

# Метод функционала плотности (DFT)

**Суть метода:** энергия основного состояния системы взаимодействующих частиц в заданном внешнем поле представляется как однозначный функционал, зависящий только от плотности частиц  $n(\vec{r})$ .

В основу метода положены две *теоремы Хоэнберга-Кона* (Hohenberg and Kohn, 1964 г.)

**T1:** Для каждой системы взаимодействующих частиц во внешнем потенциале  $V_{ext}(\vec{r})$  плотность частиц  $n(\vec{r})$  определена однозначным образом (то есть **внешний потенциал является однозначным функционалом плотности**, существует однозначное соответствие между ними).

**T2:** Универсальный функционал полной энергии системы  $E[n]$  может быть выражен через плотность взаимодействующих частиц. Основное состояние системы **минимизирует** его значение.

Другими словами, *все свойства электронной структуры системы в невырожденном основном состоянии полностью определяются ее электронной плотностью*. При этом существует взаимно однозначное соответствие между плотностью основного состояния многоэлектронной системы, находящейся во внешнем потенциале, и самим потенциалом. Полная энергия системы, записанная как функционал электронной плотности, имеет минимум, равный энергии основного состояния при плотности равной электронной плотности основного состояния.

Преимущество подхода : *Электронная плотность зависит от 3 переменных, а многоэлектронная волновая функция – от  $3N$  переменных*).

# Теория Томаса-Ферми

Теория функционала плотности для неоднородного электронного газа берет свое начало со статистической *теории Томаса-Ферми*. Пусть имеется многоэлектронная система, внутри которой мы можем выделить некоторый пространственный объем  $dV$ .

При этом подразумевается выполнение следующих условий:

- 1) объем  $dV$  достаточно велик, чтобы в нем находилось достаточно большое число электронов и можно было применять статистические методы (т.е. *плотность электронов достаточно велика*);
- 2) объем  $dV$  достаточно мал, чтобы потенциал можно было считать примерно постоянным (*плотность является достаточно плавной функцией*).

Другими словами, внутри элемента объема электроны можно рассматривать как **газ свободных частиц** в постоянном потенциале, подчиненный статистике Ферми-Дирака.

Предполагается, что соотношение (1.15) можно использовать для получения числа электронов в единице объема в **неоднородной** системе электронов (в основном состоянии):

$$n(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{p_F^3(\vec{\mathbf{r}})}{3\pi^2\hbar^3} \quad (3.1)$$

Пусть  $N$  электронов движутся независимо в общем для всех частиц потенциале  $V$ . Энергия **самого быстрого** электрона в системе

$$E_{\max} = \mu = \frac{p_F^2(\vec{r})}{2m} + V(\vec{r}) \quad (3.2)$$

Важно, что значение  $\mu$  постоянно во всей области, иначе произойдет перераспределение плотности, которое привело бы к понижению полной энергии системы. Из (3.1):

$$\mu = \frac{1}{2m} (3\pi^2 \hbar^3)^{2/3} [n(\vec{r})]^{2/3} + V(\vec{r}) \quad (3.3)$$

Здесь  $V$  – сумма внешнего потенциала и потенциала межчастичного кулоновского взаимодействия:

$$V(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

Рассмотрим для примера сферически-симметричную систему (например, атом). Из (3.3) для электронной плотности можно записать условия:

$$\begin{cases} n(\vec{r}) = \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} [\mu - V(\vec{r})]^{3/2} & , \quad \mu \geq V(\vec{r}) \\ n(\vec{r}) = 0 & , \quad \mu \leq V(\vec{r}) \end{cases} \quad (3.4)$$

Условие равенства 0 плотности определяет **границу атома**.

Потенциал  $V$  в случае **атома** создается как зарядом электронов, так и зарядом ядра  $Ze$ , и определяется из уравнения Пуассона:

$$\Delta V(\vec{r}) = -4\pi \cdot (-e) [\rho(\vec{r}) - Z\delta(\vec{r})] , \text{ где } \rho(\vec{r}) = -en(\vec{r})$$

Второй член, содержащий  $\delta$ -функцию, можно не учитывать. Это слагаемое влияет только на поведение электронной плотности вблизи ядра, которое все равно не может быть описано в статистической модели. Поэтому:

$$\Delta V(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) \cdot (-e) = -4\pi e^2 n(\vec{r}) \quad (3.5)$$

