

DFT

# Электронная плотность

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N.$$

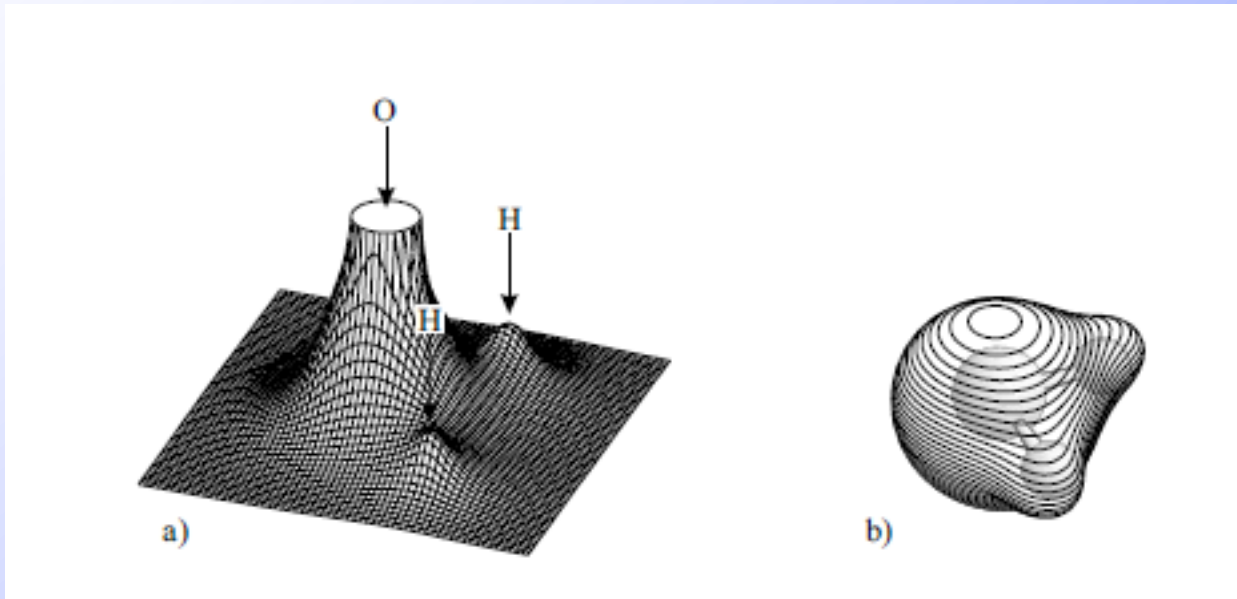
Вероятность обнаружения любого из  $N$  электронов с произвольным спином в некоторой заданной области пространства при том, что остальные  $N-1$  электронов находятся в произвольных местах.

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0,$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_i = N.$$

Если подходить к вопросу строго, то речь идет о плотности вероятности нахождения электрона в заданном состоянии

Несмотря на свою вероятностную природу, электронная плотность является наблюдаемой величиной



Возможно ее экспериментальное изучение, например, из данных по дифракции рентгеновского излучения

# Парная плотность

$$\rho_2(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = N(N-1) \int \cdots \int |\Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N)|^2 d\bar{x}_3 \cdots d\bar{x}_N$$

Вероятность обнаружения пары электронов с заданными спинами в заданных областях пространства.

Если предположить, что электроны не взаимодействуют друг с другом, то рассчитать парную плотность довольно просто

$$\rho_2(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = \frac{N-1}{N} \rho(\bar{x}_1) \rho(\bar{x}_2)$$

Но, поскольку, электроны испытывают взаимные спин-спиновые (принцип Паули, обменная энергия) и электростатические взаимодействия, то описание парной плотности должно быть более сложным.

$$\gamma_2(\bar{x}_1, \bar{x}_2; \bar{x}'_1, \bar{x}'_2) = N(N-1) \int \dots \int \Psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_N) \Psi^*(\bar{x}'_1, \bar{x}'_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_N) d\bar{x}_3 \dots d\bar{x}_N$$

Приведенная матрица плотности позволяет описывать антисимметричность системы относительно перестановок электронов.

$$\gamma_2(\bar{x}_1, \bar{x}_2; \bar{x}'_1, \bar{x}'_2) = -\gamma_2(\bar{x}_2, \bar{x}_1; \bar{x}'_1, \bar{x}'_2)$$

Переход от приведенной матрицы плотности к парной плотности служит прекрасной иллюстрацией принципа Паули.

