

К теории функционала плотности

© А.М. Сарры, М.Ф. Сарры

Российский федеральный ядерный центр–Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики,
Институт теоретической и математической физики,
Саров, Нижегородская обл., Россия
E-mail: sarry@vniief.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 29 ноября 2011 г.)

На основании теоретического анализа Нобелевской лекции Кона представлены три существенных аналитических замечания, затрагивающих основополагающие утверждения теории функционала плотности. Отмечено также, что уравнение Кона–Шема формально совпадает с уравнением Хартри–Фока–Слэтера: оба уравнения имеют одночастичный характер и отличаются друг от друга лишь добавками к потенциалу Хартри.

1. Введение

При ближайшем рассмотрении содержания Нобелевской лекции Кона [1] были выявлены три утверждения, физическая и математическая корректность которых вызывает по меньшей мере недоумение.

Первое относится к доказательству основной леммы теории функционала плотности (ТФП).

Второе связано с фактической возможностью точного выражения полной энергии системы электронов только через их плотность, т.е. с фактической возможностью существования точного функционала вида $E_{cl}[n(\mathbf{r})]$.

Третье касается утверждения, что плотность электронов, найденная из решения уравнения Кона–Шема (КШ) при „правильном“ потенциале $U_{eff}(\mathbf{r})$, будет такой же как, и при точном решении многочастичного уравнения Шредингера. В отношении этого, третьего утверждения можно сразу сказать, что оно не является физическим, поскольку его невозможно точно проверить на практике (в противном случае не нужна и сама ТФП).

Для возможности конкретного обсуждения каждого из отмеченных выше замечаний необходимо иметь соответствующие точные аналитические выражения для электронных матриц плотности первого и второго порядков, энергии взаимодействующей системы электронов, полученной на основе ее точных волновых функций и гамильтониана.

В теории Томаса–Ферми, откуда берут свое начало все рассуждения о функционалах плотности, полная энергия электронов атома действительно является точным функционалом плотности его электронов $E_{cl}^{TF} = E_{cl}^{TF}[n(\mathbf{r})]$. Эта теория обладает также очень важным вычислительным свойством: она допускает возможность нахождения электронной плотности $n(\mathbf{r})$, если известен общий потенциал $V(\mathbf{r})$, в который помещены электроны атома, т.е. в этой теории знания волновых функций не требуется. Хохенберг и Кон (ХК) [1] формулируют задачу в своей основной лемме несколько иначе: „плотность $n(\mathbf{r})$ основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале $U(\mathbf{r})$ однозначно определяет этот потенциал“. Такая формулировка леммы позволяет Хохенбергу и Кону утверждать, что электронная плотность неявно определяет все свой-

ства основного состояния изучаемой системы (если известен потенциал, то известен и гамильтониан системы, который и определяет все ее свойства). К сожалению, „доказательство“ основной леммы неверно, поскольку оно основывается на неверном допущении, которое, кроме того, еще и математически некорректно (см. далее). Вопрос же о том, что первично (плотность или внешний потенциал) и что вторично, по нашему мнению, абсолютно ясен: в самосогласованных расчетах (они всегда одночастичные) плотность и потенциал суть взаимопределяемые функции (см. уравнение (20)), но в точном многочастичном расчете первичным, конечно, является внешний потенциал как часть гамильтониана, который и определяет волновые функции, и уже потом через них вычисляется электронная плотность $n(\mathbf{r})$ (см. (3)).

Таким образом, если плотность (пусть даже и неявно) действительно определяет все свойства системы, то тогда вполне разумно вместо функционала $E_0[\Psi(Q)]$ рассматривать более удобный в вычислительном смысле функционал $E_0[n(\mathbf{r})]$. Однако такой переход от одной независимой переменной функционала к другой потребует еще и замены обычного вариационного принципа квантовой механики, основанного на волновых функциях $\Psi(Q)$ системы, на вариационный принцип ХК, основанный на электронной плотности системы, и именно этот шаг дает основную вычислительную выгоду от такой замены. С другой стороны, только переход от одной независимой переменной к другой ничего принципиально нового, не содержащегося в $E_0[\Psi(Q)]$, не может дать.