Так как **химический потенциал  $\mu$  постоянен по всему объему**, то производные от него по координатам равны нулю, следовательно  $\Delta\mu = 0$ . Добавим в (3.5):

$$\Delta(\mu - V(\vec{r})) = \frac{4e^2}{3\pi\hbar^3} (2m)^{3/2} (\mu - V(\vec{r}))^{3/2} = 4\pi e^2 n(\vec{r}) \quad (3.6)$$

В центрально-симметричном поле  $V(\vec{r}) = V(r)$  и  $n(\vec{r}) = n(r)$ , а Лапласиан равен

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}$$

Введем **безразмерную** функцию  $\Phi(x)$ :  $\mu - V(r) = \frac{Ze^2}{r} \Phi(x)$ , где  $r = xb$ , (3.7)

$$b = \frac{1}{4} \left[ \frac{9\pi^2}{2Z} \right]^{1/3} a_0 = 0.885 \cdot Z^{-1/3} a_0 , \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{mc^2} .$$

Из (3.6) получим **безразмерное уравнение Томаса - Ферми**

$$\frac{d^2 \Phi(x)}{dx^2} = \frac{\Phi^{3/2}(x)}{x^{1/2}} \quad (3.8)$$

Это уравнение решается с *определенными граничными условиями*. Граничное условие **в нуле** можно задать, исходя из требования, что при  $r \rightarrow 0$  потенциал переходит в чисто кулоновский потенциал ядра:  $\Phi(0) = 1$  (условие универсально **для всех атомов**).

Второе условие задается **на границе атома**, которая определяется соотношением

$$\mu = V(r_0) \Rightarrow \Phi(x_0) = 0, \text{ где } x_0 = \frac{r_0 Z^{1/3}}{b}.$$

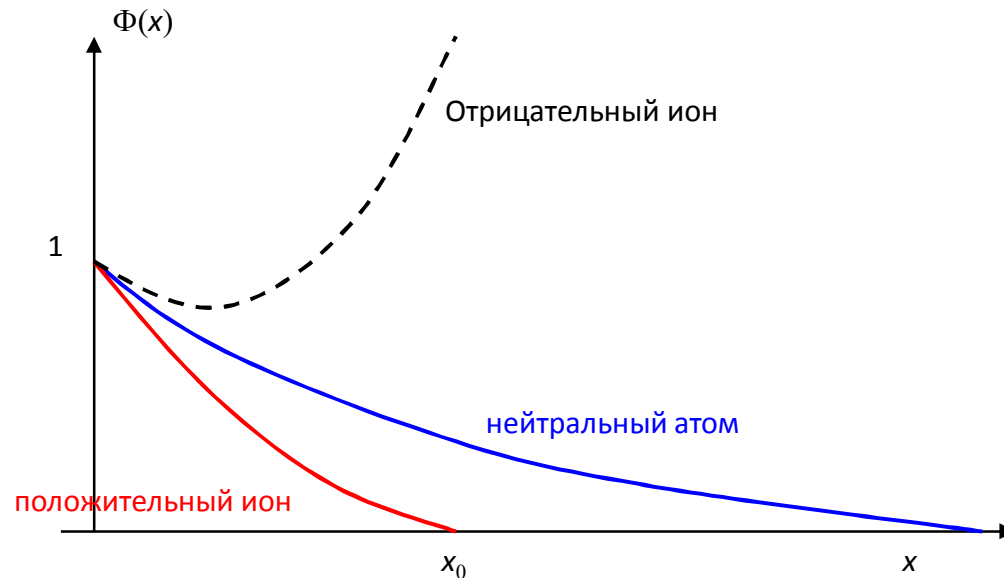
Положение границы зависит от заряда атомной системы, то есть **второе граничное условие не универсально**,  $x_0$  различны для систем с различным зарядом.

На границе атома потенциал равен:  $V(r_0) = \frac{Qe}{r_0} = \mu$ ,

где  $Q$  - полный заряд внутри граничной сферы.

**Для нейтральных атомов**  $Q = 0$  и получаем  $\mu = 0$  и  $r_0 = \infty$ .

Из требования  $\mu \geq 0$  следует, что **отрицательные ионы ( $Q < 0$ ) в рамках статистической модели Томаса-Ферми существовать не могут.**



### Следствия из атомной модели Томаса-Ферми:

- 1) Распределения плотности в различных атомах подобны. Роль параметра длины (scaling parameter) играет величина  $\frac{\hbar^2}{me^2 Z^{1/3}} = \frac{a_0}{Z^{1/3}}$

то есть максимальная плотность электронов в атомах приходится на расстояния от ядра  $r \sim Z^{-1/3} a_0$ .

