

Федеральное агентство по образованию  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
Национальный исследовательский университет

**А.М. Сатанин**

## Введение в теорию функционала плотности

*Учебно-методическое пособие  
для студентов физических факультетов университетов,  
специализирующихся  
по нанoeлектронике и физике наноструктур*

Нижегород

2009

Сатанин А.М. Введение в теорию функционала плотности. Учебно-методическое пособие. Нижний Новгород, 2009, 64 с.

Аннотация. В учебном пособии изложена теория Кона-Шэма (метод функционала плотности), который лежит в основе современных расчётов электронных свойств конденсированных систем. В пособии в доступной форме описаны основы метода функционала плотности; обсуждается динамическое обобщение метода; дано введение в метод квантовой молекулярной динамики и описаны применения метода функционала плотности в теории сверхпроводимости и теории магнетизма. Приведены многочисленные примеры, демонстрирующие результаты использования развитого формализма при изучении многоэлектронных эффектов в низкоразмерных системах.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ СИСТЕМЫ</b>	<b>7</b>
1.1. Приближение невзаимодействующих электронов	8
1.2. Приближение Хартри-Фока	9
1.3. Обмен и корреляция	10
<b>ГЛАВА 2. ПРОБЛЕМА ВЫЧИСЛЕНИЯ МНОГОЭЛЕКТРОННОЙ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ</b>	<b>12</b>
2.1. Системы с несколькими степенями свободы: молекула водорода	12
2.2. Точность аппроксимации для многоэлектронных систем	14
2.3. Катастрофа Ван Флека: природа «экспоненциальной ямы»	16
2.4. Прорыв из «экспоненциальной ямы»	17
<b>ГЛАВА 3. МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ</b>	<b>20</b>
3.1. Метод Томаса-Ферми: пример функционала плотности	20
3.2. Теоремы Кона-Хоэнберга	22
3.3. Конечные температуры: теория Мермина	25
3.4. Обобщение на другие системы	28
<b>ГЛАВА 4. УРАВНЕНИЕ КОНА-ШЭМА (Kohn-Sham Ansatz)</b>	<b>29</b>
4.1. Модельная (вспомогательная) система	29
4.2. Вариационный принцип Кона-Хоэнберга	31
4.3. Уравнение Кона-Шэма	32
4.4. Обменно-корреляционная энергия	34
4.5. Метод решения уравнения Кона-Шэма	35
4.6. Примеры расчётов по методу Кона-Шэма	38

<b>ГЛАВА 5. ВРЕМЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МЕТОДЕ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ (TDDFT)</b>	<b>40</b>
5.1. Вариационный принцип Френкеля	40
5.2. Функционал плотности для нестационарных систем	42
5.3. Пример решения нестационарного уравнения Кона-Шэма	48
<b>ГЛАВА 6. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ К РАЗЛИЧНЫМ КОНДЕНСИРОВАННЫМ СИСТЕМАМ</b>	<b>51</b>
6.1. Функционал спиновой плотности	51
6.2. Функционал плотности в теории сверхпроводимости	53
6.3. Квантовая молекулярная динамика	56
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	<b>61</b>
<b>ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСЫ</b>	<b>62</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА</b>	<b>63</b>

## ВВЕДЕНИЕ

В данном пособии мы собираемся обсуждать физические свойства и методы расчета конденсированных систем. Примерами таких систем могут служить металлы, полупроводники, аморфные материалы, жидкости и т.п. Важной характеристикой конденсированных систем является макроскопическое число частиц, входящих в состав таких веществ. Обычно это атомы, молекулы, а в случае плотных систем - остовы ионов и электроны, движущиеся в полях ионов. Квантовая механика, в принципе, дает нам способ описания многоэлектронных систем. Но как мы знаем из стандартных курсов квантовой механики: если расчёт простейших систем, например, атома водорода, гелия, молекулы водорода и др., удалось провести путём точного или приближенного решения уравнения Шредингера, то описание многоэлектронных систем вызвало серьезные трудности, которые не преодолены до настоящего времени. Суть проблемы состоит в том, что многоэлектронные системы обладают большим числом степеней свободы, поэтому в общем случае для них оказалось невозможным проинтегрировать уравнение Шредингера. Хотя в настоящее время открыты точно интегрируемые многочастичные системы, в основном, это одномерные модельные системы: ферми-частицы с короткодействующим взаимодействием, цепочки взаимодействующих спинов и т.д., исследование реалистических систем можно выполнить только с использованием приближенных методов.

Одним из подходов, который позволил преодолеть возникшую трудность является метод Хартри-Фока. В этом подходе волновая 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  $\sim 1000$ ). При большом числе частиц возникают две дополнительные проблемы, присущие именно многоэлектронному уравнению Шредингера: проблема не ортогональности (так называемая катастрофа Ван Флека) и проблема компьютерного представления волновой функции. Стоит отметить, что данные проблемы не могут быть решены путем увеличения точности расчёта или расширением памяти, так как в

их основе заложен экспоненциальный рост ошибок или экспоненциальный рост требуемого объема памяти.

Указанные трудности были преодолены в работах Кона и Хозэнберга и Кона и Шэма [1,2], в которых было впервые осознано, 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.

Теория Кона-Шэма (метод функционала плотности) лежит в основе современных расчетов электронных свойств конденсированных систем. Достигнутые в этом направлении успехи систематизированы во многих статьях и монографиях, которые не всегда доступны для обучающихся. Основная цель данного пособия состоит в изложении основ теории Кона-Шэма, обращая особое внимание на практические аспекты использования данной теории.

В пособии в доступной форме изложены основы метода функционала плотности; представлено его динамическое обобщение; дано введение в метод квантовой молекулярной динамики и описано применение метода функционала плотности в теории сверхпроводимости и теории магнетизма. Приведены многочисленные примеры, демонстрирующие результаты использования развитого формализма при изучении многоэлектронных эффектов в низкоразмерных системах.

Основой пособия послужил материал, подготовленный автором для специального курса по вычислительным методам в квантовой теории твердого тела, который читается на физическом факультете ННГУ. Некоторые вопросы ранее были использованы автором в лекциях по численным методам в физике наноструктур, почитанным авторам в 2004 г. для аспирантов и сотрудников Ball State University (США).

## ГЛАВА 1. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ СИСТЕМЫ

Наше понимание электронной структуры вещества основано на методах квантовой механики и статистической физики. В основе описания динамики частиц лежит уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N, t), \quad (1.1)$$

где  $\Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N, t)$  - волновая функция электронов ( в данном разделе ядра считаются неподвижными), зависящая от  $N$  координат (под пространственной координатой мы понимаем здесь набор трех переменных, обозначаемых радиусом вектором  $r$ ) и спинов,  $\hat{H}$  – оператор Гамильтона. Если оператор Гамильтона не зависит явно от времени, то волновая функция может быть записана в виде

$$\Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N, t) = e^{-iEt/\hbar} \Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N), \quad (1.2)$$

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

$$\hat{H} \Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N) = E \Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N). \quad (1.3)$$

Оператор Гамильтона на фоне неподвижных ядер можно записать в виде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}, \quad (1.4)$$

где первое слагаемое описывает кинетическую энергию  $N$  электронов, второе – движение электронов в поле ядер, а последнее - описывает электрон-электронное взаимодействие.

Как известно, ядра тяжелее электронов, поэтому мы сначала считаем ядра неподвижными, а волновая функция полагается представленной в виде

произведения электронной и ядерной функций. Обоснованием подобного подхода является метод Борна-Оппенгеймера, который излагается в стандартных учебниках по теории твердого тела [3,4].

Для вычисления статистических средних необходимо знать основное состояние системы и спектр элементарных возбуждений. Под основным состоянием понимается решение (1.3) с низшей энергией, а возбуждения есть решения с большей энергией [3].

### 1.1. Приближение невзаимодействующих электронов

Для невзаимодействующих электронов гамильтониан (1.4) существенно упрощается

$$\hat{H} = \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{ext}(r_i) \right), \quad v_{ext}(r_i) = \sum_J \frac{Z_J e^2}{|r_i - R_J|}, \quad (1.5)$$

поэтому решение уравнения Шредингера имеет вид:

$$\Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N) = \prod_i \psi(r_i, s_i). \quad (1.6)$$

Одночастичные состояния определяются согласно

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{ext}(r_i) \right) \psi_{i\sigma} = \varepsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}. \quad (1.7)$$

Разумеется, для тождественных частиц волновую функцию необходимо антисимметризовать. Термодинамическое среднее оператора  $\hat{A}$  для невзаимодействующих электронов вычисляются согласно

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{i\sigma} f(\varepsilon_{i\sigma}) \langle \psi_{i\sigma} | \hat{A} | \psi_{i\sigma} \rangle, \quad (1.8)$$

где введена функция Ферми

$$f(\varepsilon_{i\sigma}) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{i\sigma} - \mu)} + 1}, \quad (1.9)$$

$\beta$  - обратная температура,  $\mu$  - химический потенциал.

Например, средняя энергия находится из выражения

$$E(T) = \sum_{i\sigma} f(\varepsilon_{i\sigma}) \varepsilon_{i\sigma}, \quad (1.10)$$

а плотность частиц будет равна

$$n(r) = \sum_{i\sigma} f(\varepsilon_{i\sigma}) \psi_{i\sigma}(r) \psi_{i\sigma}^*(r) \quad (1.11)$$

Таким образом, все характеристики фермионного газа невзаимодействующих частиц находятся простым суммированием типа (1.10), (1.11).

## 1.2. Приближение Хартри-Фока [5,6]

Приближение Хартри-Фока исторически восходит к работам Д. Хартри [5] и В. Фока [6]. Фок предложил предложить многоэлектронную функцию искать в виде

$$\Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_j(r_i, s_i)], \quad (1.12)$$

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 (1.12) сначала вычислим среднее вида

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \sum_{i\sigma} \int dr \psi_{i\sigma}^*(r) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{ext}(r_i) \right) \psi_{i\sigma}(r) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma_i,\sigma_j} \iint dr dr' \psi_{i\sigma_i}^*(r) \psi_{j\sigma_j}^*(r') \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_{i\sigma_i}(r) \psi_{j\sigma_j}(r') \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma} \iint dr dr' \psi_{i\sigma}^*(r) \psi_{j\sigma}^*(r') \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_{i\sigma}(r') \psi_{j\sigma}(r) \end{aligned} \quad (1.13)$$

Первое слагаемое в правой части (1.13) описывает одночастичный вклад, второе и третье – отвечают за кулоновское отталкивание и обмен.

Варьируя (1.13) относительно одночастичных функций, получим (мы ввели неопределенный множитель Лагранжа  $\varepsilon_{i\sigma}$ , учитывающий условие нормировки)

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right) \psi_{i\sigma}(r) + \sum_{j,\sigma_j} \int dr' \psi_{j\sigma_j}^*(r') \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_{j\sigma_j}(r') \psi_{i\sigma}(r) \\ & - \sum_j \int dr' \psi_{j\sigma}^*(r') \psi_{i\sigma}(r') \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_{j\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(r) \end{aligned} \quad (1.14)$$

Это и есть уравнение Хартри-Фока, которое 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.

Теорема Купмана позволяет установить смысл параметра  $\varepsilon_{i\sigma}$  [3]. Как оказывается, эта энергия в точности совпадает с энергией одночастичных возбуждений.

### 1.3. Обмен и корреляция

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

$$n(r) = N \sum_{s_1, \dots, s_1} \int dr_2 \dots \int dr_N \Psi^*(r, s_1, \dots, r_N, s_N) \Psi(r, s_1, \dots, r_N, s_N). \quad (1.15)$$

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

$$V_{ext} = \int dr v_{ext}(r) n(r). \quad (1.16)$$

Аналогично вклад Хартри записывается в виде

$$V_H = \frac{e^2}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}. \quad (1.16)$$

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

$$n_2(r\sigma, r'\sigma') = N(N-1) \sum_{s_3, \dots, s_N} \int dr_3 \dots \int dr_N \Psi^*(r\sigma, r'\sigma', r_3, s_3, \dots, r_N, s_N) \Psi(r\sigma, r'\sigma', r_3, s_3, \dots, r_N, s_N), \quad (1.15)$$

где предполагается, что волновая функция нормирована на единицу. Для некоррелированных частиц парная функция распадается на произведение, поэтому меру корреляций будем характеризовать  $\Delta n(r\sigma, r'\sigma') = n(r\sigma, r'\sigma') - n(r\sigma)n(r'\sigma')$ .

Парные корреляционные функции описывают распределение электронной плотности в системе взаимодействующих электронов [3,25]. Простой подход к их вычислению излагается в книге [25].

Ниже мы используем их для построения функционала электронной плотности и анализа полученных выражений.

## ГЛАВА 2. ПРОБЛЕМА ВЫЧИСЛЕНИЯ МНОГОЭЛЕКТРОННОЙ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ

Обратимся сначала к вопросу о численном решении уравнения Шредингера для невзаимодействующих частиц. Как было показано в предыдущей главе, такая задача сводится к одночастичной. Если спин-орбитальное взаимодействие отсутствует, то можно рассматривать только пространственное движение электронов. Например, если мы возьмем одномерное уравнение Шредингера, то мы можем использовать узельное представление для численных расчетов, скажем, взяв  $M$  узлов на дискретной сетке для представления волновой функции. Волновую функцию, таким образом, можно интерпретировать как вектор длины  $M$ . В случае задачи на собственные значения мы имеем дело с матрицей, представляющей гамильтониан на дискретном числе узлов, а размер матрицы равен  $M \times M$ . Методы диагонализации заполненной матрицы требуют выполнения  $\sim M^3$  операций (см. [7]). В двумерном случае для оценки размерности матрицы можно взять  $M^2 \times M^2$ , в трехмерном -  $M^3 \times M^3$ . Таким образом, в трехмерном случае требуется  $\sim M^6$  операций. Хотя размерность матрицы может быть велика, в принципе, задача на собственные функции и собственные значения может быть решена при разумном выборе числа узлов сетки.

