $r_s(n) = (3/(4\pi n))^{1/3}$.

Корреляционная энергия

Аналитические выражения для корреляционной энергии однородного электронного газа известны в предельных случаях высокой и низкой плотности, предполагая бесконечно слабые и бесконечно сильные корреляции. Для модели желе с плотностью n , плотность корреляционной энергии при высокой электронной плотности записывается [?]

$$v_c = A \ln(r_s) + B + r_s(C \ln(r_s) + D), \quad (21.55)$$

а при малой:

$$v_c = \frac{1}{2} \left(\frac{g_0}{r_s} + \frac{g_1}{r_s^{3/2}} + \dots \right), \quad (21.56)$$

Корреляционная часть энергии для однородного газа была вычислена впервые Е.П. Вигнером (см. в книге [21]):

$$v_c(n) = -\frac{0.44}{r_s(n) + 7.8}. \quad (21.57)$$

Предлагались конечно, различные аналитические выражения для всего диапазона плотностей на основе теории возмущений для многочастичной задачи. Погрешность по сравнению с почти точными вычислениями методами квантового Монте — Карло лежит в пределах доли процента от самосогласованного вклада. Например, корреляционный функционал Чачийо [29]

$$v_c = a \ln \left(1 + \frac{b_1}{r_s} + \frac{b_2}{r_s^2} \right), \quad (21.58)$$

или потенциал Gunnarsson, Jones [30, 31]

$$v_{xc}(n) = -\frac{1.222}{r_s(n)} - 0.066 \ln \left(1 + \frac{11.4}{r_s(n)} \right). \quad (21.59)$$

Это выражение было проверено прямым вычислением методом Монте-Карло. Оно справедливо с точностью $\pm 1\%$.

Обобщения поверх LDA

Существует большое число работ, в которых были предложены многочисленные обобщения и усовершенствования LDA.

1. Уточнение для обменно-корреляционной энергии, которое более точно учитывает распределение электронной плотности для так называемой обменно-корреляционной дырки. В этом подходе вводятся парные корреляционные функции, которые вычислены при определенных предположениях.

2. Теория, учитывающая неоднородное распределение электронной плотности или, так называемое, **обобщенное градиентное разложение (generalized gradient approximation-GGA)**. В этом подходе выражение для обменно корреляционной энергии разлагается по степеням градиента плотности. Выражение для разложения имеет вид:

$$V_{xc}^{GGA} = V_{xc}^{LDA} + \int dr f[n(r), \nabla n(r)], \quad (21.60)$$

где $f[n(r), \nabla n(r)]$ - некоторая функция, для которой получено приближенное выражение.

21.5.5 Как решают уравнения Кона-Шэма

Уравнение Кона-Шэма позволяет найти электронную плотность и энергию основного состояния многоэлектронной системы в рамках одночастичного уравнения (системы уравнений) (21.46). Напомним его:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi_{i\sigma}(r) + v_{KS}(r)\Psi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma}\Psi_{i\sigma}(r). \quad (21.61)$$

Рассмотрим схему для случая, когда электроны формально разбиты на две подгруппы, разделенные по спину.

1. Сначала задается некоторая плотность (“затравочная” или initial guess):

$$n(r)$$

2. На следующем шаге вычисляется потенциал, например,

по формулам типа:

$$\begin{aligned} v_{KS}(r) &= v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r), \\ v_H &= \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} \\ v_{xc}(n) &= -\frac{1.222}{r_s(n)} - 0.066 \ln \left(1 + \frac{11.4}{r_s(n)} \right) \end{aligned}$$

3. Затем находится волновая функция $\Psi_{i\sigma}$ и энергии $\varepsilon_{i\sigma}$ согласно (21.61).
4. После этого находится уточненное значение электронной плотности

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\Psi_{i\sigma}(r)|^2.$$

5. После этого процедура повторяется, пока не выполнены определенные критерии сходимости (см. Рис. 4.1).