Для случая, когда парная плотность рассчитывается для одного и того же электрона получаем

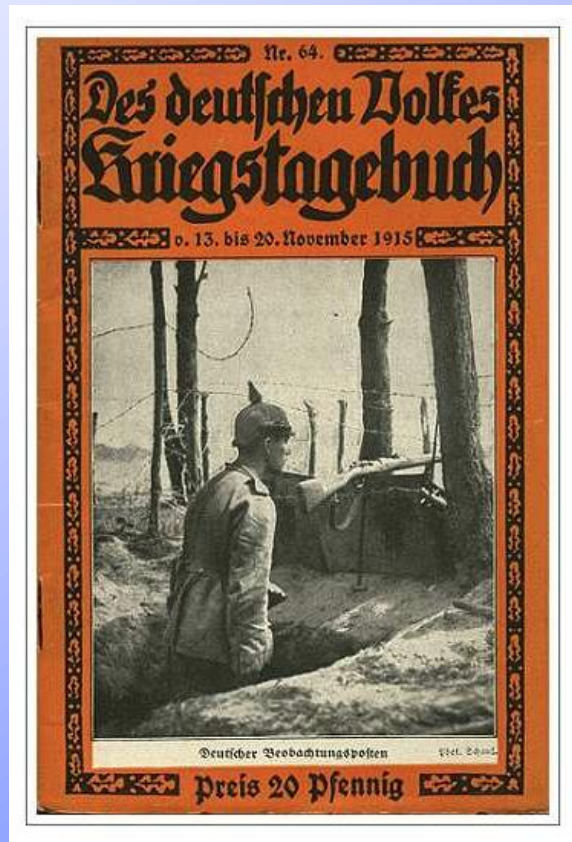
$$\rho_2(\bar{x}_1, \bar{x}_1) = -\rho_2(\bar{x}_1, \bar{x}_1)$$

Подобное равенство может быть верным, только для плотности равной нулю, что означает нулевую вероятность существования двух частиц с одинаковыми спинами в одной области пространства.

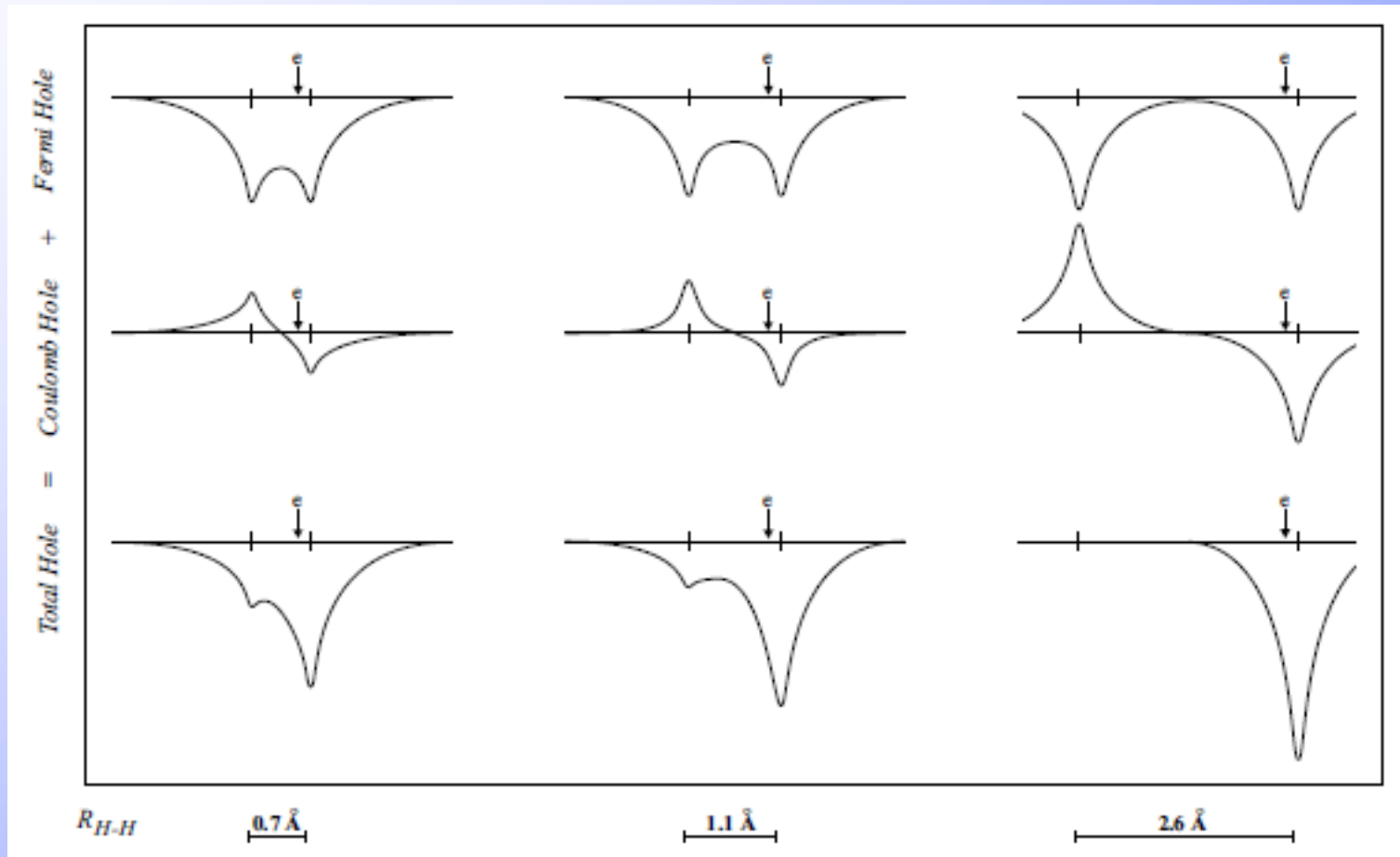
# «Дырки»