Проведенные рассуждения демонстрируют рост размерности матрицы с ростом числа степеней свободы (числа частиц). Полезно изучить эти вопросы более детально на конкретных примерах.

### 2.1. Системы с несколькими степенями свободы: молекула водорода

Изучая многоэлектронные системы, полезно обратиться к простейшей системе. Мы выберем в качестве такого примера молекулу водорода. Гамильтониан молекулы записывается в виде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{1}{2} \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} - e^2 \left( \frac{1}{|r_1 - R_1|} + \frac{1}{|r_1 - R_2|} + \frac{1}{|r_2 - R_1|} + \frac{1}{|r_2 - R_2|} \right), \quad (2.1)$$

Собственная функция (2.1) должна быть антисимметрична, поэтому следуя Гайтлеру и Лондону (1927) [8], ее можно выбрать в виде:

$$\Psi_{HL}(r_1, s_1, r_2, s_2) = A [\varphi(r_1 - R_1)\varphi(r_2 - R_2) + \varphi(r_2 - R_1)\varphi(r_1 - R_2)]\chi_{\sigma,\sigma'}(s_1, s_2), \quad (2.2)$$

где  $\varphi(r_1 - R_1)$  - орбитальная функция электрона 1 в поле ядра номер 1 и т.д.,  $\chi_{\sigma,\sigma'}(s_1, s_2)$  - означает спиновой синглет ( полностью антисимметричная спиновая функция двух электронов),  $A$  - нормировочная константа. Отметим, что компоненты данной функции описывают два атома водорода, расположенных в точках  $R_1$  и  $R_2$ , причем спины соответствующих электронов противоположно направлены.

Подставив волновую функцию (2.2) в уравнение Шредингера, мы получим выражение для энергии системы как функцию разности координат между ядрами:

$R = |R_1 - R_2|$ . Минимальное значение энергии получается при  $R_{\min} = 0.87 \text{ \AA}$ , а минимальная энергия равна  $E_{\min} = 3.14 \text{ eV}$ . Полученные значения заметно отличаются от найденных экспериментально значений :

$$E_{\min}^{\text{exp}} = 4.75 \text{ eV} \quad , \quad R_{\min}^{\text{exp}} = 0.74 \text{ \AA} . \quad (2.3)$$

Можно попытаться улучшить волновую функцию, вводя дополнительные варьируемые параметры.

Например, если волновую функцию выбрать в виде детерминанта Слэтера:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \det[\varphi_m(r_1)\alpha(1)\varphi_m(r_2)\beta(2)], \quad (2.4)$$

где  $\varphi_m(r_1)$  и  $\varphi_m(r_2)$  - молекулярные орбитали,  $\alpha(1)$  и  $\beta(2)$  - спин вверх и спин вниз – функции, то можно записать выражения для энергии в функции варьируемых параметров. Получив связанные нелокальные уравнения типа (1.13) могут быть решены численно; они дают

$$E_{\min} = 3.63 \text{ eV} \quad , \quad R_{\min} = 0.74 \text{ \AA} . \quad (2.5)$$

Более точное выражение для энергии связи и межатомного расстояния было получено в работе Джемса и Коулиджа (1933). В их работе волновая функция искалась в виде произведения спинового синглета на пространственную функцию двух аргументов, зависящую от  $M$  параметров:  $p_1, p_2, \dots, p_M$ . При этом средняя энергия будет также функцией пробных параметров:  $E(p_1, p_2, \dots, p_M)$ . При  $M = 13$  минимизация средней энергии приводит к

$$E_{\min} = 4.70 \text{ eV} \quad , \quad R_{\min} = 0.740 \text{ \AA} \quad , \quad (2.6)$$

что неплохо согласуется с экспериментальными значениями, определяемыми выражением (2.3).

Приведем качественные соображения, определяющие оценку необходимого набора параметров для получения требуемой точности.

Для молекулы водорода число необходимых переменных можно полагать равным:  $6-1=5$ , что обусловлено аксиальной симметрией. Пусть число параметров на одну степень свободы для достижения заданной точности равно  $p$ . Требуемая точность порядка  $O(10^{-2})$  для энергии приводит к необходимости вычислять волновую функцию с точностью  $O(10^{-1})$ . Мы можем полагать, что  $3 \leq p \leq 10$ . Следовательно, необходимо ввести  $M = p^5 = 3^5 \div 10^5 \approx 10^2 \div 10^5$  параметров.

Таким образом, даже если исходить из верхней оценки, то такая задача может быть реализована с использованием современных компьютерных мощностей.

## 2.2. Точность аппроксимации для многоэлектронных систем

Пусть мы имеем молекулу, состоящую из  $N_A$  атомов с полным числом взаимодействующих электронов  $N$ . Пока не будем принимать во внимание спин и симметрию системы. Из соображений, приведенных в предыдущем разделе, мы можем считать, что число варьируемых параметров  $M$ , необходимых для достижения требуемой точности, можно найти из соотношений

$$M = p^{3N}, \quad 3 \leq p \leq 10. \quad (2.7)$$

Требуется найти минимум энергии в пространстве размерности  $M$ . Пусть  $\bar{M}$  максимально достижимое при имеющейся компьютерной платформе и некоторой оптимизированной программе, а  $\bar{N}$  - соответствующее число электронов. Тогда из (2.7) мы получаем:

$$\bar{N} = \frac{1 \ln \bar{M}}{3 \ln p}. \quad (2.8)$$

Пусть оптимистически выбрано:  $\bar{M} \approx 10^9$  и  $p = 3$ . Это дает шокирующий результат

$$\bar{N} = \frac{1}{3} \frac{9}{0.48} \approx 6. \quad (2.9)$$

Используя более совершенный алгоритм или компьютер с большей производительностью, мы сможем повысить немного число рассматриваемых электронов  $\bar{N} \approx 20$ . Но имеющаяся в (2.7) экспонента создает непреодолимые трудности, которые принято называть «экспоненциальной ямой».

Подойдем к этому вопросу с другой точки зрения. Пусть у нас имеется  $N = 100$  электронов и мы хотим оценить число параметров  $M$  (размерность пространства), которое необходимо выбрать для достижения данной точности. Пусть  $p = 3$ , тогда мы имеем

$$M = 3^{300} \approx 10^{150}. \quad (2.10)$$

Разумеется, организация работы в таком пространстве находится за пределами возможностей современных компьютерных технологий.

Сформулированная проблема имеет своей природой большое число электронов. У нее имеется и другие проявления.

### 2.3. Катастрофа Ван Флека: природа «экспоненциальной ямы»

Еще в 30 годах прошлого века известный специалист по теории магнетизма Ван Флек [9] задался вопросом: Является ли волновая функция для системы  $N$  электронов ( $N > N_0$ , где  $N_0 \approx 10^3$ ) приемлемой физической концепцией? Другими словами, можно ли численно реализовать волновую функцию для многоэлектронной системы? Его подтолкнули к этому исследования спиновых систем по теории возмущений, выполненные Инглесом [10]. Поэтому правильной назвать обсуждаемую проблему катастрофой Ван Флека-Инглеса.

Сначала приведем соображения, показывающее природу проблемы. Во-первых, попытаемся понять, можно ли многоэлектронную волновую функцию вычислить с заданной точностью. Во-вторых, можно ли многоэлектронную функцию записать в память некоего воображаемого компьютера.

Начнем с обсуждения проблемы ортогональности. Пусть мы имеем  $N_M$  слабо перекрывающихся молекул, каждая из которых характеризуется  $n$  - числом взаимодействующих электронов с точной волновой функцией  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$  и приближенной функцией  $\tilde{\psi}(r_1, r_2, \dots, r_n)$ . Положим  $n = 10$  и потребуем, что приближенная функция найдена с требуемой точностью, если

$$\langle \tilde{\psi}, \psi \rangle = 1 - \varepsilon, \quad \text{где } \varepsilon = 10^{-2}, \quad (2.11)$$

что выбрано для оценки разумной погрешности. Тогда для  $N_M$ -молекулярной системы с  $N_M \approx 10^2$ , и если взять полное число электронов  $N = 10^3$ , то мы имеем

$$\langle \tilde{\Psi}, \Psi \rangle = (1 - \varepsilon)^{N_A} \approx e^{-\varepsilon N_A} \approx 0.37, \quad (2.12)$$

что можно считать приемлемым, если мы потребуем, чтобы точность аппроксимации была порядка единицы. Если взять полное число электронов  $N = 10^4$ , то мы получим

$$\langle \tilde{\Psi}, \Psi \rangle \approx e^{-10} \approx 5 \cdot 10^{-5}, \quad (2.12)$$

т.е. улучшенная функция оказывается практически ортогональной к исходной.

Обсудим теперь проблему записи многоэлектронной волновой функции. Предположим, что мы нашли приближенное значение волновой функции и хотим записать ее в память компьютера. Пусть  $q$  бит необходимо для записи волновой функции на одну переменную. Тогда для записи полного числа переменных требуется

$$B = q^{3N} \quad (2.13)$$

бит. Для  $q = 3$  бит на переменную, при  $N = 10^3$ , мы получаем

$$B = 10^{1500} . \quad (2.13)$$

Очевидно, что во всей Вселенной нет такого количества памяти для записи волновой функции.

Подводя итоги наших рассуждений, мы можем констатировать, что многоэлектронная волновая функция оказывается плохой переменной. В более общем плане она имеет только символический характер: мы можем аналитически задать ее для свободных частиц, но учет взаимодействия приведет к численной нестабильности. Более того, мы не можем сохранить информацию о ней в памяти компьютера.

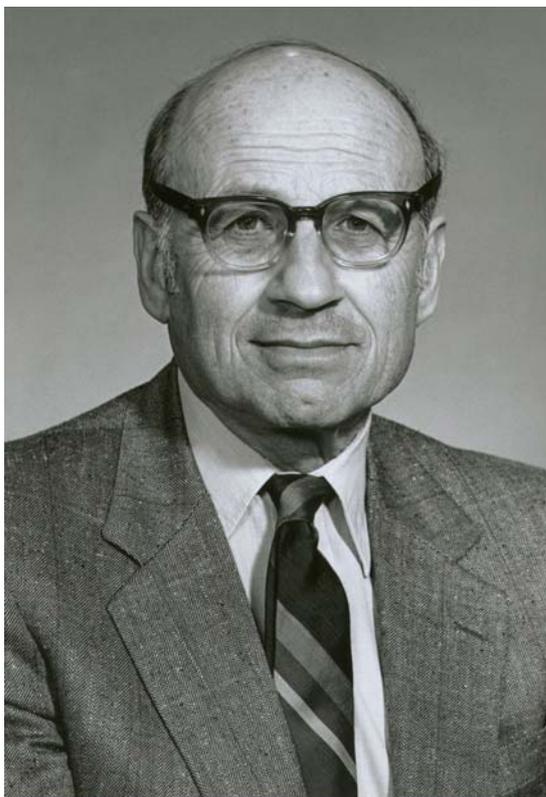
Завершая изложение, мы хотим процитировать строки известной поэмы из Лонгфелло: *«Так поступает с нами природа и отбирает у нас одну игрушку за другой»*.

#### 2.4. Прорыв из «экспоненциальной ямы»

Из предыдущего раздела следует вывод о невозможности описания многоэлектронных систем с большим числом электронов в терминах численно заданной волновой функции. Напомним, что представляющие физический интерес

твёрдые системы содержат  $N \approx 10^{22}$  электронов в кубическом сантиметре. Спрашивается, как можно рассчитать наблюдаемые в таких системах?

Ответ был найден в работах Вальтера Кона с сотрудниками, в которых было показано, что волновую функцию основного состояния можно однозначно отобразить на электронную плотность. Иными словами, наиболее важная информация о многоэлектронной системе может быть получена из электронной плотности, которая подчиняется уравнению, зависящему от трех переменных. Это достижение дало серьезный толчок для развития квантовой химии и вычислительной физики сложных конденсированных систем. Работы Кона были отмечены Нобелевской премией по химии в 1998 г. (см.[11]).



Вальтер Кон (**Walter Kohn**) – лауреат Нобелевской премии по химии 1998 г.

Отметим, что В. Кона внес существенный вклад в развитие современной теории твердого тела. Укажем его наиболее важные результаты (см. [4]):

1. Метод Кона-Латтинжера (метод эффективной массы для примесных центров в полупроводниках). Этот метод широко используется в физике полупроводников;
2. Коновская особенность в диэлектрической проницаемости электронного газа;
3. Исследование кинетики носителей в примесных полупроводниках (совместно с Латтинжером). Формулировка идеи самоусредняемости кинетических коэффициентов.

Перечисленные результаты вошли в учебники по физике твердого тела [3] и физики полупроводников [4]. Однако наибольшую популярность в научном сообществе Кону принесла деятельность, приведшая к разработке метода функционала электронной плотности. История открытия метода образно изложена самим Коном в его Нобелевской лекции [11]. В настоящее время написано много монографий, посвященных методу функционала плотности [13-19], где заинтересованный читатель найдет дополнительный материал.