Схематически процесс итераций выглядит так:

$$n_0 \rightarrow V_1 \rightarrow n_1 \rightarrow V_2 \rightarrow \dots n_i \rightarrow V_{i+1} \rightarrow \dots$$

Простой метод контроля - это сходимость функционала полной энергии. По вычисленным значениям плотности производится расчет наблюдаемых характеристик системы (энергия, силы, упругость, производные от энергии, ...).

21.5.6 Примеры расчётов по методу Кона-Шэма

Удивительным свойством уравнения Кона-Шэма оказалось то, что это уравнение дает разумное решение даже для систем с небольшим числом электронов. Это и не удивительно, поскольку основные моменты взаимодействия имеют универсальную структуру.

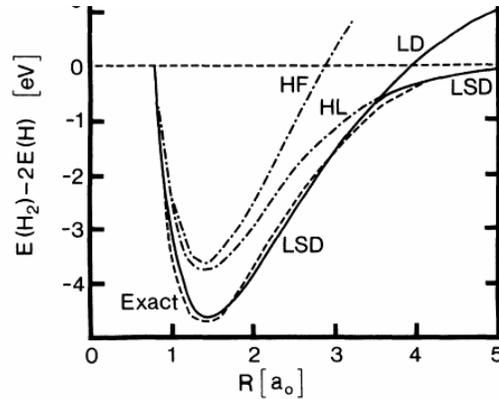


Рис. 21.2: Зависимость энергии основного состояния молекулы водорода от расстояния между ядрами для различных приближенных схем. (HF) Kohn-Sham функционал плотности, (SDF) функционал спиновой плотности, (LSD) local spin-density approximation. Молекулярные орбитали методом: (HF) Hartree Fock и (HL) Heitler-London

Сравнение разных методов вычисления энергии для атомных систем было проведено в работе [31]. Рисунок 21.2 иллюстрирует зависимость энергии молекулы водорода от расстояния для различных схем вычисления, включая приближение локальной плотности.

Для такой простой системы результаты можно получить и другими методами. Результаты по методу Кона-Шэма не очень сильно отличаются от расчетов, полученных другими методами. Для более сложных систем, расчеты, в принципе не могут быть получены другими методами. Очевидно, что в этом случае сравнение могут быть произведены только с результатами экспериментального изучения многоэлектронных систем.

Изложенная теория Кона-Шэма применима к стационарным системам. Существует большой класс систем, которые

находятся под действием переменного поля. Например, пусть многоэлектронный атом или нанокристалл (квантовая точка), в которых состояния оккупируют большое число электронов, находится под воздействием переменного лазерного поля. Эту важную область мы не будем рассматривать.

21.5.7 Применение метода функционала плотности к конденсированным системам

В настоящее время имеются примеры успешного применения метода функционала плотности к реалистическим конденсированным системам. Специального внимания требует обсуждение двух систем, для которых техника применения функционала плотности еще недостаточно разработана. Имеются в виду магнитные и сверхпроводящие материалы, при расчете которых важна геометрическая структура решетки, характер перекрытия волновых функций, электрон-электронное и электрон-фононное взаимодействия. Как известно, в реальных системах, например, в ВТСП указанные взаимодействия могут быть одного порядка, поэтому описание электронных свойств таких материалов требует применения уравнений типа Кона-Шэма.

Ниже мы кратко рассмотрим основы этого метода, а также приведем пример расчета роста квантовой точки на основе GdSe. Кроме того, мы опишем результаты расчета нескольких интересных систем, которые демонстрируют эффективность применения техники функционала плотности.

21.5.8 Пример расчета электронных состояний в суперячейке диоксида циркония

Диоксид циркония ZrO_2 , стабилизированный иттрием, применяется в оптоэлектронике. Проводимость ZrO_2 существенным образом определяется кислородными вакансиями, концентрация которых, в свою очередь, зависит от содержания иттрия в диоксиде циркония (степени допирования). Допирование ослабляет связи между ионами кислорода и циркония и облегчает возникновение кислородных вакансий. Для описания кинетики носителей необходимо знать зонную структуру ZrO_2 , положение уровней, образуемых вакансионными центрами, времена релаксации носителей, а также поведением носителей на границе оксид-металл (свойств контактов).