2. Точные электронные матрицы плотности

Приведем определения точных электронных матриц плотности металла [2,3].

а) Точная матрица плотности первого порядка n -го состояния системы есть

$$\begin{aligned} \gamma_n(q'/q) &\equiv N \\ &\times \int_w \dots \int_w \Phi_n^*(q_N, \dots, q_2, q') \Phi_n(q, q_2, \dots, q_N) \prod_{j=2}^N dq_j, \end{aligned} \quad (1)$$

ее бесспиновый вариант, который чаще всего и используется в конкретных квантово-механических расчетах свойств металлов, имеет вид

$$\begin{aligned} \gamma_n(\mathbf{r}'/\mathbf{r}) &= \sum_{\sigma} [\gamma_n(\mathbf{r}'\sigma'/\mathbf{r}\sigma)|_{\sigma'=\sigma}] \\ &\equiv \sum_{\sigma} \left[N \int_w \dots \int_w \Phi_n^*(q_N, \dots, q_2, \mathbf{r}'\sigma') \right. \\ &\quad \left. \times \Phi_n(\mathbf{r}\sigma, q_2, \dots, q_N) \Pi_{j=2}^N dq_j \right] \Big|_{\sigma'=\sigma} \\ &= \left[N \int_{\Omega} \dots \int_{\Omega} \Psi_n^*(\mathbf{r}_N, \dots, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}') \right. \\ &\quad \left. \times \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Pi_{j=2}^N d\mathbf{r}_j \right] \\ &\quad \times \left[\sum_{\sigma, \sigma_2, \dots, \sigma_N} X_n^*(\sigma_N, \dots, \sigma_2, \sigma) X_n(\sigma, \sigma_2, \dots, \sigma_N) \right] \\ &= N \int_{\Omega} \dots \int_{\Omega} \Psi_n^*(\mathbf{r}_N, \dots, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}') \\ &\quad \times \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Pi_{j=2}^N d\mathbf{r}_j, \end{aligned} \quad (2)$$

где использована нормировка спиновой функции на единицу. Из (2) следует, что диагональный элемент этой матрицы дает выражение для плотности электронов первого порядка, т.е. обычную их плотность $n(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned} \gamma_n(\mathbf{r}/\mathbf{r}) &\equiv n(\mathbf{r}) \\ &= N \int_{\Omega} \dots \int_{\Omega} |\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \Pi_{j=2}^N d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3)$$

Из выражения (3) прямо следует, что для разных $\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ электронная плотность не может иметь одно и то же значение, т.е. „доказательство“ леммы ХК для основного состояния $\Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ с самого начала содержит неверное допущение (см. [1], стр. 341). Что же касается математической корректности, то член $\int V_1(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ в выражении для E_1 и аналогичный член для E_2 записаны неверно, поскольку у них должен быть еще множитель N^{-1} ; следовательно, при таких $V_1(\mathbf{r})$ и $V_2(\mathbf{r})$ эти интегралы (для больших систем) можно просто не рассматривать.

Теперь о сути утверждения „плотность $n(\mathbf{r})$ однозначно определяет потенциал“. Решение уравнения Шредингера при заданном потенциале позволяет найти плотность $n(\mathbf{r})$, соответствующую этому потенциалу. Это прямая задача, поскольку имеется четкий алгоритм получения ее решения. Обратная задача — по имеющейся плотности $n(\mathbf{r})$ найти соответствующий ей потенциал. Эта задача не всегда имеет решение, а в случае существования решения оно почти всегда будет неоднозначным.