В следующей главе мы дадим изложение теории Кона.

## ГЛАВА 3. МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Основное положение метода функционала плотности (Density functional theory) 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 (точки наблюдения) 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]. В работе Мермина [12] доказательство теоремы типа Кона и Хоэнберга распространено на системы при произвольной температуре. 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 физических систем. Для более углубленного изучения метода функционала плотности следует обратиться к монографиям и обзорным статьям [13-20].

### 3.1. Метод Томаса-Ферми: пример 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.

Первоначально метод был предложен в работах Томаса и Ферми, выполненных в 1927 г. [21,22]. 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:

$$\frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int dr (n(r))^{5/3} . \quad (3.1)$$

Отметим, что мы выбрали атомную систему единиц, когда длина измеряется в боровских радиусах:  $a = \hbar^2 / me^2$ , а энергия в единицах:  $e^2 / a$ .

Комбинируя выражения (3.1), (1.16) и (1.17), мы найдем:

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int dr (n(r))^{5/3} + \int dr v_{ext}(r) n(r) + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}. \quad (3.2)$$

Необходимо учесть условие, фиксирующее число частиц в системе

$$\int dr n(r) = N. \quad (3.3)$$

Чтобы провести варьирование по плотности, введем множитель Лагранжа, позволяющий освободиться от связи. Для этого составим функционал:

$$\Omega_{TF}[n] = E_{TF}[n] - \mu \left( \int dr n(r) - N \right). \quad (3.4)$$

Варьируя функционал, получаем

$$\int dr \left\{ \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} (n(r))^{2/3} + v(r) - \mu \right\} \delta n(r) = 0, \quad (3.5)$$

где

$$v(r) = v_{ext}(r) + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} \quad (3.6)$$

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

Условие стационарности дает:

$$\frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} (n(r))^{2/3} + v(r) - \mu = 0. \quad (3.7)$$

Это выражение можно записать в виде

$$n(r) = \left( \frac{2}{(3\pi^2)^{2/3}} (\mu - v(r)) \right)^{3/2}. \quad (3.8)$$

Если мы представим себе электрон, движущийся во внешнем самосогласованном поле  $v(r)$  и будем считать, что справедливо квазиклассическое приближение и статистика Ферми, то мы получим формулу (3.8). С другой стороны, самосогласованное поле подчиняется уравнению Пуассона, решение которого как раз и есть (3.6). Коль скоро плотность электронов найдена и задан внешний потенциал, мы можем рассчитать энергию электронного газа и другие характеристики.

Ранее теория Томаса-Ферми была 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.

### 3.2. Теоремы Кона-Хоэнберга

Теория Томаса-Ферми указывает на одно важное свойство взаимодействующего электронного газа: средняя энергия определяется только плотностью  $n(r)$ . Конечно, выражение (3.2) является приближенным, но можно надеяться что такое же свойство будет справедливым и в более общем случае.

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  $n(r)$ .*

В условиях теоремы речь идет о системе взаимодействующих электронов:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}, \quad (3.9)$$

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

Для анализа удобнее использовать представление вторичного квантования, определив фермионные операторы рождения и уничтожения [23]:

$$\hat{\psi}(r) = \sum_{i\sigma} \hat{c}_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(r), \quad \hat{\psi}^+(r) = \sum_{i\sigma} \hat{c}_{i\sigma}^+ \psi_{i\sigma}^*(r), \quad (3.10)$$

где  $\hat{c}_{i\sigma}^+$  и  $\hat{c}_{i\sigma}$  - соответственно операторы рождения и уничтожения, подчиняющиеся антикоммутиационным соотношениям:

$$\hat{c}_{i\sigma} \hat{c}_{i'\sigma'}^+ + \hat{c}_{i'\sigma'}^+ \hat{c}_{i\sigma} = \delta_{ii'} \delta_{\sigma\sigma'}, \quad (3.11)$$

а функции  $\psi_{i\sigma}(r)$  определены в первой главе.

Гамильтониан (3.9) перепишем в виде (в атомных единицах):

$$H = T + V_{ext} + U, \quad (3.12)$$

где

$$T = \frac{1}{2} \int dr \nabla \hat{\psi}^+(r) \nabla \hat{\psi}(r), \quad (3.13)$$

$$V_{ext} = \int dr v_{ext}(r) \hat{\psi}^+(r) \hat{\psi}(r), \quad (3.14)$$

$$U = \frac{1}{2} \int dr dr' \hat{\psi}^+(r') \hat{\psi}^+(r) \frac{1}{|r-r'|} \hat{\psi}(r) \hat{\psi}(r'). \quad (3.15)$$

Электронная плотность определяется усреднением оператора плотности  $\hat{\psi}^+(r) \hat{\psi}(r)$  по основному состоянию  $\Psi$  соотношением

$$n(r) = \langle \Psi | \hat{\psi}^+(r) \hat{\psi}(r) | \Psi \rangle . \quad (3.16)$$

Среднюю энергию можно вычислить исходя из выражения:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | (V + T + U) | \Psi \rangle = \int dr v_{ext}(r) n(r) + \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle . \quad (3.17)$$

Перейдем к доказательству теоремы. Доказательство проводится от противного.

Пусть  $n(r)$  плотность  $N$  электронов в потенциале  $v_{ext}^1$ , с соответствующей функцией  $\Psi^1$  и средней энергией  $E^1$ . Тогда

$$E^1 = \langle \Psi^1 | H^1 | \Psi^1 \rangle = \int dr v_{ext}^1(r) n(r) + \langle \Psi^1 | (T + U) | \Psi^1 \rangle , \quad (3.18)$$

где  $H^1$  полный гамильтониан системы в потенциале  $v_{ext}^1$ . Пусть теперь существует второй потенциал  $v_{ext}^2$ , неравный  $v_{ext}^1 + const$ , соответствующий волновой функции  $\Psi^2$ , которая дает ту же самую плотность  $n(r)$ . Тогда

$$E^2 = \langle \Psi^2 | H^2 | \Psi^2 \rangle = \int dr v_{ext}^2(r) n(r) + \langle \Psi^2 | (T + U) | \Psi^2 \rangle . \quad (3.19)$$

Так как  $\Psi^1$  предполагается невырожденной, вариационный принцип дает для  $\Psi^1$  оценку

$$\begin{aligned} E^1 &< \langle \Psi^2 | H^1 | \Psi^2 \rangle = \int dr v_{ext}^1(r) n(r) + \langle \Psi^2 | (T + U) | \Psi^2 \rangle = \\ &= E^2 + \int dr [v_{ext}^1(r) - v_{ext}^2(r)] n(r) \end{aligned} . \quad (3.20)$$

Рассуждая подобным образом, мы получим

$$E^2 < \langle \Psi^1 | H^2 | \Psi^1 \rangle = E^1 + \int dr [v_{ext}^2(r) - v_{ext}^1(r)] n(r) . \quad (3.21)$$

Складывая выражения (3.20) и (3.21), получим

$$E^1 + E^2 < E^1 + E^2 . \quad (3.22)$$

Мы приходим к заключению, что наше предположение относительно существования второго потенциала  $v_{ext}^2$ , неравного  $v_{ext}^1 + const$ , соответствующим той же самой плотности  $n(r)$ , неверно.

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

Согласно первой теореме Кона-Хоэнберга есть взаимнооднозначное 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 определяются плотностью, то существует функционал

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int dr v_{ext}(r)n(r), \quad (3.23)$$

или

$$E_{HK}[n] = F_{HK}[n] + \int dr v_{ext}(r)n(r), \quad (3.24)$$

где

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n]. \quad (3.25)$$

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

### 3.3. Конечные температуры: теория Мермина

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

$$E_{HK}[n] = F_{HK}[n] + \int dr v_{ext}(r)n(r). \quad (3.26)$$

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 нулевой температуре. Например, если мы выключим взаимодействие, то получим вырожденный ферми-газ при нулевой температуре, а в при наличии взаимодействия – ферми-газ при конечной температуре. Спрашивается: можно ли обобщить проведенные рассуждения на случай взаимодействующих электронов при конечных температурах?

Исходя из большого канонического распределения [24] покажем, что термодинамический потенциал представим в виде выражения:

$$\Omega[n] = F_{HK}[n] + \int dr v_{ext}(r)n(r), \quad (3.27)$$

минимум которого определит равновесную электронную плотность, однозначно связанную с внешним потенциалом.

Чтобы показать это, выразим термодинамический потенциал через матрицу плотности  $\rho$  [24]:

$$\Omega[n] = Tr \rho \left( H - \mu N + \frac{1}{\beta} \ln \rho \right), \quad (3.28)$$

минимум которого дает равновесное распределение:

$$\rho_0 = \frac{e^{-\beta(H-\mu N)}}{Tr e^{-\beta(H-\mu N)}}, \quad (3.29)$$

а электронная плотность определяется выражением

$$n(r) = Tr \rho_0 \hat{\psi}^+(r) \hat{\psi}(r). \quad (3.30)$$

Отметим, что для термодинамического потенциала справедливо неравенство [24]:

$$\Omega[\rho] \geq \Omega[\rho_0], \quad \rho \neq \rho_0. \quad (3.31)$$

Приступим теперь к доказательству теоремы Кона-Хоэнберга-Мермина. Схема доказательства совершенно аналогична теореме Кона-Хоэнберга, поэтому мы отметим лишь наиболее важные моменты. Действуем по аналогии: пусть  $n(r)$  плотность  $N$  электронов в потенциале  $v_{ext}^1$ , с соответствующей матрицей  $\rho^1$  и потенциалом  $\Omega^1$ . Тогда

$$\begin{aligned} \Omega^2 &= Tr \rho^2 \left( H^2 - \mu N + \frac{1}{\beta} \ln \rho^2 \right) < Tr \rho^1 \left( H^2 - \mu N + \frac{1}{\beta} \ln \rho^1 \right) = \\ &= \Omega^1 + \int dr (v_{ext}^2(r) - v_{ext}^1(r)) n(r) \end{aligned} \quad (3.32)$$

Рассуждая в обратном порядке, мы получим обратное неравенство, которые в совокупности приводят к противоречию

$$\Omega^1 + \Omega^2 < \Omega^1 + \Omega^2. \quad (3.33)$$

Таким образом, мы приходим к выводу об однозначной связи между плотностью электронов и внешним потенциалом. Важно также, что проведенные выше рассуждения устанавливают связь между плотностью частиц и соответствующей матрицей плотности  $n \leftrightarrow \rho_0$ . Отсюда можно сделать (по аналогии со старой теоремой Кона-Хоэнберга) вывод о существовании универсального функционала:

$$F[n] = Tr \rho_0 \left( T + U + \frac{1}{\beta} \ln \rho_0 \right). \quad (3.34)$$

Суммируя, мы приходим к справедливости выражения (3.27).

### 3.4. Обобщение на другие системы

Теорема Кона-Хоэнберга может быть обобщена на случай систем, обладающих набором волновых функций основного состояния, т.е. для вырожденных систем. Это доказательство можно найти в статье Кона [11].

Важное значение имеет описание электронов в ферромагнитных металлах, где имеется поляризация по спину. Для системы, поляризованной по спину, следует рассматривать две группы электронов с плотностями  $n_{\uparrow}$  и  $n_{\downarrow}$ . В этом случае можно сформулировать обобщенную теорему Кона-Хоэнберга, которая гласит, что внешний потенциал является однозначной функцией  $n_{\uparrow}$  и  $n_{\downarrow}$ . Доказательство проводится по схеме, изложенной в данной главе (см. подробнее Глава 6). Подобная теорема имеет место и для сверхпроводников.

Теория Кона-Хоэнберга обобщена на нестационарные системы. Мы кратко изложим теорему Кона-Хоэнберга в главе 5.

Имеется также обобщение теории Кона-Хоэнберга на случай систем, находящихся во внешних полях: электрическом и магнитном. Особенность в присутствии магнитного поля состоит здесь в том, что помимо скалярного потенциала необходимо ввести векторный потенциал. В этом случае устанавливается однозначное соответствие между двумя парами переменных: скалярным потенциалом и плотностью электронов и векторным потенциалом и током. Развита по данной схеме теория применима для расчета магнитного отклика многоэлектронных систем.

## ГЛАВА 4. УРАВНЕНИЕ КОНА-ШЭМА (Kohn-Shame Ansatz)

Доказанные в предыдущем разделе теоремы имеют важное значение, однако они не дают практических методов для вычисления наблюдаемых величин. Мы можем установить вид функционала Кона-Хоэнберга только для невзаимодействующего газа или для системы частиц, описываемых в приближении Томаса-Ферми. Практическое значение метод 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.

### 4.1. Модельная (вспомогательная) система

Идея Кона и Шэма состоит в замене гамильтониана сложной системы (3.9) 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.

Полезно начать с изложение с простого примера. Обратимся к приближению Хартри (см. Гл. 1). В этом приближении каждый электрон движется в эффективном одночастичном потенциале:

$$v_H(r) = -\frac{Z}{r} + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|}, \quad (4.1)$$

где первое слагаемое описывает потенциал ядра с зарядом  $Z$  (в атомных единицах), а второе – потенциал, обусловленный остальными электронами с плотностью  $n(r)$ .