Ниже приведен расчет методом Кона-Шэма вакансионных состояний в зависимости от степени допирования в диоксиде циркония. Для расчета энергии образования электронных состояний вакансий, необходимо рассмотреть большое число атомов, входящих в так называемую суперячейку (ячейка с размерами в несколько постоянных решетки). Принципиальная проблема, возникающая на пути увеличения числа частиц, состоит в том, что состояния электронов и ионов в суперячейке характеризуются большим числом степеней свободы, поэтому в общем случае оказывается невозможным прямое численное интегрирование соответствующего уравнения Шредингера. Для решения поставленной задачи обратимся к методу DFT (или методу Кона-Шэма).

Необходимая информация об электронных состояниях содержится в локальной плотности состояний, которая опреде-

ляется выражением

$$D(\varepsilon, \vec{r}) = \sum_i |\Psi_i(\vec{r})|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_i), \quad (21.62)$$

а также в парциальных плотностях состояний для отдельных орбиталей (s, p и т.п.).

Для моделирования выбрана суперячейка $2 \times 2 \times 2$ оксида циркония, содержащая 96 атомов, в которой можно генерировать вакансии путем удаления атомов кислорода и моделировать допирование путем замещения атомов циркония атомами допанта (иттрия). Далее строится базис линейаризованных присоединенных плоских волн (LAPW) на разбиении элементарной ячейки на неперекрывающиеся атомные сферы (центр которых совпадает с координатами расположения атомов в ячейке) и область вне этих сфер, где волновая функция представляется в виде разложения по сферическим функциям и плоским волнам соответственно.

Валентная зона идеального кристалла ZrO_2 формируется d -состояниями кислорода с малой примесью d -состояний циркония, а зона проводимости d -состояниями циркония. При этом уровень Ферми ε_F запиннигован на потолке валентной зоны и кристалл является непроводящим. Нарушение трансляционной симметрии решетки путем создания кислородной вакансии приведет к отщеплению части состояний, образующих зону проводимости, и образованию двукратно вырожденного по спину глубокого энергетического уровня в запрещенной зоне кристалла (величина расщепления ~ 2 эВ), результаты расчетов представлены на рисунке. Основной вклад в локализованные на дефекте состояния будут давать внешние d -орбитали атомов циркония и p -состояния кислорода из ближайшего окружения вакансии (рисунок).

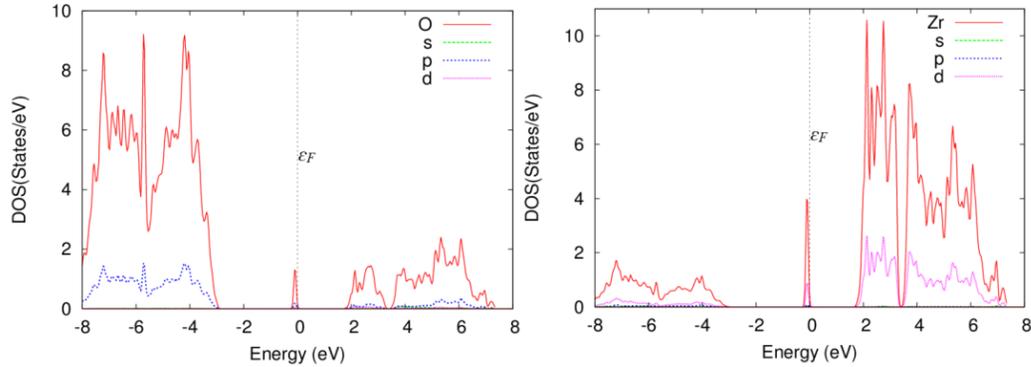


Рис. 21.3: Парциальная плотность состояний атомов кислорода (а) и циркония (b) из ближайшего окружения вакансии

21.6 Надстройки над DFT

21.6.1 Расчеты динамики взаимодействующих многоэлектронных систем

21.6.2 Функционал спиновой плотности

Мы уже упоминали, что теорема Кона и Хоэнберга может быть распространена на случай двух групп носителей. Пусть электронный газ помещен во внешнее неоднородное поле $B(r)$, тогда к потенциалу $v(r)$, действующему на электрон, появляется дополнительный вклад: $v_\sigma(r) = v(r) - \sigma B(r)$, где $\sigma = \uparrow, \downarrow$.