Все сложные взаимодействия между электронами можно описать следующим образом:

Каждый электрон уменьшает вероятность появления другого электрона рядом с собой. Говорят, что он создает «дырку», препятствующую появлению других электронов.



Дырки Ферми служат для описания спин-спиновых взаимодействий, а кулоновские – для электростатических





Электронную плотность можно использовать для описания межэлектронных взаимодействий

$$E_{ee} = \left\langle \Psi \left| \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi \right\rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2.$$

Если принять предложенную концепцию дырок, то межэлектронные взаимодействия будут представлены следующим образом

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) h_{XC}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Обменно-корреляционная дырка,  
являющаяся суммой Ферми- и  
кулоновской дырки

$$h_{XC}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) = h_X^{\sigma_1 = \sigma_2}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) + h_C^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

# Электронная плотность

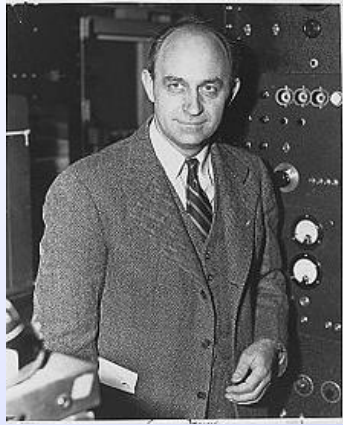
- ⊗ Позволяет довольно легко описывать межэлектронные взаимодействия, являющиеся основной проблемой при решении уравнения Шредингера
- ⊗ Если теория Хартри-Фока требует введения  $4N$  переменных (координаты и спин), то описание системы через одно- и двухэлектронные матрицы плотностей требует введения всего восьми переменных вне зависимости от размеров системы.
- ⊗ И наконец: электронная плотность, в отличие о волновой функции – наблюдаемая величина.

***Указанных причин достаточно для построения теории строения вещества, основанной на электронной плотности.***

# Первые попытки



*Ллевеллин  
Хиллет Томас*



*Энрико Ферми*

В 1927 году Томас и Ферми при изучении ансамблей элементарных частиц предложили следующее описание кинетической энергии однородного электронного газа

$$T_{\text{TF}}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} .$$

Это выражение было использовано ими для описания энергии атома через электронные плотности

$$E_{\text{TF}}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 .$$

Это и был первый подход к описанию квантовых систем не на основе волновых функций

Результаты применения теории Томаса-Ферми могли применяться только для качественного описания систем и не могли конкурировать с хартри-фоковской теорией.

Тем не менее, попытки использования электронных плотностей в квантовой механике продолжались