Таким образом, волновая функция каждого электрона подчиняется уравнению

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(r) \right) \psi_j(r) = \varepsilon_j \psi_j(r), \quad (4.2)$$

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

$$n(r) = \sum_j |\psi_j(r)|^2, \quad (4.3)$$

где индекс  $j$  пробегает по всем состояниям, которые заполнены электронами в соответствии с принципом Паули. Уравнения (4.1)-(4.3) называются уравнениями самосогласованного поля или уравнениями Хартри.

Уравнение (4.2) 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:

$$E_{HK}[n] = T_S[n] + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + \int dr v_{ext}(r)n(r), \quad (4.4)$$

где первое слагаемое  $T_S[n]$  - есть кинетическая энергия свободных электронов с плотностью  $n(r)$ , соответствующей энергии основного состояния. Варьируя соотношение (4.4) по плотности, мы получим

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + v_{ext}(r) - \varepsilon = 0, \quad (4.5)$$

где введен множитель Лагранжа, связанный с сохранением числа частиц. Второе и третье слагаемые есть как раз эффективный потенциал типа (4.1) (если положить  $v_{ext}(r) = -\frac{Z}{r}$ ) и уравнения (4.2) при условии (4.3).

Таким образом, экстремум функционала Кона-Хоэнберга при соответствующем выборе кинетической энергии приводит к тому же результату, что и теория Хартри.

## 4.2. Вариационный принцип Кона-Хоэнберга

Возвращаясь теперь к системе взаимодействующих электронов, мы сначала несколько переформулируем вариационный принцип. Мы знаем, что уравнение Шредингера можно получить из вариационного принципа:

$$E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle, \quad (4.5)$$

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

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

Здесь  $\Psi_{gs}$  - волновая функция основного состояния.

Таким образом, процедуру варьирования удобно разбить на два этапа. Поскольку пробная функция  $\Psi$  связана с плотностью  $n(r)$  (последняя устанавливается согласно (1.15)), то на первой стадии фиксируем  $n(r)$  и будем варьировать функционал относительно волновой функции; назовем ее  $\Psi[n]$ :

$$E[n] = \min_{\Psi} \langle \Psi[n] | H | \Psi[n] \rangle . \quad (4.6)$$

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

### 4.3. Уравнение Кона-Шэма

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

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle \Psi[n] | (\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}) | \Psi[n] \rangle = T + U + V_{ext} = \\ &= T_S + V_H + V_{ext} + (T - T_S + U - V_H) \end{aligned} \quad (4.7)$$

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

$$V_{xc} = (T - T_S + U - V_H) . \quad (4.8)$$

Выражение (4.8) 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:

$$E_{KS}[n] = T_S[n] + V_H[n] + V_{ext}[n] + V_{xc}[n] . \quad (4.9)$$

Цепочка соотношений, приводимых ниже, поможет нам выполнить варьирование:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_{i\sigma}(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \psi_{i\sigma}(r)} + \left[ \frac{\delta V_H}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{xc}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \psi_{i\sigma}(r)} = 0 , \quad (4.10)$$

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_{i\sigma}(r)} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_{i\sigma}(r), \quad \frac{\delta n(r)}{\delta \psi_{i\sigma}(r)} = \psi_{i\sigma}(r). \quad (4.11)$$

Условие нормировки, мы можем учесть вводя множитель Лагранжа (обозначаемый ниже  $\varepsilon_{i\sigma}$ ). Собирая все выражения вместе, мы приходим к уравнению Кона-Шэма:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_{i\sigma}(r) + v_{KS}(r) \psi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(r), \quad (4.12)$$

где потенциал Кона-Шэма определяется выражением:

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r), \quad (4.13)$$

$$v_H(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|}, \quad (4.14)$$

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta V_{xc}}{\delta n(r)}, \quad (4.15)$$

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\psi_{i\sigma}(r)|^2. \quad (4.16)$$

Уравнение (4.12) (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 (4.13). Смысл первых двух слагаемых, определяющих потенциал, мы уже обсуждали, когда говорили об уравнении Хартри (см. Раздел 4.1). 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. Мы

видим какую важную роль играет обменно-корреляционный потенциал в данной теории. Поэтому мы обратимся теперь к выяснению его структуры.

#### 4.4. 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 – это так называемая локальная аппроксимация плотности (local-density approximation или LDA ). Это выражение получается, если

$$V_{xc}^{LDA} = \int dr v_{xc}(n(r))n(r), \quad (4.17)$$

где  $v_{xc}(n)$  - есть обменно-корреляционная энергия на одну частицу однородного электронного газа. Обменная часть энергии для однородного газа была вычислена ранее [25] и в атомных единицах записывается в виде:

$$v_x(n) = -\frac{0.458}{r_s(n)}, \quad (4.18)$$

где  $r_s(n) = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}$ .

Корреляционная часть энергии для однородного газа была вычислена впервые Е.П. Вигнером (см. [25]).

$$v_c(n) = -\frac{0.44}{r_s(n) + 7.8}. \quad (4.19)$$

Имеется интерполяционная формула, позволяющая получить выражение для обменно-корреляционной энергии, справедливое при любой плотности [19,26]:

$$v_{xc}(n) = -\frac{1.222}{r_s(n)} - 0.066 \ln\left(1 + \frac{11.4}{r_s(n)}\right). \quad (4.20)$$

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

Существует большое число работ, в которых были предложены многочисленные обобщения и усовершенствования LDA. Перечислим кратко основные подходы:

- 1) Получено выражение 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) Построена 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:

$$V_{xc}^{GGA} = V_{xc}^{LDA} + \int dr f(n(r), |\nabla n(r)|) n(r), \quad (4.21)$$

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

#### 4.5. Метод решения уравнения Кона-Шэма

Уравнение Кона-Шэма позволяет найти электронную плотность и энергию основного состояния многоэлектронной системы в рамках одночастичного уравнения (4.12)

(системы уравнений). Для удобства мы приведем 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:

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \quad , \quad v_H = \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|},$$

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

- 3) Затем находится волновая функция  $\psi_{i\sigma}$  и энергии  $\varepsilon_{i\sigma}$  согласно (4.12).

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

- 4) После этого находится уточненное значение электронной плотности

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

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

Схематически процесс итераций выглядит так:

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

Понято, что простой метод контроля - это сходимость функционала полной энергии.

По вычисленным значениям плотности производится расчет наблюдаемых характеристик системы.

## Self-Consistent Kohn-Sham Equations

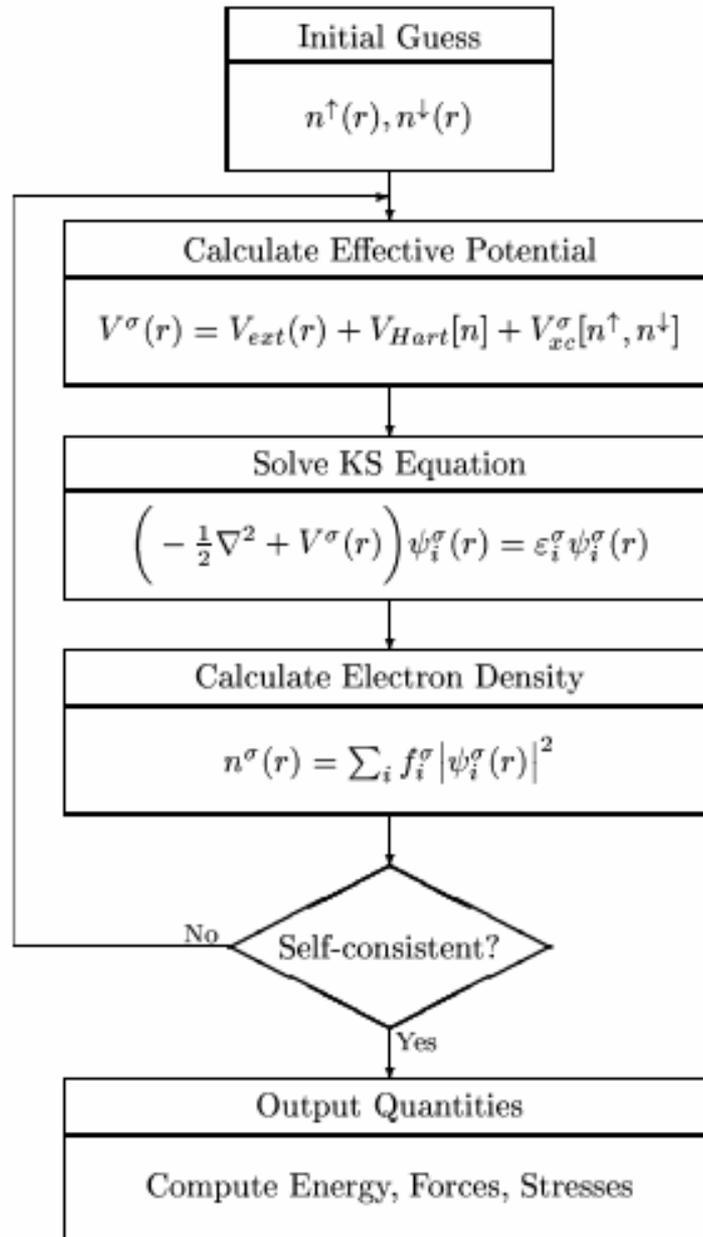


Рис. 4.1. Блок схема интегрирования уравнения Кона-Шэма. На первом этапе задается затравочная плотность заряда, далее вычисляется самосогласованный потенциал, затем решается уравнение Кона-Шэма, решения которого позволяют найти уточненное значение электронной плотности. Далее процедура повторяется, пока не будет достигнута сходимость. Полученные значения плотности и энергий используются для расчета наблюдаемых характеристик системы.

#### 4.6. 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.

Подробное сравнение для атомных систем было проведено в работе [26]. Рисунок (4.2) иллюстрирует зависимость энергии молекулы водорода от расстояния для различных схем вычисления, включая приближение локальной плотности.

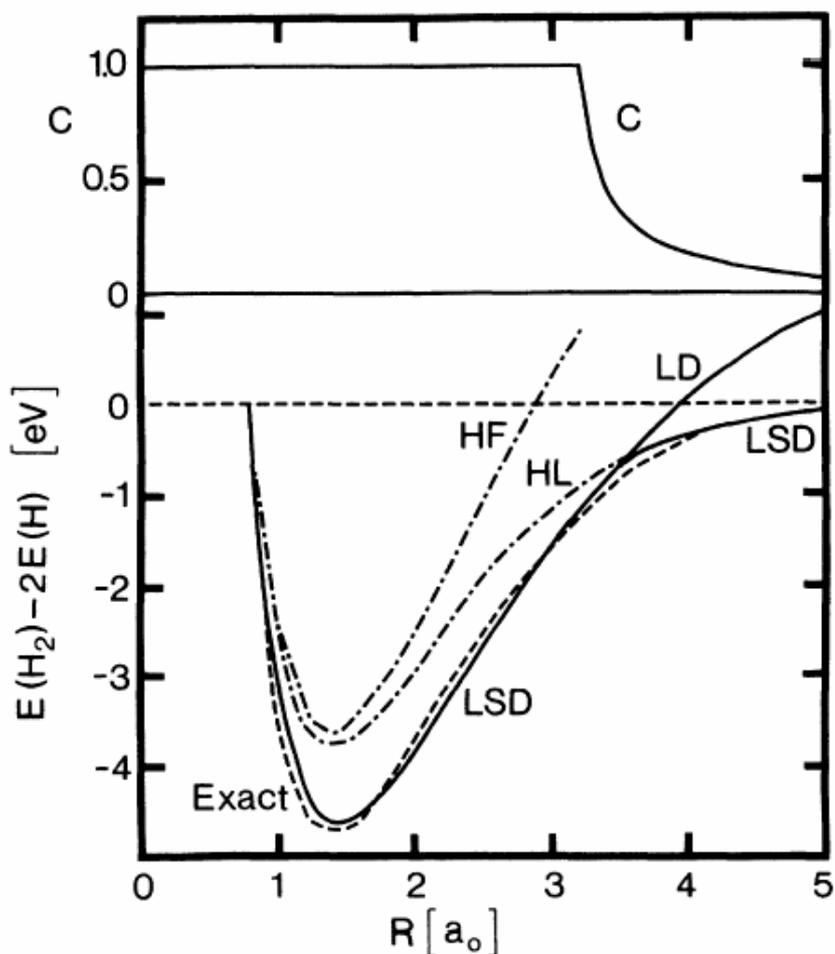


Рис. 4.2. Зависимость энергии основного состояния молекулы водорода от расстояния между ядрами для различных приближенных схем.

В таблице на рис. 4.3 приведены результаты сравнения ионизационного потенциала для группы атомов, полученные с использованием различных приближений.

**TABLE III. Ionization potentials in eV of some light atoms calculated in the LSD, LD (Ref. 76), and HF- $\Delta$ SCF (Ref. 79) approximations and compared with experimental results (Ref. 80).**

Atom	LSD	LD	HF- $\Delta$ SCF	Expt.
H	13.4	12.0	...	13.6
He	24.5	26.4	...	24.6
Li	5.7	5.4	5.3	5.4
Be	9.1	...	8.0	9.3
B	8.8	...	7.9	8.3
C	12.1	...	10.8	11.3
N	15.3	...	14.0	14.5
O	14.2	16.5	11.9	13.6
F	18.4	...	16.2	17.4
Ne	22.6	22.5	19.8	21.6
Na	5.6	5.3	4.9	5.1
Ar	16.2	16.1	14.8	15.8
K	4.7	4.5	4.0	4.3

Рис. 4.3. Потенциалы ионизации, полученные различными методами, в частности, методом функционала плотности

Как видно из таблицы, результаты расчета по методу Кона-Шэма не очень сильно отличаются от расчетов, полученных другими методами. В дальнейшем мы приведем результаты расчета для более сложных систем, которые, как было объяснено выше, не могут в принципе быть получены другими методами. Очевидно, что в этом случае сравнение могут быть произведены только с результатами экспериментального изучения многоэлектронных систем.