Существует простая **Теорема**.

Для системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем потенциале $v_\sigma(r)$ этот потенциал $v_\sigma(r)$ определяется однозначно (с точностью до несущественной константы) плотностями $n_\uparrow(r)$ и $n_\downarrow(r)$.

Как следствие, устанавливается существование универсального функционала Кона-Шэма, который теперь зависит от двух

плотностей. Не повторяя формальные выводы, приведем обобщенное уравнение Кона-Шэма для систем с учетом спина:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi_{i\sigma}(r) + v_{KS}^\sigma(r)\Psi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma}\Psi_{i\sigma}(r), \quad (21.63)$$

где спиновой потенциал Кона-Шэма определяется выражением:

$$v_{KS}^\sigma(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}^\sigma(r) - \sigma B(r). \quad (21.64)$$

Существенной модификации подвергается обменно-корреляционный функционал. Таким путем, методом Кона-Шэма рассчитывают спиновую восприимчивость металлов.

21.6.3 Расчеты сверхпроводящего состояния с сильным кулоновским межэлектронным взаимодействием

Можно двигаться далее и применять Функционал плотности в теории сверхпроводимости.

21.6.4 Квантовая молекулярная динамика

Метод квантовой молекулярной динамики был предложен в работе R. Car и M. Parrinello в 1985 г. Эта работа открывает путь для моделирования структуры сложных молекулярных систем, твердых тел, жидкостей, когда межэлектронные взаимодействия учитываются в рамках формализма функционала плотности.

Основное предположение теории Car - Parrinello состоит в том, что система взаимодействующих электронов и ионов

рассматривается совместно; при этом движение ядер характеризуется набором координат $\{R_I\}$ и трактуется классически, а электронные степени свободы описываются квантово механически волновыми функциями $\{\Psi_i\}$. Исходным является Лагранжиан ядер и электронов, в который входит функционал Кона-Шема для энергии взаимодействующих электронов в поле ядер $E[\Psi_i, R_I]$. Этот Лагранжиан ведет к уравнениям молекулярной динамики для электронов и ядер. Варьируя лагранжиан по R_I , по $\Psi_i(r)$ получаются уравнения, которые решаются численными методами, путем итераций, до тех пор пока не достигается условие равновесия.

Смысл уравнений динамики состоит в том, что для равновесного случая они будут совпадать с уравнениями Кона-Шэма. Таким образом, метод молекулярной динамики в стационарном случае приводит к равновесной конфигурации многоэлектронной системы частиц. Этот подход важен, например, для органических молекул, для квантовых точек или нанокристаллов (получаемых различными методами, в частности, методами коллоидной химии). Так моделируется рост наибольших нанокристаллов, где обнаруживают интересные процессы реконструкции.