б) Точная матрица плотности второго порядка n -го состояния есть

$$\begin{aligned} \Gamma_n(q'_2 q'_1 / q_1 q_2) &\equiv (1/2)N(N-1) \\ &\times \int_w \dots \int_w \Phi_n^*(q_N, \dots, q_3, q'_2, q'_1) \Phi_n(q_1, q_2, \dots, q_N) \Pi_{j=3}^N dq_j, \end{aligned} \quad (4)$$

ее бесспиновый вариант имеет вид

$$\begin{aligned} \Gamma_n(\mathbf{r}'_2 \mathbf{r}'_1 / \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) &= \sum_{\sigma_1 \sigma_2} [\Gamma_n(\mathbf{r}'_2 \sigma'_2 \mathbf{r}'_1 \sigma'_1 / \mathbf{r}_1 \sigma_1 \mathbf{r}_2 \sigma_2) |_{\sigma'_2=\sigma_2, \sigma'_1=\sigma_1}] \\ &= \left[(1/2)N(N-1) \int_{\Omega} \dots \int_{\Omega} \Psi_n^*(\mathbf{r}_N, \dots, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_1) \right. \\ &\quad \left. \times \Psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \Pi_{j=3}^N d\mathbf{r}_j \right] \\ &\quad \times \left[\sum_{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \{ X_n^*(\sigma_N, \dots, \sigma_3, \sigma'_2, \sigma'_1) \right. \\ &\quad \left. \times X_n(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots, \sigma_N) \} \Big|_{\sigma'_1=\sigma_1, \sigma'_2=\sigma_2} \right] \\ &= (1/2)N(N-1) \int_{\Omega} \dots \int_{\Omega} \Psi_n^*(\mathbf{r}_N, \dots, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_1) \\ &\quad \times \Psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \Pi_{j=3}^N d\mathbf{r}_j, \end{aligned} \quad (5)$$

где снова использована нормировка спиновой функции. Из формулы (5) следует, что диагональный элемент этой матрицы дает выражение для плотности электронов второго порядка $\Gamma_n(\mathbf{r}_2 \mathbf{r}_1 / \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) \equiv \Gamma_n(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2)$. Эта плотность даже в одноэлектронном приближении не выражается только через плотность электронов первого порядка [4].

3. Гамильтониан задачи

Гамильтониан одноатомного металла в адиабатическом и нерелятивистском приближениях в атомных единицах энергии можно взять в виде [2]

$$\begin{aligned} H &= - \sum_j \left(\frac{\Delta_j}{2} \right) - z \sum_{jh} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_k|} + (1/2) \sum'_{jj'} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} \\ &\quad + (z^2/2) \sum'_{kk'} \frac{1}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|} = \sum_j \left[- \left(\frac{\Delta_j}{2} \right) + U(\mathbf{r}_j) \right] \\ &\quad + (1/2) \sum'_{jj'} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} + (z^2/2) \sum'_{kk'} \frac{1}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|}, \end{aligned} \quad (6)$$

где введено обозначение для ионного потенциала $(-z \sum_k 1/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|) \equiv U(\mathbf{r})$ решетки, который действует на электрон, находящийся в точке \mathbf{r} внутри кристалла.

Энергия n -го стационарного состояния металла есть

$$H\Phi_n = E_n\Phi_n \rightarrow \langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle = E_n,$$

$$\Phi_n(q_1, q_2, \dots, q_N) = \Psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) X_n(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N). \quad (7)$$

Здесь полная функция $\Phi_n(q_1, q_2, \dots, q_N)$ факторизуется в виде произведения координатной функции $\Psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ на спиновую функцию $X_n(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$, поскольку гамильтониан H не содержит спиновых операторов.

4. Точечное выражение для энергии электронов металла

Теперь можно с помощью введенных точных электронных матриц плотности первого и второго порядков получить точное выражение энергии, например, основного состояния электронной системы металла. Эта энергия дается выражением [2]