## ГЛАВА 5. ВРЕМЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МЕТОДЕ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ (TDDFT)

Теория Кона-Шэма, изложенная в предыдущем разделе, 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. Нас будет интересовать функция отклика системы на внешнее воздействие. Следует различать случай, когда возмущение мало, тогда применима стандартная теория линейного отклика – формула Кубо. Расчет в этом случае может быть выполнен по обычной схеме Кубо – необходимо знать невозмущенные собственные функции и собственные значения. Если же взаимодействие сильное, то необходимо перестроить теорию так, чтобы внешнее поле можно было точно включать в формализм теории Кона-Шэма.

В работах [27-30,17,18] были сделаны первые попытки распространить теорию Кона-Шэма на случай нестационарных систем (Time-dependent density functional theory – DDFT).

### 5.1. Вариационный принцип Френкеля

Для формулировки нестационарного подхода необходимо иметь вариационный принцип для случая нестационарных квантово-механических систем. Такой вариационный принцип был сформулирован Я.И. Френкелем [31].

Составим действие вида

$$A[\Psi] = \int_{t_0}^{t_2} dt \left\langle \Psi(t) \left| \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) \right| \Psi(t) \right\rangle = \int_{t_0}^{t_2} dt \int dr \Psi^*(r, t) \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) \Psi(r, t). \quad (5.1)$$

Если при варьировании (5.1) игнорировать условие нормировки  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ , то результат вариации будет равен:

$$\delta A[\Psi] = \int_{t_1}^{t_2} dt \int dr \delta \Psi^*(r, t) \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) \Psi(r, t) = 0. \quad (5.2)$$

Отсюда немедленно следует уравнение Шредингера:

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) \Psi(r, t) = 0. \quad (5.3)$$

Введем теперь неопределенный множитель Лагранжа, тогда можно ввести новый функционал:

$$\tilde{A}[\Psi] = \int_{t_0}^{t_2} dt \int dr \left\{ \Psi^*(r, t) \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) \Psi(r, t) - \lambda(t) \Psi^*(r, t) \Psi(r, t) \right\}. \quad (5.4)$$

Если проварьировать (5.4), то мы получим

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = H\Psi(r, t) + \lambda(t)\Psi(r, t). \quad (5.5)$$

Сделаем преобразование волновой функции

$$\Psi(r, t) = e^{-i \int_0^t d\tau \lambda(\tau)} \tilde{\Psi}(r, t). \quad (5.6)$$

Подставив выражение (5.6) в (5.5), мы получим

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) \tilde{\Psi}(r, t) = 0. \quad (5.7)$$

Проведенные вычисления показывают, что уравнение Шредингера может быть получено из вариационного принципа, причем можно игнорировать условие нормировки.

Следует иметь в виду, что вариационный принцип Френкеля имеет формальный смысл, поскольку в рамках этого подхода нет условия ограниченности (полуограниченности) функционала.

## 5.2. Функционал плотности для нестационарных систем

Нас будет интересовать гамильтониан системы, находящейся во внешнем поле:

$$H(t) = T + V(t) + U, \quad (5.8)$$

где

$$T = \frac{1}{2} \int dr \nabla \hat{\psi}^+(r) \nabla \hat{\psi}(r), \quad (5.9)$$

$$V(t) = \int dr v(r, t) \hat{\psi}^+(r) \hat{\psi}(r), \quad (5.10)$$

$$U = \frac{1}{2} \int dr dr' \hat{\psi}^+(r') \hat{\psi}^+(r) \frac{1}{|r - r'|} \hat{\psi}(r) \hat{\psi}(r'). \quad (5.11)$$

Будем полагать, что  $v(r, t) = v_0(r) + v_{ext}(r, t)$ , где  $v_0(r)$  - статический потенциал,  $v_{ext}(r, t)$  - переменная часть потенциала.

Волновая функция подчиняется уравнению вида

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H(t) \right) \Psi(r, t) = 0. \quad (5.12)$$

Формально решение (5.12) может быть записано в виде:

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau H(\tau)} |\Psi(t_0)\rangle, \quad (5.13)$$

где  $\hat{T}$  - оператор хронологического упорядочивания.

Уже отсюда видно, что нестационарный потенциал отображается на волновую функцию.

Последовательность теорем, приводимых ниже, позволяет получить динамическое уравнение Кона-Шэма. Если читателя интересует практический результат, то следует обратиться непосредственно к уравнению (5.27).

**Теорема I.** Для любого одночастичного потенциала  $v(r, t)$ , разложимого в ряд Тейлора вблизи точки  $t = t_0$ , существует взаимнооднозначное отображение  $v(r, t) \rightarrow n(r, t)$ , определяемое решением нестационарного уравнения Шредингера с начальным условием  $\Psi(t_0) \equiv \Psi_0$  и последующим вычислением по решению электронной плотности  $n(r, t)$ .

Пусть имеются два потенциала  $v(r, t)$  и  $v'(r, t)$ , которые отличаются более чем на зависящую функцию от времени:  $v(r, t) - v'(r, t) \neq c(t)$ . Это, разумеется, не означает, что они не могут совпадать при  $t = t_0$ . Однако, так как потенциалы разложимы в ряд Тейлора, то должно существовать такое ненулевое  $k$ , что

$$\frac{\partial^k}{\partial t^k} [v(r, t) - v'(r, t)]|_{t=t_0} \neq const. \quad (5.14)$$

Покажем, что плотности электронов  $n(r, t)$  (соответствует  $v(r, t)$ ) и  $n'(r, t)$  (соответствует  $v'(r, t)$ ) будут различаться, если будет выполнено (5.14).

В качестве первого шага мы покажем, что соответствующие плотности токов  $\vec{j}(r, t)$  и  $\vec{j}'(r, t)$  также различаются. Производная по времени от оператора тока

$$\vec{j}(r, t) = \frac{\hbar}{2i} \sum_j [\nabla \psi_j^*(r) \psi_j(r) - \psi_j^*(r) \nabla \psi_j(r)]$$

определяется стандартным правилом дифференцирования по времени:

$$i\hbar \frac{\partial \vec{j}(r, t)}{\partial t} = \langle \Psi(t) | [\vec{j}(r, t), H] | \Psi(t) \rangle. \quad (5.15)$$

Записав выражение для двух функций  $\Psi(t)$  и  $\Psi'(t)$ , получим:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\vec{j}(r,t) - \vec{j}'(r,t)]_{t=t_0} = \langle \Psi_0 | [\vec{j}(r), H(t_0) - H'(t_0)] | \Psi_0 \rangle = in(r,t) \nabla [v(r,t_0) - v'(r,t_0)]. \quad (5.16)$$

Если потенциалы отличаются при  $t = t_0$ , тогда и токи будут отличаться в бесконечно близкий момент времени после  $t_0$ , а по непрерывности и в любой момент времени. Дифференцируя токи  $k+1$  раз, мы можем получить, что если потенциалы отличаются, то и токи отличаются. Далее, мы можем рассмотреть уравнение непрерывности и показать, что

$$\frac{\partial}{\partial t} [n(r,t) - n'(r,t)]_{t=t_0} = -\text{div} [\vec{j}(r,t) - \vec{j}'(r,t)].$$

Поэтому дифференцируя это соотношение еще  $k+1$  раз, мы найдем

$$\frac{\partial^{k+2}}{\partial t^{k+2}} [n(r,t) - n'(r,t)]_{t=t_0} = -\text{div} \left( n(r,t_0) \nabla \left[ \frac{\partial^{k+1}}{\partial t^{k+1}} (v(r,t) - v'(r,t)) \right]_{t=t_0} \right). \quad (5.17)$$

Итак, если (5.14) имеет место, то (5.17) показывает, что плотности электронов должны различаться.

**Теорема II.** *Существует трехкомпонентный функционал плотности  $\bar{P}[n](r,t)$ , зависящий параметрически от  $(r,t)$  и такой, что плотность частиц и плотность тока, могут быть определены из системы гидродинамических уравнений:*

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}(r,t), \quad (5.18)$$

$$\frac{\partial \vec{j}(r,t)}{\partial t} = \bar{P}[n](r,t), \quad (5.19)$$

с начальными условиями

$$n(r,t_0) = \langle \Psi_0 | \hat{\psi}^\dagger(r) \hat{\psi}(r) | \Psi_0 \rangle$$

и

$$\bar{j}(r, t_0) = \left\langle \Psi_0 \left| \left( \frac{\hbar}{2i} \sum_j [\nabla \hat{\psi}_j^+(r) \hat{\psi}_j(r) - \hat{\psi}_j^+(r) \nabla \hat{\psi}_j(r)] \right) \right| \Psi_0 \right\rangle.$$

Соотношение (5.18) есть просто уравнение непрерывности. Чтобы доказать (5.19), обратимся к соотношению (5.15). Из Теоремы I следует, что потенциал определяется плотностью частиц с точностью до произвольной функции времени это означает, что волновую функцию можно записать в виде  $e^{-i\alpha(t)}\Psi[n](t)$ . Подставив это выражение в (5.15), мы получим уравнение (5.19) с векторным функционалом в виде:

$$\bar{P}[n](r, t) = \left\langle \Psi[n](t) \left| [\bar{j}(r, t), H] \right| \Psi[n](t) \right\rangle. \quad (5.20)$$

**Теорема III.** Действие (5.1) может быть выражено как функционал плотности:  $A[n]$ , причём

$$A[n] = B[n] - \int_{t_0}^{t_2} dt \int dr v(r, t) n(r, t), \quad (5.21)$$

где  $B[n]$  - универсальный функционал плотности, а потенциал  $v(r, t)$  удовлетворяет всем ограничениям, сформулированным в условии Теоремы I. Функционал  $A[n]$  имеет стационарную точку, определяемую выражением:

$$\frac{\delta A[n]}{\delta n(r, t)} = 0. \quad (5.22)$$

Доказательство основано на том факте, что при вычисления среднего

$$\left\langle \Psi(t) \left| \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - T - V - U \right) \right| \Psi(t) \right\rangle$$

волновая функция может быть выражена через плотность частиц. При этом часть действия, не содержащая временного потенциала, будет универсальной функцией плотности:

$$B[n] = \int_{t_0}^{t_2} dt \left\langle \Psi[n](t) \left| \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - T - U \right) \right| \Psi[n](t) \right\rangle. \quad (5.23)$$

Выделим из (5.23) часть действия

$$S[n] = \int_{t_0}^{t_2} dt \left\langle \Psi[n](t) \left| \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - T \right) \right| \Psi[n](t) \right\rangle, \quad (5.24)$$

которая, как это следует из предыдущих рассуждений, есть универсальный функционал плотности. В частности, для невзаимодействующих частиц ( $U = 0$ ) такого вида функционал назовем  $S_0[n]$ , а для взаимодействующих частиц  $S_U[n]$ .

По аналогии со стационарным случаем введем обменно-корреляционную часть действия

$$A_{xc}[n] = \int_{t_0}^{t_2} dt \left\{ \left\langle \Psi[n](t) \left| U \right| \Psi[n](t) \right\rangle - \frac{1}{2} \int dr dr' n(r, t) \frac{1}{|r - r'|} n(r', t) \right\} + S_0[n] - S_U[n]. \quad (5.25)$$

Теперь мы готовы сформулировать последнюю теорему, которая позволит получить динамическое уравнение Кона-Шэна.

**Теорема IV.** *Точная плотность частиц может быть вычислена из выражения*

$$n(r, t) = \sum_j \psi_j^*(r, t) \psi_j(r, t), \quad (5.26)$$

где одночастичные орбитали подчиняются динамическому уравнению

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_j(r, t) = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_j(r, t) + v_{KS}(r, t) \psi_j(r, t), \quad (5.27)$$

с одночастичным эффективным потенциалом

$$v_{KS}(r, t) = v(r, t) + v_H(r, t) + v_{xc}(r, t) \quad , \quad (5.28)$$

$$v_H(r, t) = \int dr' \frac{n(r', t)}{|r - r'|} \quad , \quad (5.29)$$

$$v_{xc}(r, t) = \frac{\delta A_{xc}}{\delta n(r)} \quad , \quad (5.30)$$

Доказательство основано на варьировании полного действия:

$$\frac{\delta A[n]}{\delta n(r, t)} = \frac{\delta S_0[n]}{\delta n(r, t)} - \left[ v(r, t) + \int dr' \frac{1}{|r - r'|} n(r', t) + \frac{\delta A_{xc}[n]}{\delta n(r, t)} \right] = 0. \quad (5.31)$$

Вспоминая определения, введенные выше, правую часть (5.31) нетрудно преобразовать к виду (5.27).