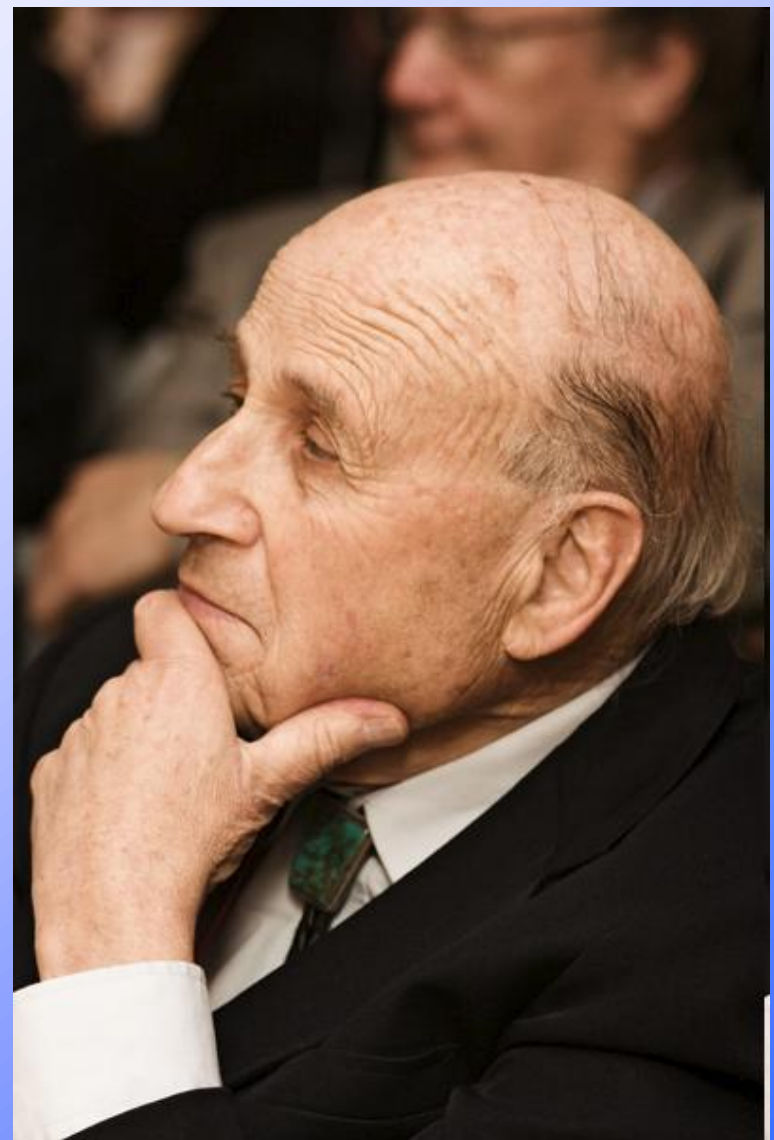
Джон Слэйтер в 1951 году применил электронную плотность для описания обменной энергии в методе Хартри-Фока

$$E_{X\alpha}[\rho] = -\frac{9}{8} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \alpha \int \rho(\vec{r}_1)^{4/3} d\vec{r}_1$$

Но и этот подход не мог конкурировать с развивавшейся классической теорией Хартри-Фока



*Пьер Хоэнберг*



*Вальтер Кон*

**1964 год**

Истинным началом теории функционала электронной плотности стали две теоремы Хоэнберга и Кона, сформулированные и доказанные в 1964 году

- ⊗ Любая наблюдаемая величина квантовой системы может быть получена из знания об электронной плотности этой системы.
- ⊗ Электронная плотность квантовой системы подчиняется вариационному принципу также как и волновая функция

**Первая теорема Хоэнберга и Кона выделяет электронную плотность в качестве универсального свойства, несущего информацию обо всех остальных свойствах системы.**

# Доказательство первой теоремы Хоэнберга и Кона

Предположим, что одной и той же электронной плотности могут соответствовать два различных состояния системы, описываемые различными волновыми функциями. Также будут существовать различные гамильтонианы, характеризующие эти состояния и внешние потенциалы как часть гамильтонианов

$$\rho(\vec{r}) \begin{cases} \Psi, \hat{H}, V_{ext}, E_0 \\ \Psi', \hat{H}', V'_{ext}, E'_0 \end{cases}$$

Рассчитаем энергию, подставляя в первый гамильтониан вторую волновую функцию как пробную

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}$$

Проделаем ту же самую процедуру, но взяв второй гамильтониан и первую функцию

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 + \int \rho(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}$$

Если сложить два этих неравенства, получим

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$$

Мы пришли к противоречию, следовательно исходное предположение неверно, и электронная плотность однозначно характеризует состояние квантовой системы





**Лю Шам**

## Подход Кона-Шама

В его основе лежит приближение идеального электронного газа, в котором отсутствуют взаимодействия между частицами. Это позволяет довольно легко определить кинетическую энергию системы

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle$$

Тогда, систему в целом будет описывать следующий функционал

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

$$E_{xc}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncI}[\rho]$$

Обменно-корреляционный функционал

Энергию системы можно описать следующим образом

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \\ &= T_S[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int V_{Ne} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &\quad + E_{XC}[\rho(\vec{r})] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned}$$

Неизвестным остается только обменно-корреляционный функционал. Для его расчета используются различные подходы.

Например, аппроксимация локальной плотности - LDA

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}$$

$$\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_X(\rho(\vec{r})) + \epsilon_C(\rho(\vec{r}))$$

$$\epsilon_X = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3}$$

Корреляционная часть получается из моделирования идеального электронного газа статистическими методами



**Аксель Беке**

# Гибридные функционалы

Обменно-корреляционные функционалы могут быть получены как линейная комбинация обменных и корреляционных частей.

Этот подход позволяет комбинировать функционалы, получаемые различными методами, в том числе, включать в расчет и составляющие из теории Хартри-Фока

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = E_{xc}^{\text{LDA}} + a_0(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{LDA}}) + a_x(E_x^{\text{GGA}} - E_x^{\text{LDA}}) + a_c(E_c^{\text{GGA}} - E_c^{\text{LDA}}),$$