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \equiv E_0^{\text{el}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{en}} + E_{\text{ee}}, \quad (8)$$

$$E_{\text{kin}} = -(1/2) \int_{\Omega} \Delta_{\mathbf{r}} \left[N \int_{\Omega} \dots \int_{\Omega} \Psi_0^*(\mathbf{r}_N, \dots, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}') \times \Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) (d\mathbf{r}/d\mathbf{r}') \right] \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ = -(1/2) \int_{\Omega} [\Delta_{\mathbf{r}} \gamma_0(\mathbf{r}'/\mathbf{r})] \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (8a)$$

$$E_{\text{en}} = -z \sum_h \int_{\Omega} (d\mathbf{r}/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_h|) \left[N \int_{\Omega} \dots \int_{\Omega} |\Psi_0|^2 (d\mathbf{r}/d\mathbf{r}') \right] \\ = -z \sum_h \int_{\Omega} (d\mathbf{r}/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_h|) \gamma_0(\mathbf{r}/\mathbf{r}) \equiv \int_{\Omega} U(\mathbf{r}) \gamma_0(\mathbf{r}/\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (8b)$$

$$E_{\text{ee}} = \int_{\Omega} \int_{\Omega} (d\mathbf{r}' d\mathbf{r}/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \cdot \left\{ [N(N-1)/2] \times \int_{\Omega} \dots \int_{\Omega} |\Psi_0|^2 (d\mathbf{r}/d\mathbf{r}' d\mathbf{r}') \right\} \\ = \int_{\Omega} \int_{\Omega} (d\mathbf{r}' d\mathbf{r}/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \Gamma_0(\mathbf{r}'\mathbf{r}), \quad (8c)$$

где обозначение $d\mathbf{r}$ означает интегрирование по всем остающимся аргументам \mathbf{r}_i .

Из этих выражений видно, что точную полную энергию системы электронов невозможно выразить только через их плотность $\gamma_0(\mathbf{r}|\mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r})$, т.е. фактически не существует точного функционала вида $E_0^{\text{el}} = E_0^{\text{el}}[n(\mathbf{r})]$. Что же касается приближенных функционалов $E_0^{\text{el}} \approx E_0^{\text{el}}[n(\mathbf{r})]$, то они, разумеется, существуют и широко используются, например функционалы Томаса–Ферми, хартриевские функционалы, Хартри–Фока–Слэтера (ХФС) и, наконец, различные функционалы, используемые в теории Хохенберга–Кона–Шема (ХКШ).

5. Основное одноэлектронное приближение – приближение Хартри–Фока

Основным одноэлектронным приближением полной функции $\Phi(q_1, \dots, q_N)$ металла, полностью исходящим из первых принципов, является одноопределятельная ее форма из одноэлектронных функций $\phi(q) = \psi(\mathbf{r})\chi(\sigma)$. Такое приближение для полной функции металла обычно называют приближением Хартри–Фока (ХФ) (см., например, [3,5,6]). Эта функция имеет вид

$$\Phi_{\text{det}}(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \times \sum_P (-1)^P \hat{P} [\phi_1(q_1) \phi_2(q_2) \dots \phi_N(q_N)] \\ = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\phi_1(q_1) \dots \phi_N(q_N)| \equiv |D\rangle. \quad (9)$$

Функция $|D\rangle$ обладает должной перестановочной симметрией $\hat{P}_{jj'} \Phi_{\text{det}} = -\Phi_{\text{det}}$. Это следует из самого определения определителя. Здесь $\hat{P}_{jj'}$ — оператор перестановки любых двух координат q_j и $q_{j'}$ электронов в определителе Φ_{det} .

В приближении ХФ одноэлектронные функции $\phi_j(q_i)$, входящие в определитель Φ_{det} , находят с помощью вариационного принципа квантовой механики $\delta \langle D | H | D \rangle = 0$. Этот принцип приводит к искомому одноэлектронному уравнению [6]

$$\left[-\frac{\Delta_{\mathbf{r}}}{2} + U(\mathbf{r}) + \int_w d\mathbf{q}' \frac{\gamma_{\text{HF}}(q'/q')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \phi_j(q) \\ - \left[\int_w d\mathbf{q}' \frac{\gamma_{\text{HF}}(q'/q) \phi_j(q')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] = \varepsilon_j^{\text{HF}} \phi_j(q), \quad (10)$$

которое известно как уравнение ХФ.