Уравнение (5.27) представляет собой искомое уравнение динамической теории функционала плотности. Для практического использования данного уравнения, как и в случае стационарного случая, необходимо получить выражение для динамического обменно-корреляционного потенциала. Очевидно, что в случае независящего от времени потенциала решение (5.27) можно представить в виде:

$$\psi_j(r, t) = e^{-i\epsilon t} \psi_j(r) \quad , \quad (5.32)$$

а уравнение (5.27) перейдет в (4.12). В этом случае известно, как построить обменно-корреляционный потенциал (см. Гл. 4). Поэтому, если система находится в медленно меняющемся внешнем поле, а электронная система релаксирует быстро, то обменно-корреляционный потенциал можно взять в виде (4.20).

### 5.3. Пример решения нестационарного уравнения Кона-Шэма

В качестве примера использования временного метода функционала плотности мы приведем результаты исследования возбуждений электронного газа в параболической квантовой точке [32].

Для моделирования потенциала конфаймента используем параболический потенциал

$$V_c(x, y) = \frac{m}{2}(\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2), \quad (5.33)$$

где частоты связаны известными соотношениями с поперечными размерами точки. Физика явлений зависит также от поведения экранирующего потенциала (выбирается модель желе), которая выбирается либо в виде квадрата, либо прямоугольника.

Будем изучать поляризацию и отклик электронного газа, локализованного в квантовой точке. Введем две плотности  $n_\uparrow$  и  $n_\downarrow$  и их комбинации:  $n = n_\uparrow + n_\downarrow$ ,  $m = n_\uparrow - n_\downarrow$ . Поляризация для взаимодействующей системы есть следствие конечности числа частиц и размеров системы. Расчёт равновесной конфигурации рассчитывается по стационарной схеме, т.е. решением уравнений (4.12). На Рис. 5.1 приведена плотность

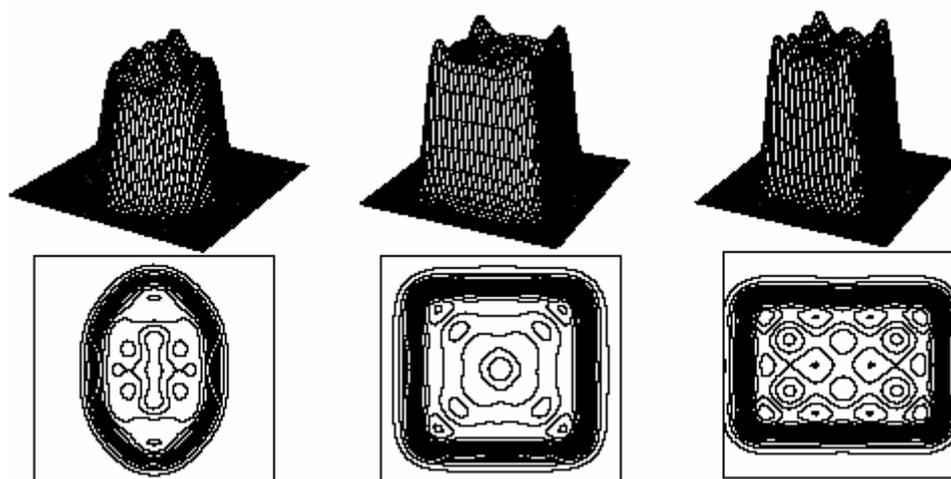


Рис. 5.1. В верхнем ряду приведено распределение электронной плотности, а в нижнем - линии уровня электронной плотности для точки для случая квантовой точки эллиптической, квадратной и прямоугольной формы (число электронов  $N = 20$ ).

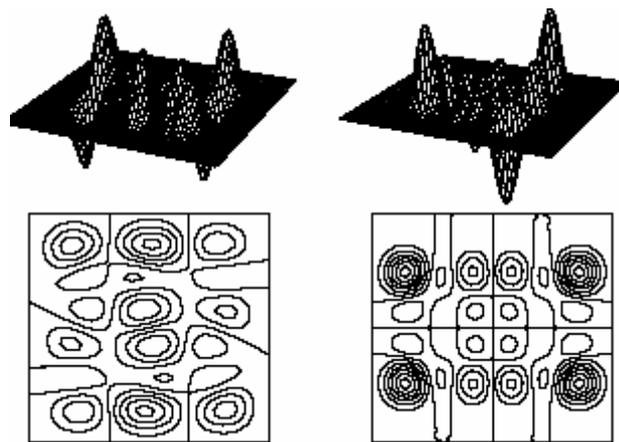


Рис. 5.2. В верхнем ряду приведено распределение спиновой плотности, а в нижнем - линий уровня спиновой плотности для случая квантовой точки квадратной и прямоугольной формы (число электронов  $N = 20$ ).

Пусть теперь электронный газ возбуждается коротким лазерным импульсом. Полагая, что под действием короткого лазерного импульса происходит сдвиг электронной плотности в импульсном пространстве, определяемое длительностью импульса и амплитудой лазерного поля, мы можем решить временное уравнение Кона-Шэма (5.27). Конкретно, для решения временного уравнения используется метод Кранка-Никольсона [33]. По известной волновой функции нетрудно вычислить компоненты дипольного момента и спектральной плотности  $S(\omega)$  (см. Рис. 5.3).

В спектре возбуждений видны пики, соответствующие значениям уровней стационарного уравнения Кона-Шэма.

В заключение отметим, что число примеров использования формализма нестационарного функционала плотности постоянно растет. В частности, таким методом в последнее время решались задачи о поведении атомов, молекул, объемных полупроводниковых материалов и квантовых точек в сильных лазерных

полях. Такой класс задач весьма актуален для развития лазерной диагностики конденсированных систем.

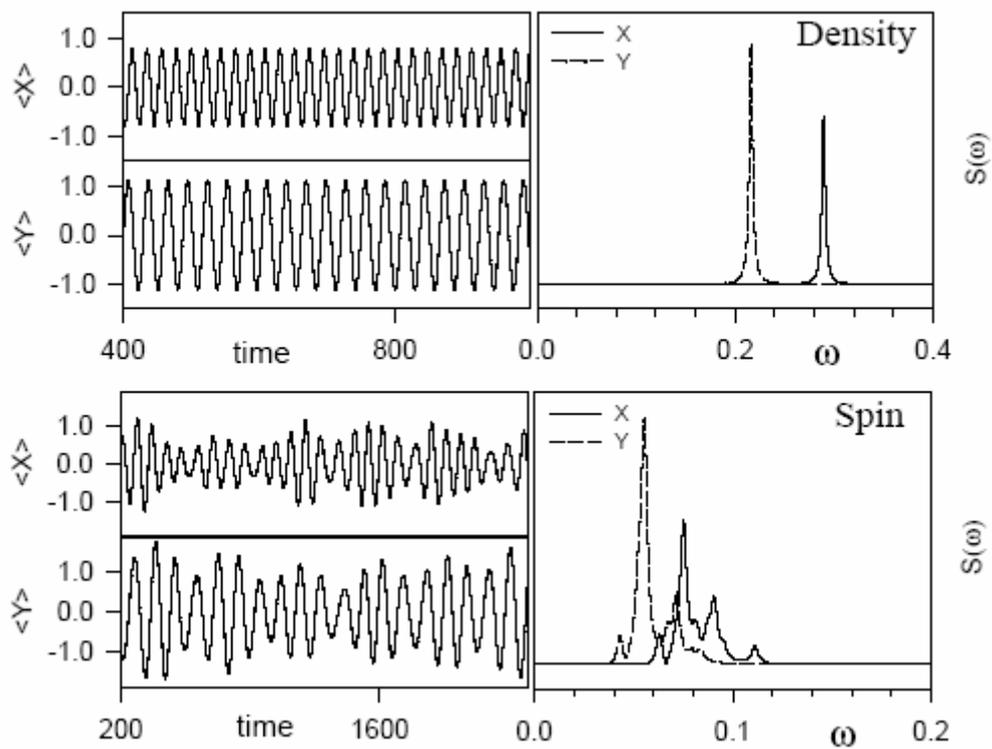


Рис. 5.3. Слева приведена зависимость компонент координат средней плотности и спиновой плотности, а справа - соответствующих спектральных плотностей.

## ГЛАВА 6. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ К РАЗЛИЧНЫМ 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. Мы имеем 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 высокотемпературных сверхпроводниках указанные взаимодействия могут быть одного порядка, поэтому описание электронных свойств таких материалов требует применения уравнений типа Кона-Шэма.

Ранее мы считали ядра неподвижными, а электронная подсистема рассматривалась как независимая. В настоящее время разработано обобщение метода функционала плотности [34], позволяющее моделировать конденсацию системы атомов и молекул, что позволяет находить геометрическую структуру конденсированной системы. В данной главе мы кратко изложим с 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.

### 6.1. Функционал спиновой плотности

Мы уже упоминали, что теорема Кона и Хознберга 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:  $v_{\sigma}(r) = v(r) - \sigma B(r)$ ,  $\sigma = \uparrow, \downarrow$ .

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

Как мы видим, магнитное поле приводит к появлению в гамильтониане внешнего потенциала

$$V_{ext} = \sum_{\sigma} \int dr v_{\sigma}(r) n_{\sigma}(r), \quad (6.1)$$

Поэтому доказательство проводится по схеме, изложенной в Гл. 3. Так предположив, что одной паре плотностей соответствуют два потенциала, то мы получим вместо (3.20):

$$E^1 < E^2 + \sum_{\sigma} \int dr [v_{\sigma}^1(r) - v_{\sigma}^2(r)] n_{\sigma}(r). \quad (6.2)$$

Вычисление в другом порядке дает

$$E^2 < E^1 + \sum_{\sigma} \int dr [v_{\sigma}^2(r) - v_{\sigma}^1(r)] n_{\sigma}(r). \quad (6.3)$$

Складывая эти выражения, мы приходим к противоречию, которое устанавливает однозначное соответствие между  $n_{\sigma}(r)$  и  $v_{\sigma}(r)$ .

Совершенно аналогично устанавливается существование универсального функционала Кона-Шэма, который теперь зависит от двух плотностей. Мы не будем повторять формальные выводы, а приведем обобщенное уравнение Кона-Шэма для поляризованных систем:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_{i\sigma}(r) + v_{KS}^{\sigma}(r) \psi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(r), \quad (6.4)$$

где спиновой потенциал Кона-Шэма определяется выражением:

$$v_{KS}^{\sigma}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}^{\sigma}(r) - \sigma B(r), \quad (6.5)$$

где  $v_{ext}(r)$  и  $v_H(r)$  определены в Гл. 3. Существенной модификации подвергается обменно-корреляционный функционал. Обсуждение различных аппроксимаций для обменно-корреляционной энергии можно найти в цитируемой литературе.

В качестве примера приведем результаты расчета методом Кона-Шэма спиновой восприимчивости некоторых металлов:

TABLE I. Spin susceptibility of the alkali metals.

Metal	$\chi/\chi_0^a$	
	Variational theory	Experiment
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

<sup>a</sup> $\chi_0$  is the Pauli susceptibility of a free-electron gas.

Таблица I. Спиновая восприимчивость некоторых металлов, полученная методом функционала плотности

Как видно из приведенной Таблицы I, спиновая восприимчивость неплохо согласуется с экспериментом.

## 6.2. Функционал плотности в теории сверхпроводимости

Здесь мы приведем формулировку теории сверхпроводимости на языке функционала плотности [35-37]. Излагаемая теория обобщает известные результаты стандартной теории сверхпроводимости – теории Боголюбова-де Жена [38].

Запишем гамильтониан сверхпроводника, учитывающий механизм спаривания в виде

$$H_v = T + V_{ext} + U + W, \quad (6.6)$$

где

$$T = \sum_{\sigma} \int dr \left( \frac{1}{2} \nabla \hat{\psi}_{\sigma}^{+}(r) \nabla \hat{\psi}_{\sigma}(r) - \mu \hat{\psi}_{\sigma}^{+}(r) \hat{\psi}_{\sigma}(r) \right), \quad (6.7)$$

$$V_{ext} = \sum_{\sigma} \int dr v_{ext}(r) \hat{\psi}_{\sigma}^{+}(r) \hat{\psi}_{\sigma}(r), \quad (6.8)$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \int dr dr' \hat{\psi}_{\sigma}^{+}(r') \hat{\psi}_{\sigma'}^{+}(r) \frac{1}{|r-r'|} \hat{\psi}_{\sigma'}(r) \hat{\psi}_{\sigma}(r'), \quad (6.9)$$

$$W = \frac{1}{2} \int dr_1 dr_1' dr_2 dr_2' \hat{\psi}_{\downarrow}^{+}(r_1') \hat{\psi}_{\uparrow}^{+}(r_1) w(r_1', r_1, r_2, r_2') \hat{\psi}_{\downarrow}(r_2) \hat{\psi}_{\uparrow}(r_2'). \quad (6.9)$$

Слагаемое (6.9) описывает куперовское спаривание; ядро  $w(r_1', r_1, r_2, r_2')$  может быть взято в форме БКШ:  $w(r_1', r_1, r_2, r_2') = w(r_1 - r_1', r_2 - r_2')$  или Горькова:  $w(r_1', r_1, r_2, r_2') = w_0 \delta(r_1 - r_1') \delta(r_2 - r_2')$ .