- 2) Внешняя граница нейтрального атома, т.е.  $r_0 = \infty$ , не зависит от  $Z$ . Также не зависит от  $Z$  и энергия внешних электронов, т.е. потенциал ионизации атома = 0.
- 3) Еще одним недостатком модели является учет "самодействия", т.е. потенциал  $V$  включает и поле самого рассматриваемого электрона.
- 4) Модель Томаса-Ферми отвергает возможность существования отрицательных ионов.

# Приближение локальной плотности (LDA). Уравнения Кона-Шема.

**Основная идея:** Каждой системе взаимодействующих электронов, движущихся в некотором внешнем поле, можно поставить в однозначное соответствие систему невзаимодействующих частиц в поле с эффективным потенциалом, таким, что в основном состоянии плотности для обеих систем будут равны. При этом эффективный потенциал может учитывать в учитываемом обменное взаимодействие и многочастичные корреляции.

Полная энергия системы:  $E_{tot} = E_{kin} + E_{pot} + E_x$  (кинетическая, потенциальная и обменная). Для однородного электронного газа каждое из этих слагаемых однозначно определяется электронной плотностью  $n(\vec{r})$ .

## А) Кинетическая энергия как функционал плотности

Кинетическая энергия на единицу объема  $t(\vec{r}) = \int_0^{p_F(\vec{r})} n(\vec{r}) \frac{p^2}{2m} P_r(p) dp$ , где  $n(\vec{r}) = \frac{p_F^3(\vec{r})}{3\pi^2 \hbar^3}$

$$P_r(p) dp = \frac{4\pi p^2 dp}{\frac{4}{3}\pi p_F^3(\vec{r})} = \frac{3p^2 dp}{p_F^3(\vec{r})} - \text{вероятность того, что импульс электрона в точке } r \text{ зарядового облака лежит между } p \text{ и } p + dp \text{ при } p < p_F(r).$$

После интегрирования по всему объему, полная кинетическая энергия системы:

$$E_{kin}[n] = \int t(\vec{r}) d\vec{r} = C_k \int d\vec{r} [n(\vec{r})]^{5/3}, \text{ где } C_k = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \quad (3.9)$$

## Б) Потенциальная энергия как функционал плотности

Потенциальная энергия электронной системы состоит из суммы энергий взаимодействия электронов с внешним полем и между собой

$$E_{pot} [n] = U_{ext} + U_{ee} = e \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} \quad (3.9)$$

## В) Обменная энергия как функционал плотности

Согласно (2.16), **плотность обменной энергии** электронного газа

$$\varepsilon_x = -C_x n^{4/3}, \text{ где } C_x = e^2 \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3}, \text{ таким образом } E_x [n] = -C_x \int [n(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r} \quad (3.10)$$

Итого, **полная энергия**

$$E = C_k \int n^{5/3} d\vec{r} + e \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} - C_x \int n^{4/3} d\vec{r} \quad (3.11)$$

Можно минимизировать функционал полной энергии с учетом нормировки  $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$ .

$$\delta(E - \mu N) = 0 \Rightarrow \mu = \frac{5}{3} C_k [n(\vec{r})]^{2/3} + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) - \frac{4}{3} C_x [n(\vec{r})]^{1/3} \quad (3.12)$$

Здесь  $\mu$  - химический потенциал,  $V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$  - Хартриевский потенциал.



Решение уравнения (3.12) сопряжено с рядом трудностей. Более предпочтителен подход Слэтера, который основан на введении **эффективного локального обменного потенциала**.

Обменный потенциал Дирака-Слэтера: 
$$V_x(\vec{r})[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_x[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = -e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} [n(\vec{r})]^{1/3} \quad (3.13)$$

Таким образом, *полный потенциал*, в поле которого движутся электроны, есть сумма

$$V(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \quad (3.14)$$

Есть возможность учета *корреляционных эффектов*, выходящих за рамки приближения среднего поля. Для этого к (3.14) добавляется эффективный корреляционный потенциал

$$V_c(\vec{r}) = \frac{\delta E_c[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}, \quad (3.15)$$

где  $E_c[n(\vec{r})]$  - функционал *корреляционной энергии* системы.

Обменный и корреляционный потенциалы в сумме составляют эффективный локальный **обменно-корреляционный потенциал**, зависящий от локальной электронной плотности.