Электронная матрица плотности первого порядка в приближении ХФ имеет вид [3,4]

$$\gamma_{\text{HF}}(q'/q) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(q') \phi_i(q) \\ = \sum_{js} \psi_j^*(\mathbf{r}') \chi_s^*(\sigma') \psi_j(\mathbf{r}) \chi_s(\sigma) \\ = \sum_{j=1}^N \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) \sum_{s=-1/2}^{+1/2} \chi_s^*(\sigma') \chi_s(\sigma) \\ = \sum_{j=1}^N \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) \delta_{\sigma\sigma'} = \gamma_{\text{HF}}(\mathbf{r}'/r) \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (11)$$

Диагональный элемент этой матрицы в приближении ХФ дает обычную электронную плотность

в точке \mathbf{r} без конкретизации направления спина: $\gamma_{\text{HF}}(\mathbf{r}'/\mathbf{r})\delta_{\sigma\sigma'}|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r},\sigma'=\sigma} \equiv n(\mathbf{r})$. Здесь следует особо подчеркнуть, что вид (11) эта матрица имеет только в приближении ХФ [3], т.е. этот вид является внутренним свойством приближения ХФ. В случае же ТФП этот вид привносится в эту теорию извне.

В приближении ХФС обменный член в уравнениях ХФ сохраняется в виде простой функции координаты (обычной плотности электронов). Поскольку первым это сделала Слэтер [7], теперь такой вариант называют приближением ХФС

$$\left\{ (-\Delta_{\mathbf{r}}/2) + U(\mathbf{r}) + \left[\int_{\Omega} d\mathbf{r}' \gamma_{\text{HFS}}(\mathbf{r}')/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \right] - (1/\pi)[3\pi^2 \gamma_{\text{HFS}}(\mathbf{r})]^{1/3} \right\} \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}). \quad (12)$$

6. Основные идеи теории функционала плотности [1]

С 1964 г., т.е. со времени выхода работы Хохенберга и Кона [8], в которой они переформулировали вариационный принцип, касающийся точного функционала энергии $E_n[\Psi(Q)]$ от волновой функции (где явный вид $E_n[\Psi(Q)]$ точно известен), в терминах функционала $E_0[n(\mathbf{r})]$ плотности $n(\mathbf{r})$ электронов (где явный вид $E_0[n(\mathbf{r})]$ никому не известен и, как было показано выше, вообще не существует в виде точного функционала), очень широкое распространение получил метод, известный в научной литературе как ТФП. Хохенберг и Кон утверждали, что, во-первых, все свойства основного состояния взаимодействующей электронной системы можно определить (неявно) только через ее электронную плотность $n(\mathbf{r})$ и, во-вторых, что ее энергия в этом состоянии является однозначным функционалом $E_0[n(\mathbf{r})]$ плотности. Однако, как уже было отмечено (и показано) выше, само точное аналитическое выражение функционала $E_0[n(\mathbf{r})]$ через аргумент $n(\mathbf{r})$ в ТФП оставалось и по-прежнему остается полностью неизвестным, что фактически означает по меньшей мере наличие внутренней незамкнутости этой теории.

На следующем этапе из-за незамкнутости метода ТФП ее авторам — Хохенбергу, Кону и Шему (1964–1965 гг.) [8,9] — все же пришлось заняться поиском надлежащего вида уравнения Шредингера в одночастичном приближении, т.е. уравнения вида

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{r}} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}). \quad (13)$$

Теперь, однако, вся математическая трудность исходной проблемы вычисления многочастичной функции $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ из уравнения Шредингера $H\Psi = E\Psi$ оказывается „втиснутой“ в задачу (неоднозначную) наиболее удачного конструирования эффективного одночастичного потенциала $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$.