В сверхпроводнике оператор нормального  $\sum_{\sigma} \hat{\psi}_{\sigma}^{+}(r) \hat{\psi}_{\sigma}(r)$  и аномального спаривания  $\hat{\psi}_{\uparrow}(r) \hat{\psi}_{\downarrow}(r)$  имеют ненулевые средние значения:

$$n(r) = \left\langle \sum_{\sigma} \hat{\psi}_{\sigma}^{+}(r) \hat{\psi}_{\sigma}(r) \right\rangle, \quad \Delta(r) = \langle \hat{\psi}_{\uparrow}(r) \hat{\psi}_{\downarrow}(r) \rangle. \quad (6.10)$$

Введем нелокальное ядро  $\Delta(r, r') = \langle \hat{\psi}_{\uparrow}(r) \hat{\psi}_{\downarrow}(r') \rangle$ , которое будет связано с парным потенциалом  $D(r, r')$ :

$$H_{v,D} = H_v - \int dr dr' [D^*(r, r') \hat{\psi}_{\uparrow}(r) \hat{\psi}_{\downarrow}(r') + H.c.]. \quad (6.11)$$

Итак, мы имеем гамильтониан  $H_{v,D}$  от двух переменных  $v, D$ , для которого может быть сформулирована теорема типа Кона-Хоэнберга-Мермина.

**Теорема.** *Плотность электронов  $n(r)$  и парный потенциал  $\Delta(r, r')$  единственным образом определяются матрицей плотности*

$$\rho = \frac{e^{-\beta H_{v,D}}}{\text{Tr} e^{-\beta H_{v,D}}}.$$

Теперь мы можем применить результат второй теоремы Кона-Хоэнберга

$$\Omega_{v,D}[n,\Delta] = F_{HK}[n,\Delta] + \int dr v_{ext}(r)n(r) - \int dr dr' [D^*(r,r)\Delta(r,r') + H.c.], \quad (6.12)$$

где  $F_{HK}[n,\Delta]$  универсальный функционал. Из этого функционала можно выделить обменно-корреляционную часть по той схеме, которую мы уже неоднократно использовали:

$$E_{KS}[n] = T_S[n,\Lambda] - \theta S[n,\Lambda] - \mu N + V_H[n] + V_{ext}[n] + F_{xc}[n,\Delta] - \int dr_1 dr_1' dr_2 dr_2' \Delta^*(r_1, r_1') w(r_1', r_1, r_2, r_2') \Delta(r_2, r_2') + F_{xc}[n,\Delta], \quad (6.13)$$

$S[n,\Lambda]$  -энтропия невзаимодействующего газа. Следующий шаг в идеологии Кона-Шэма - ввести гамильтониан невзаимодействующих частиц с эффективными одночастичными потенциалами:  $v_s(r)$  и  $D_s(r,r')$ ,

$$H_s = \sum_{\sigma} \int dr \hat{\psi}_{\sigma}^+(r) \left( -\frac{1}{2} - \mu + v_s(r) \right) \hat{\psi}_{\sigma}(r) - \int dr dr' [D_s^*(r,r) \hat{\psi}_{\uparrow}(r) \hat{\psi}_{\downarrow}(r') + H.c.]. \quad (6.14)$$

Диагонализуя гамильтониан (6.14) с помощью преобразования Боголюбова

$$\psi_{\uparrow}(r) = \sum_m [u_m(r) \phi_{1m}(r) - v_m^*(r) \phi_{2m}^+(r)], \quad \psi_{\downarrow}(r) = \sum_m [u_m(r) \phi_{21m}(r) + v_m^*(r) \phi_{1m}^+(r)], \quad (6.15)$$

где  $\phi_{1m}(r)$  и  $\phi_{2m}(r)$  - фермионные операторы, получим  $u, v$  - уравнения типа Боголюбова- де Жена

$$\begin{aligned} \left( -\frac{1}{2} - \mu + v_s(r) - \varepsilon_m \right) u_m(r) &= - \int dr' D_s(r,r') v_m(r'), \\ \left( -\frac{1}{2} - \mu + v_s(r) + \varepsilon_m \right) v_m(r) &= \int dr' D_s^*(r,r') u_m(r'), \end{aligned} \quad (6.16)$$

где

$$n(r) = 2 \sum \left[ |u_m(r)|^2 f_m + |v_m(r)|^2 (1 - f_m) \right], \quad (6.17)$$

$$\Delta(r, r') = \sum \left[ u_m(r) v_m^*(r') (1 - f_m) - u_m(r') v_m^*(r) f_m \right], \quad (6.18)$$

$f_m = 1 + e^{\beta \varepsilon_m}$ . Для определения потенциалов  $v_s(r)$  и  $D_s(r, r')$  получаются уравнения

$$v_s[n, \Delta](r) = v(r) + \int dr' \frac{n(r', t)}{|r - r'|} + v_{xc}[n, \Delta](r), \quad (6.19)$$

$$D_s[n, \Delta](r, r') = D(r, r') + \int dr_1 dr_1' \Delta(r_1, r_1') w(r', r, r_1, r_1') + D_{xc}[n, \Delta](r, r'), \quad (6.20)$$

где

$$v_{xc}[n, \Delta](r) = \frac{\delta F_{xc}[n, \Delta]}{\delta n(r)}, \quad D_{xc}[n, \Delta](r, r') = -\frac{\delta F_{xc}[n, \Delta]}{\delta \Delta^*(r, r')}. \quad (6.21)$$

Таким образом, мы сформулировали обобщение теории Боголюбова-де Жена, которое позволяет последовательно учесть многоэлектронные эффекты. Практических расчетов по этой схеме не проводилось.

### 6.3. Квантовая молекулярная динамика

Метод квантовой молекулярной динамики был предложен в работе R. Car и M. Parrinello в 1985 г. [34]. 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  $\{R_I\}$  трактуется классически, а электронные степени свобода описываются квантово механически волновыми функциями  $\{\psi_i\}$ . Подчеркнем, что алгоритм Car - Parrinello описывает не

настоящую динамику системы, а некоторую фиктивную динамику, которая ведет к правильному равновесному состоянию системы.

Исходным является Лагранжиан ядер и электронов:

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} 2\mu \int dr |\dot{\psi}_i|^2 + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2 - E[\psi_i, R_I] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left[ \int dr \psi_i^*(r) \psi_j(r) - \delta_{ij} \right]. \quad (6.22)$$

Последнее слагаемое учитывает ортогональность волновых функций электронов,  $E[\psi_i, R_I]$  - представляет собой функционал Кона-Шема. Этот Лагранжиан ведет к уравнениям молекулярной динамики для электронов и ядер. Варьируя лагранжиан, получим:

$$\begin{aligned} \mu \ddot{\psi}_i(r, t) &= -\frac{\delta E}{\delta \psi_i(r)} + \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k(r, t) = -H \psi_i(r, t) + \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k(r, t), \\ M_I \ddot{R}_I &= -\frac{\partial E}{\partial R_I} = F_I. \end{aligned} \quad (6.23)$$

Уравнения (6.23) могут быть решены численными методами. Для этого левая часть записывается в разностном виде. Обычно используется схема Варлета, тогда (6.23) переписываются в виде:

$$\begin{aligned} \psi_i^{n+1}(r) &= 2\psi_i^n(r) - \psi_i^{n-1}(r) - \frac{(\Delta t)^2}{\mu} \left[ H \psi_i^n(r) - \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k^n(r) \right], \\ R_I^{n+1} &= 2R_I^n - R_I^{n-1} - \frac{(\Delta t)^2}{M_I} F_I. \end{aligned} \quad (6.23)$$

Далее уравнения решаются 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-Шема. Это видно из того, что второе дает просто равновесное положение ядер, а первое уравнение приводит к

$$H \psi_i^n(r) - \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k^n(r), \quad (6.24)$$

что легко может быть приведено к виду стандартного уравнения Кона-Шэма.

Таким образом, мы показали, что метод молекулярной динамики в стационарном случае приводит к равновесной конфигурации многоэлектронной системы частиц. Вопросы сходимости метода Car и Parrinello были проверены для различных систем.

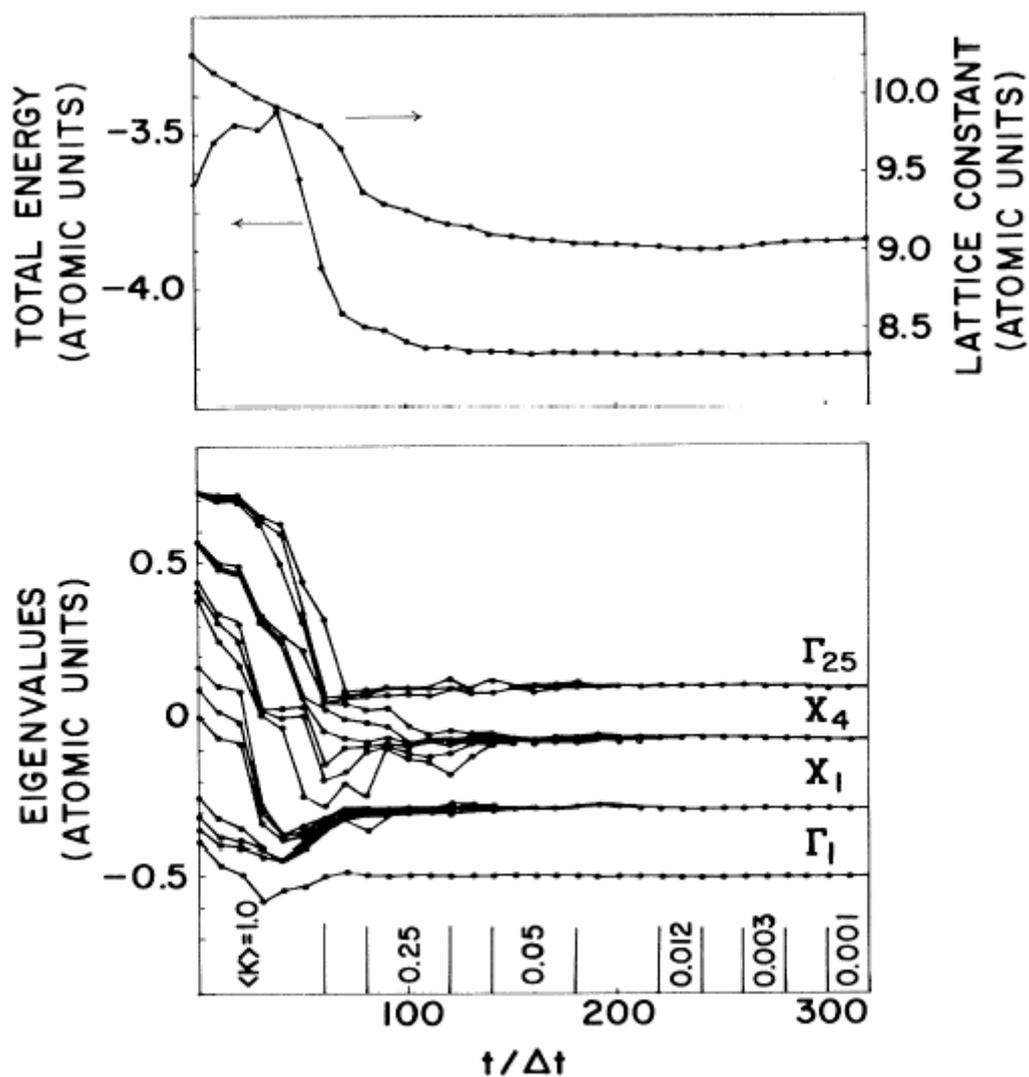


Рис. 6.1. Поведение средней энергии (верхний график) и собственных значений энергии как функции итерационного времени (нижний график).

В оригинальной работе Car и Parrinello рассмотрена кристаллическая решетка Si, содержащая 8 атомов на ячейку (с периодическими граничным условиями). Для описания остова использовался псевдопотенциал, а электронная система описывалась в рамках приближения локальной плотности. Результаты расчета приведены на Рис. 6.1.

Другой пример относится к квантовой химии. На Рис. 6.2. приведен результат расчета клатрата ( по работе N.P. Blake и Н. Metiu).