Проблема в том, что пользоваться чисто функциональным подходом неудобно. Особенно это касается функционала кинетической энергии (3.9). Поэтому появился **формализм Кона-Шема**: *задача об описании нескольких взаимодействующих электронов в статическом внешнем поле сводится к более простой задаче о независимых частицах, которые движутся в некотором эффективном потенциале, учитывающем обменное взаимодействие и электронные корреляции.*

## Формализм Кона-Шема. Уравнения Кона-Шема.

В рамках формализма Кона-Шема полная электронная плотность системы может быть представлена с помощью набора некоторых одночастичных волновых функций в виде

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.16)$$

Это позволяет при вычислении кинетической энергии вместо функционала (3.9) использовать *одночастичный оператор кинетической энергии*:

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (3.17)$$

Таким образом, в рамках формализма Кона-Шема основное состояние системы определяется набором одночастичных волновых функций  $\phi_i(\vec{r})$ .

Важно, что функционал, определенный как сумма кинетической энергии и энергии межэлектронного взаимодействия, *не зависит от внешнего потенциала* и имеет одинаковый вид для всех систем с заданным типом межэлектронного взаимодействия.

Теория Кона-Шема основана на вариационном подходе. Рассмотрим систему  $N$  электронов во внешнем поле, которая имеет невырожденное основное состояние, описываемое многочастичной волновой функцией, которая, в свою очередь является однозначным функционалом внешнего потенциала. Значит, наблюдаемая электронная плотность также является однозначным функционалом этого потенциала. Таким образом, **и волновая функция и внешний потенциал однозначно определяются распределением плотности!**

В результате *минимизации полной энергии системы* (как суммы кинетической энергии , потенциальной энергии во внешнем поле , энергии кулоновского (Хартриевского) межэлектронного взаимодействия и обменно-корреляционной энергии) по плотности, с учетом (3.16) получаем систему **самосогласованных уравнений Кона-Шэма**:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \\ V_{eff}(\vec{r}) = eV_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) \\ n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \end{array} \right. \quad (3.18)$$

где обменно-корреляционный потенциал  $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}$ .

Решение уравнений Кона–Шэма определяет одночастичные энергии  $\varepsilon_i$  и волновые функции  $\phi_i$  для занятых и незанятых электронных состояний.

**Обменно-корреляционная энергия** системы в приближении локальной плотности определяется как

$$E_{xc} [n] = \int \varepsilon_{xc} [n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.19)$$

где  $\varepsilon_{xc}$  - обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на одну частицу в однородном электронном газе с плотностью  $n(\vec{r})$ .

Обменно-корреляционный потенциал, таким образом, определяется как вариация

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{d}{dn} \left\{ \varepsilon_{xc} [n(\vec{r})] n(\vec{r}) \right\} \equiv \mu_{xc} [n(\vec{r})],$$

где  $\mu_{xc}$  – обменно-корреляционный вклад в химический потенциал системы.

**Полная энергия** системы в рамках формализма Кона-Шема результате равна

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int n(\vec{r}) \left\{ \varepsilon_{xc} [n(\vec{r})] - \mu_{xc} [n(\vec{r})] \right\} d\vec{r} \quad (3.20)$$

Дело за малым: необходимо найти или выбрать обменно-корреляционный потенциал !

Существует достаточно большой выбор обменно-корреляционных функционалов, разработанных используемых для решения конкретных задач.

**Универсального функционала не существует !**

Пример обменно-корреляционного функционала: функционал Гуннарссона-Лундквиста.

1) **Обменные** компоненты функционала плотности обменной энергии и обменного потенциала определяются в соответствии с формулами (3.10) и (3.13), т.е. в приближении однородного электронного газа :

$$\varepsilon_x [n(\vec{r})] = -e^2 \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [n(\vec{r})]^{4/3} \quad (3.21)$$

$$V_x(\vec{r})[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_x[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \varepsilon_x [n(\vec{r})] + n(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{ex} [n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = -e^2 \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [n(\vec{r})]^{1/3}$$

2) Для **корреляционных** компонент используются следующие выражения (в атомных единицах, 1 а.е. = 27.2 эВ)

$$\varepsilon_c [n(\vec{r})] = -0.0333 \cdot \left[ \left( 1 + x^3 \right) \ln \left( 1 + \frac{1}{x} \right) - x^2 + \frac{x}{2} - \frac{1}{3} \right] \quad (3.22)$$

$$V_c [n(\vec{r})] = -0.333 \cdot \ln(1 + x)$$

где  $x = \frac{r_s}{11.4}$ ,  $r_s$  - радиус Вигнера-Зейца,  $\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{n}$ .

Формулы (3.21-3.22) учитывают обменно-корреляционный вклад в полную энергию приближенно. В последние годы было предложено большое количество различных улучшений и уточнений для функционала обменно-корреляционной энергии.