7. Одночастичные уравнения Кона–Шема [1,9]

На основе вариационного принципа ХК (см. в [1]) для функционала энергии

$$E_{U(\mathbf{r})}^{\text{el}}[\bar{n}(\mathbf{r})] = T_{\text{kin}}[\bar{n}(\mathbf{r})] + \int U(\mathbf{r})\bar{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \geq E_{U(\mathbf{r})}^{\text{el}}[n(\mathbf{r})] \quad (14)$$

системы невзаимодействующих электронов, движущихся в заданном внешнем локальном поле $U(\mathbf{r})$, записываются уравнения Эйлера [1] для этой системы

$$\frac{\delta}{\delta \bar{n}(\mathbf{r})} T_{\text{kin}}[\bar{n}(\mathbf{r})]|_{\bar{n}=n} + U(\mathbf{r}) - \lambda = 0, \quad (15)$$

где $T_{\text{kin}}[\bar{n}(\mathbf{r})]$ — кинетическая энергия основного состояния невзаимодействующих электронов с распределением их плотности $\bar{n}(\mathbf{r})$, $n(\mathbf{r})$ — их точная плотность в основном состоянии при наличии внешнего локального поля $U(\mathbf{r})$, λ — множитель Лагранжа, возникающий при замене вариации $\delta E_U = 0$ на вариацию $\delta(E_U - \lambda N) = 0$ с целью учесть сохранение полного числа N электронов. В рассматриваемом случае системы без взаимодействия, по словам Кона, уже известно как найти энергию и плотность основного состояния через собственные одноэлектронные функции $\varphi_j(\mathbf{r})$ (φ — в обозначениях Кона) и соответствующие им собственные значения ε_j одноэлектронного гамильтониана, для этого нужно просто решить уже известные одночастичные уравнения

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta + U(\mathbf{r}) - \varepsilon_j \right) \varphi_j(\mathbf{r}) = 0. \quad (16)$$

Точный результат решения этого уравнения также известен: $E = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j$ при электронной плотности $n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2$ (откуда она взялась в ТФП?!). Здесь нужно еще раз особо подчеркнуть, что этот вид электронной плотности из теории КШ (в отличие от теории ХФ) никак не следует и вводится извне.

Теперь та же самая процедура проводится для случая системы взаимодействующих электронов, движущихся в некотором эффективном поле $U_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ (общий одночастичный потенциал V_{eff} из (13) заменен на потенциал КШ U_{eff}), т.е. снова используется энергетический вариационный принцип ХК

$$E_{U(\mathbf{r})}^{\text{el}}[\bar{n}(\mathbf{r})] = T_{\text{kin}}[\bar{n}(\mathbf{r})] + \int U(\mathbf{r})\bar{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\bar{n}(\mathbf{r}')\bar{n}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'d\mathbf{r} + E_{xc}[\bar{n}(\mathbf{r})] \geq E_{U(\mathbf{r})}^{\text{el}}[n(\mathbf{r})] \quad (17)$$

для данной системы, и уравнения Эйлера в этом случае принимают вид

$$\frac{\delta}{\delta \bar{n}(\mathbf{r})} T_{\text{kin}}[\bar{n}(\mathbf{r})]|_{\bar{n}=n} + U_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \lambda = 0. \quad (18)$$

Здесь введено обозначение

$$U_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \equiv U(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta}{\delta \bar{n}(\mathbf{r})} E_{xc}[\bar{n}(\mathbf{r})]|_{\bar{n}(\mathbf{r})=n(\mathbf{r})}. \quad (19)$$

При получении уравнения (18) в функционале $E_U[\bar{n}(\mathbf{r})]$ при записи вариационного принципа ХК намеренно выделена явным образом кинетическая энергия $T_{\text{kin}}[\bar{n}(\mathbf{r})]$. Поэтому уравнение (18) по своему виду похоже на уравнение (15) для невзаимодействующих электронов, движущихся теперь в некотором эффективном потенциале $U_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ вместо внешнего локального потенциала $U(\mathbf{r})$, и поэтому, по словам Кона, минимизирующая функционал (17) плотность $n(\mathbf{r})$ должна определяться из решения одночастичного уравнения

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + U_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_j\right)\varphi_j(\mathbf{r}) = 0, \quad (20)$$

идентичного по форме уравнению (16), но с учетом эффективного потенциала (19). Сама же плотность снова определяется обычным для случая ХФ выражением (11), взятым с функциями КШ φ ,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (20a)$$