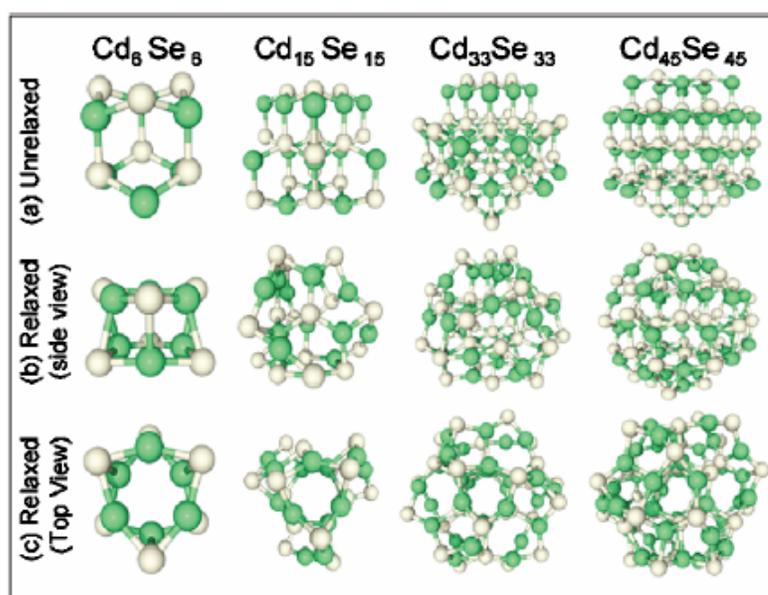


Рис. 21.4: Реконструкция CdSe квантовых точек в зависимости от состава

Литература

- [1] P. Hohnberg, W. Kohn. Phys. Rev. A, 136, B864 (1964).
- [2] W. Kohn, L. J. Sham. Phys. Rev. A, 140:1133 (1965).
- [3] А. М. Сатанин, *Введение в теорию функционала плотности*, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2009.
- [4] Eberhard Engel · Reiner M. Dreizler Density Functional Theory, Springer, 2011.
- [5] R. M. Dreizler, and E. K. V. Gross, Density Functional Theory (Springer, Berlin), 1990.
- [6] J. P. Perdew, and S. Kurth, 1998, in Density Functionals: Theory and Applications, edited by D. Joubert (Springer, Berlin). in: Lecture Notes in Physics. Daniel Joubert (Ed.) Density Functionals: Theory and Applications, Springer (1998). ISBN 3-540-63937-
- [7] Daniel Joubert, Density Functionals: Theory and Applications, Springer. 1998
- [8] N. Argaman, G. Makov, Amer J of Phys 68, p69(2000).
- [9] Richard Martin. Electronic Structure, Basic theory and practical methods. Cambridge Univ. Press, 2003.

- [10] R. G. Parr, and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford) 1989.
- [11] Robert G Parr, Yang, Weitao. — Oxford : Oxford University Press, 1994. — ISBN 978-0-19-509276-9.
- [12] Yusuke Nomura, Ryosuke Akashi, *Density functional theory*, arXiv:2210.07647v2
- [13] R.M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. University of Illinois, Urbana-Champaign, 2004.
- [14] E. K. U. Gross, J. F. Dobson. M. Petersilka, *Density-functional theory of time-dependent phenomena*. in: *Topics in Current Chemistry*, vol. 181, edited by R. Nalewajski (Springer, 1996), p. 81-172
- [15] K. Burke, E. K. U. Gross, in: *Springer Lectures Notes in Physics*, vol. 500 (1998), p.116-146.
R.O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* 61, 689 (1989).
- [16] Dirac, P. A. M. (1930). Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26 (3): 376–385. Bibcode:1930PCPS...26..376D. doi:10.1017/S0305004100016108.
- [17] Ч. Киттель, *Квантовая теория твердых тел*, М., Наука, 1967

- [18] П. Ю., М. Кардона, Основы физики полупроводников. М.: Физматлит, 2002.
- [19] D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 89 (1928).
- [20] V. A. Fock, Zs. Phys. **61**, 126 (1930.)
- [21] Н.Марч, У. Янг, С. Сампантхар, Проблема многих тел в квантовой механике, М.: «Мир», 1969.
- [22] Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела, т.1*
- [23] Д. Пайнс, *Элементарные возбуждения в твердых телах*, М., Мира, 1965. [D. Pines, *Elementary Excitations in Solids*, N.Y. 1963]
- [24] Ф. Зейц (F. Seitz), *Современная теория твердого тела*, М. -Л. (1949).
- [25] А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, М. ,
- [26] G. D. Mahan, *Many particle physics*, Kluwer/Plenum 3rd edition (2000). ISBN 0-306-46338-5 (2004).
- [27] R. Kubo, Canad. J Phys. **34** 1274 (1956).
- [28] R. Kubo, J Phys. Soc. Japan **12** 570 (1957).
- [29] T. Chachiyo (2016). Simple and accurate uniform electron gas correlation energy for the full range of densities. J. Chem. Phys. 145 (2): 021101. doi:10.1063/1.495866
- [30] R.O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. 61, 689 (1989).

- [31] O. Gunnarsson., and B. I. Lundquist, Phys. Rev. B 13, 4274 (1976).