Итак, в приближении локальной плотности (LDA) используются обменно-корреляционные функционалы, основанные на приближении **однородного электронного газа**. В рамках этой модели пренебрегают поправками к обменно-корреляционной энергии, обусловленными **неоднородностью электронной плотности**.

Более точные функционалы строятся с учетом того, что электронная плотность в многочастичных системах распределена не равномерно, принимает наибольшие значения вблизи атомных ядер и стремится к нулю на больших расстояниях. Второй член разложения обменно-корреляционной энергии в ряд Тейлора включает в себя градиент электронной плотности. В рамках **приближения обобщенных градиентов**

(GGA) функционал обменно-корреляционной энергии в общем случае представляется в виде:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.23)$$

Пример: обменный функционал Беке'88:

$$E_x^{B88}[n] = E_x^{LDA}[n] - \gamma \int \frac{n[\vec{r}]^3 x^2}{1 + 6 \operatorname{sh}^{-1}(x)} d\vec{r}, \text{ где } x = n[\vec{r}]^{-4/3} \cdot |\nabla n[\vec{r}]| \quad (3.24)$$

Параметр  $\gamma=0.0042$  а.е. подобран так, чтобы воспроизвести известные обменные энергии атомов инертных газов.

# Гибридные методы DFT

Методы DFT, которые так или иначе включают в себя нелокальный Хартри-Фоковский обменный потенциал, называют **гибридными методами**. В этом случае обменно-корреляционный функционал обычно записывается в виде линейной комбинации вида:

$$E^{Hybrid}_{xc}[n] = c_{HF} E_x^{HF}[n] + c_{DFT} E_x^{DFT}[n],$$

где коэффициенты  $c_{HF}$  и  $c_{DFT}$  являются параметрами конкретного функционала.

Среди гибридных функционалов наиболее широко используется трехпараметрический

функционал B3LYP: 
$$E^{B3LYP}_{xc} = c_x E_x^{LDA} + c_0 (E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + c_x (E_x^{B88} - E_x^{LDA}) + \quad (3.25)$$
$$+ E_c^{VWN} + c_c (E_x^{LYP} - E_x^{VWN})$$

Обменная часть функционала B3LYP включает 20% Хартри-Фоковского обмена, 8% Дирак-Слэтеровского (3.10) и 72% обмена по Беке (3.24), а корреляционная часть – 19% локального функционала VWN (Vosko, Wilk and Nusair) и 81% функционала LYP, учитывающего градиентные поправки.

Включение нелокального Хартри-Фоковского обмена оказывается необходимым, например, при расчетах возбужденных состояний молекул «с переносом заряда», когда возбуждение системы сопровождается переносом электрона с одного атома на другой. В этом случае короткодействующие обменные потенциалы, основанные на методах LDA, не могут обеспечить правильного асимптотического поведения обменного взаимодействия на больших расстояниях.

В случае **сферически-симметричной системы** (в центральном внешнем поле  $U(r)$ ) при использовании методов, основанных на уравнениях Кона-Шема с локальным обменно-корреляционным потенциалом (3.18), одночастичные волновые функции могут быть представлены в виде (2.18) и, таким образом, уравнения (3.18) сводятся к системе **радиальных уравнений Кона-Шема**:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + U(r) + V_H(r) + V_{xc}[n(r)] - \varepsilon_{nl} \right] P_{nl}(r) = 0 \quad (3.26)$$

где  $V_H(r) = \frac{Y(r)}{r}$  - Хартриевский потенциал, аналогичный потенциалу в уравнениях (2.41).

По сравнению с уравнениями Хартри-Фока (2.41), уравнения (3.26) не содержат интегральной компоненты, и, таким образом, их численное решение легче и быстрее, что оказывается немаловажным в случае системы, содержащей большое число частиц.

Следует обратить внимание, что, в отличие от уравнений ХФ, в которых «самодействие» электронов в Хартриевском и обменном членах (2.41) взаимно компенсируется, в уравнениях (3.26) этого не происходит. Хартриевский и обменно-корреляционный потенциалы представляет собой потенциалы, создаваемый всеми электронами без исключения, и таким образом, электрон взаимодействует со своим собственным полем.

Чтобы исправить эту ситуацию, используют **self-interaction correction (SIC)**:

$$E^{SIC} = E^{LDA}[n] - \sum_{i=1}^N E^{LDA}[n_i] \quad , \text{ где} \quad n_i(\vec{r}) = |\phi_i(\vec{r})|^2$$

$$V_i^{SIC}(\vec{r}) = V^{LDA}[n(\vec{r})] - V^{LDA}[n_i(\vec{r})] \quad n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N n_i(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.27)$$