Функции $\varphi_j(\mathbf{r})$ и плотность $n(\mathbf{r})$ вычисляются, разумеется, самосогласованно, что, конечно, присутствует и в уравнениях Хартри, ХФ и ХФС. После этого уже вычисляется энергия $E_0[n(\mathbf{r})]$ основного состояния по Кону–Шему

$$E_0[n(\mathbf{r})] = \sum_j \varepsilon_j - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] - \int v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (21)$$

Здесь $\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \equiv v_{xc}(\mathbf{r})$ — обменно-корреляционный потенциал. Выражение (21) невозможно сравнить с точным выражением (8), поскольку при точном рассмотрении проблемы нет понятий одноэлектронных энергий (даже в виде абстрактных собственных чисел КШ), а функционал $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ даже в приближении ХФ не выражается только через электронную плотность $n(\mathbf{r})$.

Основная польза нового вариационного принципа ХК (фактически, никакого нового вариационного принципа нет, это обычный квантово-механический вариационный принцип, у которого независимой переменной является плотность электронов, а не их волновая функция), по словам Кона [1], состоит в возможности правильно (!) выбрать $U_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ (однако никакого систематического рецепта правильного выбора $U_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ вариационный принцип ХК, как это видно из изложенного выше, не

дает). На основании этого в ТФП утверждается, что, если таким путем найдено „правильное“ выражение для $U_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, то электронная плотность, определенная по одноэлектронной формуле (20a), будет такой же, как и при вычислении по точной многоэлектронной формуле (2). Это утверждение в принципе неверно, поскольку теория ХКШ по своей сути является приближенной, и потому плотность электронов, найденная из решения одночастичных уравнений КШ даже с любым „правильным“ потенциалом, не может совпасть с получаемой при точном решении многочастичного уравнения Шредингера, поскольку было сделано уже второе неверное предположение о существовании точного функционала $E_0^{\text{el}} = E_0^{\text{el}}[n(\mathbf{r})]$.

Необходимо также отметить следующее. В уравнении (20) потенциал $U_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ фактически представляет собой нелокальный функционал электронной плотности $n(\mathbf{r})$, тогда как внешний потенциал $U(\mathbf{r})$ в уравнении (16) есть потенциал ионной решетки (правда, в этом смысле он тоже является функционалом, но не плотности электронов, а кристаллической структуры тела: $U(\mathbf{r}) = -z \sum_h 1/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_h|$). Более четко это можно показать на примере уравнений ХФ. Хартриевская часть потенциала в уравнении ХФ (10) является локальным функционалом плотности электронов, а обменная часть потенциала того же уравнения является уже нелокальным функционалом, и не плотности электронов, а одноэлектронной матрицы плотности электронов первого порядка

$$U(\mathbf{r}) + \int_w \frac{\gamma_{\text{HF}}(q'/q')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dq' \equiv U_H(n(\mathbf{r})),$$

$$\int_w dq' \frac{\gamma_{\text{HF}}(q'/q')\phi_j(q')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = U_{\text{HF}}^{\text{ex}}[\gamma_{\text{HF}}(q'/q')] \neq U_{\text{HF}}^{\text{ex}}[n(\mathbf{r})].$$

Здесь следует напомнить, что в теории ХФ для нахождения эффективного одноэлектронного потенциала $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ для уравнения типа (13) также используется вариационный принцип, но для функционала $E_{\text{el}}[\Psi(Q)]$ от многоэлектронной волновой функции $\Psi(Q)$, а не от электронной плотности $E_{\text{el}}[n(\mathbf{r})]$. По-видимому, именно с этой схемой и связано широко бытующее мнение о том, что ТФП открывает какие-то принципиально новые, совершенно недоступные другим методам возможности количественного исследования различных свойств твердых тел, в частности кристаллов. Фактически это связано с тем, что, во-первых, одноэлектронное уравнение (20) с эффективным потенциалом $U_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, вычисленным по методу КШ, решается значительно проще уравнений ХФ — где-то на уровне (а иногда и ниже) сложности уравнений Хартри, поскольку при решении уравнений КШ обычно используют упрощающую замену $E_{U(\mathbf{r})}^{\text{el}}[n'(\mathbf{r})] \rightarrow E_{U(\mathbf{r})}^{\text{el}}(n'(\mathbf{r}))$. Во-вторых, в ТФП составлены (и это, по нашему мнению, самое главное) мощные, чуть ли не всеобъемлющие, программные комплексы, фактически и позволяющие на практике рассчитывать