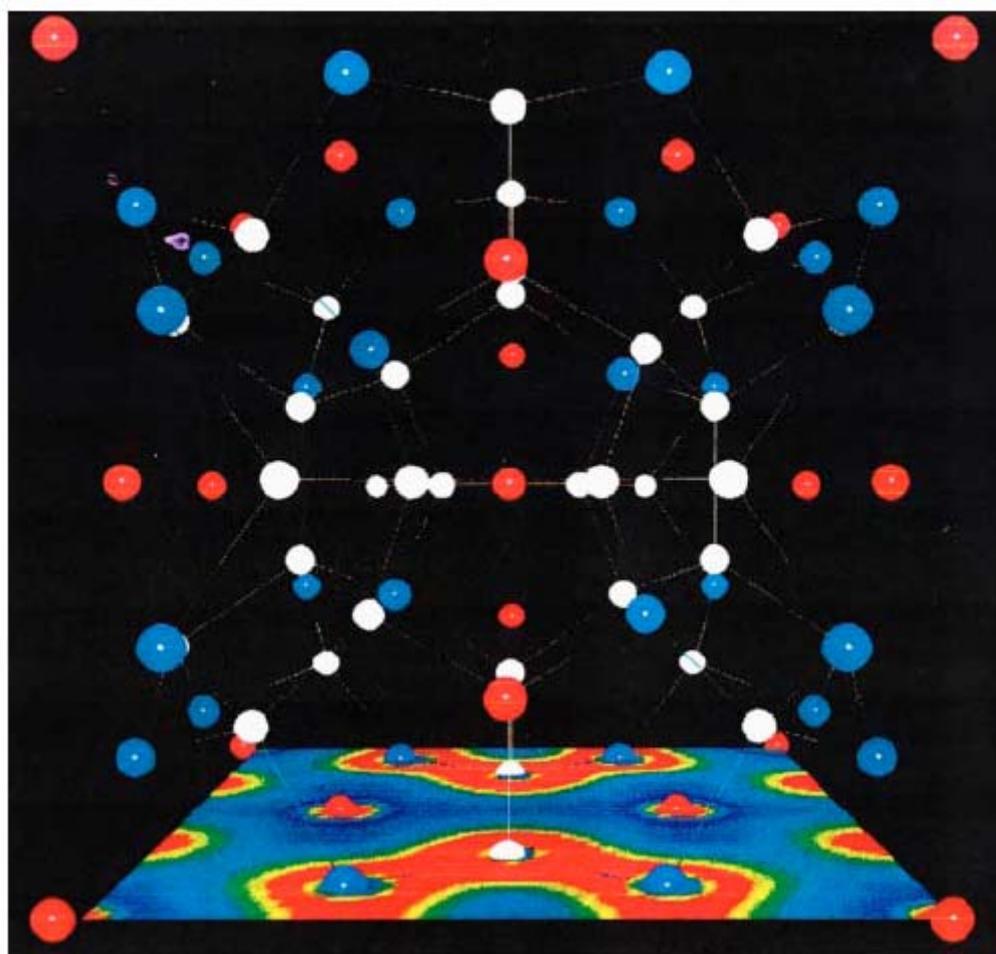


Рис. 6.2. Геометрическая структура клатрата  $Sr_2Ga_{16}Ge_{30}$  ( $Sr$ , красный;  $Ga$ , голубой;  $Ge$ , белый)

В последнее время большое внимание уделяется квантовым точкам или нанокристаллам, полученным различными методами. В частности, рекордные по качеству квантовые точки получаются методами коллоидной химии. Схематически стадии получения представлены на Рис. 6.3.

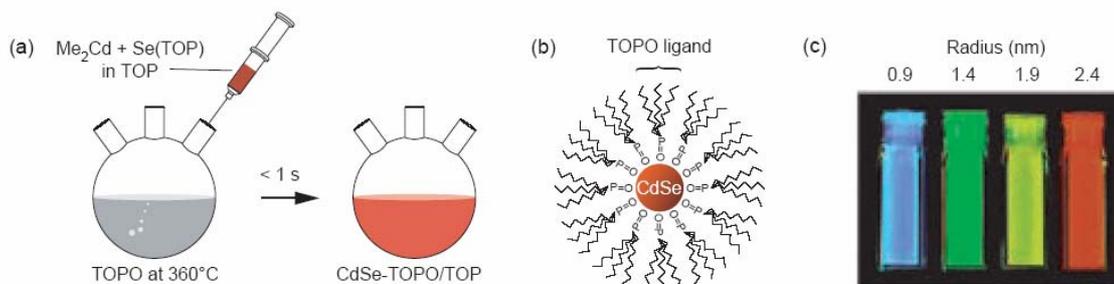


Рис. 6.3. Схема получения квантовых точек на основе CdSe.

Как оказалось оптические свойства таких точек существенным образом зависят от симметрии получающихся нанокристаллов. Единственным методом моделирования процесса получения точек является метод Car и Parrinello.

В очень интересной работе [39] методом Car и Parrinello промоделирован рост наибольших нанокристаллов, где были обнаружены интересные процессы реконструкции (см. Рис. 6.4 )

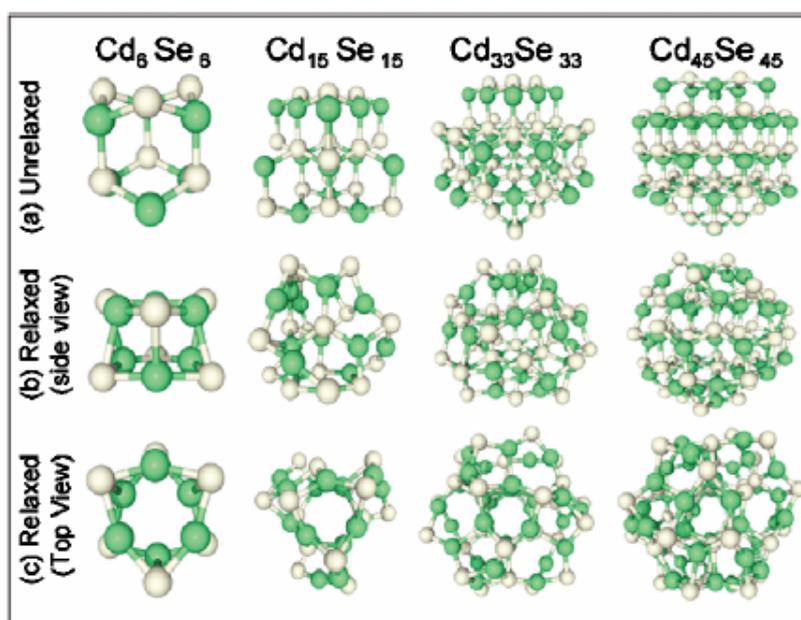


Рис. 6.4. Реконструкция *CdSe* квантовых точек в зависимости от состава

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод функционала плотности начал разрабатываться с начала 60 годов прошлого века. Сейчас эта теория принята широким кругом специалистов как физиков, так и химиков. Число публикаций и научных конференций по указанной тематике неуклонно увеличивается.

В квантовой химии метод функционала плотности дополняет результаты теории Хартри-Фока, полученные для небольшого числа электронов  $N \leq 10$ .

Для периодических систем метод функционала плотности рассматривается как стандартная модель. Метод позволяет рассчитывать многие интересные эффекты, которые не удастся рассчитать другими методами. Например, приведенные выше результаты для магнитной восприимчивости металлов затруднительно получить в рамках других подходов.

Метод квантовой молекулярной динамики, базирующийся на методе функционала плотности, позволяет моделировать образование квантовых точек, проволок, пленок и объемных кристаллов. Многообещающие результаты получены для жидкостей.

Перспективным методом для расчета взаимодействия мощного лазерного излучения с веществом является динамический метод функционала плотности. Несмотря на то, что здесь имеется много проблем, связанных, например, с получением разумных выражений для обменно-корреляционной энергии в нестационарных системах, полученные результаты уже свидетельствуют о перспективности данного подхода. Отметим, что только по разделу «Динамическая теория функционала плотности» имеется специальная международная конференция.

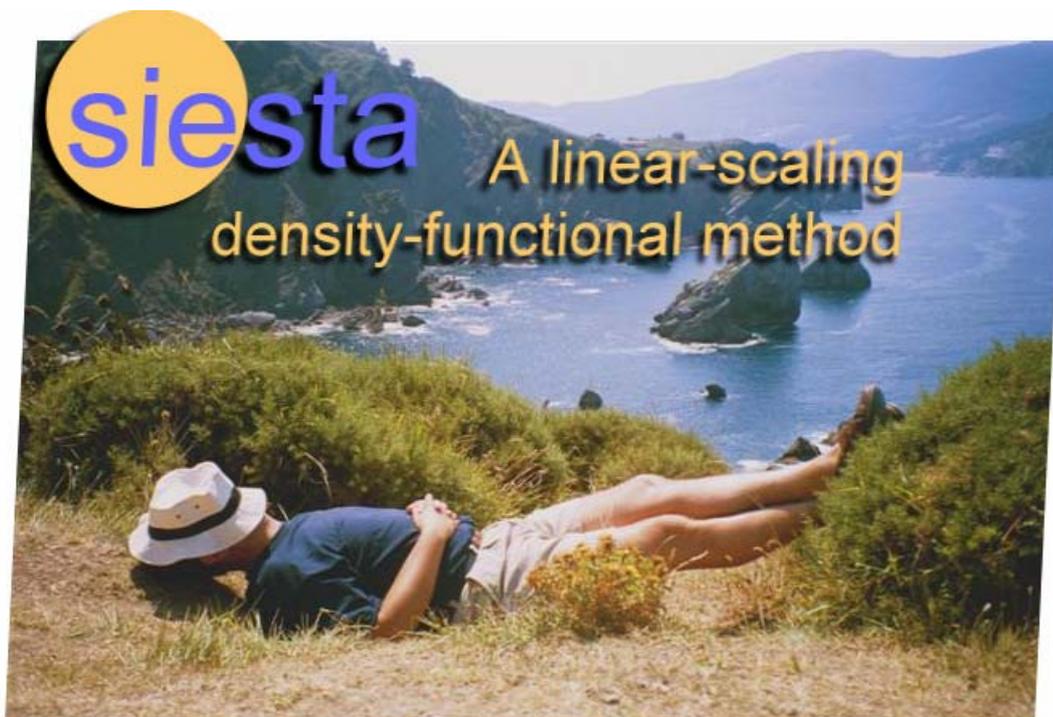
Мы уже отмечали, что данный метод имеет хорошие перспективы для описания сверхпроводимости и магнетизма. Как известно, имеющиеся теории сверхпроводимости и магнетизма являются модельными, поэтому они не могут точно предсказать соответствующие свойства конкретных материалов.

В данной работе мы не ставили воей целью детально рассказать о всех проблемах метода функционала плотности. В приводимом списке литературы и указанных адресах Интернет-ресурсов читатель может найти дополнительную информацию о методе функционала плотности.

## ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСЫ

1. Полезный проект был осуществлен в Испании. Он называется SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms). Сайт, посвященный данному проекту, содержит полезную литературу, включающую наиболее важные публикации, описание алгоритмов (включая методы параллельных вычислений). На данном сайте имеются также свободные программные ресурсы для расчета по методу функционала плотности.

Для посещения сайта наберите: SIESTA в Google.



**SIESTA(Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms)**

2. Много полезной информации можно найти на сайте Department of Physics University of Illinois:

[http://www.physics/uiuc.edu/research/ElectronicStructure/](http://www.physics.uiuc.edu/research/ElectronicStructure/)

[http://www.physics/uiuc.edu/~rmartin/homepage/](http://www.physics.uiuc.edu/~rmartin/homepage/)

3. Специально методу Car и Parrinello отведены сайты:

<http://www.cpmc.org>

<http://www.democritos.org>

[http://www.cineca.it/~acv0/CP/carpar\\_pub\\_new.html](http://www.cineca.it/~acv0/CP/carpar_pub_new.html)

## 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. Ч. Киттель, *Квантовая теория твердых тел*, М.:«Наука», 1967.
4. П. Ю., М. Кардона, *Основы физики полупроводников*. М.: Физматлит, 2002.
5. D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89(1928).
6. V. Fock, Z. Phys. **61**, 126, 1930.
7. Н.Н. Калиткин, *Численные методы*. М.: Наука, 1978.
8. W. Heitler, and F. London, Z. Phys. **44**, 455 (1927).
9. J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **49**, 232 (1936).
10. D.R. Inglis, Phys. Rev. **46**, 135 (1934).
11. W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999).
12. D. Mermin, Phys. Rev. **137**, A1441 (1965).
13. R. M. Dreizler, and E. K. V. Gross, *Density Functional Theory* (Springer, Berlin), 1990.
14. R. G. Parr, and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford) 1989.
15. J. P. Perdew, and S. Kurth, 1998, in *Density Functionals: Theory and Applications*, edited by D. Joubert (Springer, Berlin).
16. R.M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. University of Illinois, Urbana-Champaign, 2004.
17. Density-functional theory of time-dependent phenomena. E. K. U. Gross, J. F. Dobson. M. Petersilka, in: Topics in Current Chemistry, vol. 181, edited by R. Nalewajski (Springer, 1996), p. 81-172
18. K. Burke, E. K. U. Gross, in: Springer Lectures Notes in Physics, vol. 500 (1998), p. 116-146.
19. R.O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
20. см. сайт: SIESTA.
21. L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 542(1927).
22. E. Fermi, Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend. **6**, 602(1927).
23. Л.Д. Ландау, Е.М Лифшиц., *Квантовая механика (Нерелятивистская теория)*. М.: Наука, 1989.
24. Л.Д. Ландау, Е.М Лифшиц., *Статистическая физика*. М.: Наука, 1988.

25. Н.Марч, У. Янг, С. Сампантхар, *Проблема многих тел в квантовой механике*, М.: «Мир», 1969.
26. O. Gunnarsson., and B. I. Lundquist, Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).
27. V. Peuckhart, J. Phys., C **11**,4945 (1978).
28. B.M.Deb and S.K. Ghost, J. Ghem. Phys. **77**, 342 (1982).
29. E. Runge and E.K.U.Gross. Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984).
30. E.Runge and E.K.U.Gross. Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1989).
31. Я. Френкель, *Квантовая механика*, Гостехиздат, 1936.
32. A. Puente and Lloren,c Serra, Phys. Rev. Lett. **83**, 3266 (1999).
33. A.Goldberg, H. M. Schey, J. L. Schwartz, Am. J. Phys. V. **35**. P. 177 (1967).
34. R.Car, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
35. N.L. Oliveira, E.K.U.Gross, and W. Kohn, Phys. Rev. Lett. **60**, 2430 (1988).
36. K. Capelle, E.K.U.G., B. L. Györfy, Phys.Rev.Lett. **78**, 3753 (1997).
37. K. Capelle, E.K.U.G., B. L. Györfy, Phys.Rev. B **58**, 473 (1998).
38. П. Де Жен, *Сверхпроводимость металлов и сплавов*, М. «Мир», 1968.
39. A. Puzder, et al. Phys.Rev. Lett. **92**, 217401 (2004).