различные свойства твердых тел, учитывая все, что может показаться на данном этапе хотя бы скольконибудь важным и поддающимся разумному количественному учету. Неясно, почему все это невозможно было сделать в уравнениях ХФС (см. уравнение (12)), таким же образом заменив слэтеровскую поправку к хартриевскому потенциалу на поправку КШ: ведь вариационный принцип ХК не содержит ничего нового (или хотя бы конструктивного) относительно поиска „правильного“ потенциала по сравнению с обычным вариационным принципом квантовой механики [6].

Для облегчения сравнения уравнений ХФС и КШ они приведены здесь еще раз рядом (отличающие эти уравнения добавки подчеркнуты):

уравнение ХФС (слэтеровский вариант)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{r}} + U_{\text{Hartree}}^{\psi} - (1/\pi)[3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{1/3} \right\} \psi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}),$$

$$n_{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\mathbf{r})|^2,$$

уравнение КШ (ХКШ-вариант)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{r}} + U_{\text{Hartree}}^{\varphi} + \frac{\delta}{\delta \bar{\mathbf{n}}} E_{xc}[\bar{n}(\mathbf{r})]_{\bar{n}(\mathbf{r})=n(\mathbf{r})} \right\} \varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi_j(\mathbf{r}),$$

$$n_{\varphi}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2.$$

В этих уравнениях введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned} U_{\text{Hartree}}^{\psi} &\equiv U(\mathbf{r}) + \int_W \frac{\gamma_H^{\psi}(q'/q')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dq' \\ &= U(\mathbf{r}) + \int_{\Omega} \frac{n_{\psi}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \end{aligned}$$

$$U_{\text{Hartree}}^{\varphi} \equiv U(\mathbf{r}) + \int_W \frac{\gamma_H^{\varphi}(q'/q')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dq' = U(\mathbf{r}) + \int_{\Omega} \frac{n_{\varphi}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}',$$

8. О точном виде уравнений Хартри

Кон в своей Нобелевской лекции [1] указывает, что уравнение (20) формально сводит теорию Хартри к точному виду в том смысле, что если точно известен эффективный потенциал $U_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ в уравнении (20), то все многочастичные эффекты будут им учтены. Именно с этим и связано широко бытующее мнение о том, что в ТФП удалось точное решение многочастичной задачи свести к решению одночастичной задачи, что заведомо не так, поскольку при точном рассмотрении многочастичной задачи в принципе не может быть одночастичных состояний (наверное, поэтому Кон [1] функции $\varphi(\mathbf{r})$ избегает называть одноэлектронными состояниями), а следовательно, нет и обменно-корреляционных

понятий. Здесь уместно напомнить классическую (в обоих смыслах!) и квантовую задачу двух тел: точное решение этой задачи не сводится ни в классике, ни в квантовой теории (см. § 25 в [10]) к решению для двух невзаимодействующих тел в отличие от аналогичной квантовой задачи, которая, как это ни странно, по теории ХКШ все же должна иметь и такое решение, поскольку в эту теорию конкретное значение числа N не входит.

9. Заключение

В настоящей работе представлены *ab initio* аналитические аргументы, четко показывающие, что в Нобелевской лекции Кона [1], в которой в краткой форме изложены основные моменты ТФП, содержатся по крайней мере три утверждения, не имеющие при ближайшем рассмотрении аналитического подтверждения.

Это, на наш взгляд, сильно напоминает ситуацию с теоремой фон Неймана „О невозможности введения в квантовую механику скрытых параметров“, которая, по словам Н.А. Дмитриева — одного из самых сильных и универсальных аналитиков в истории ВНИИЭФ, „безоговорочно была принята физиками по доверию к авторитету фон Неймана“. Н.А. Дмитриеву все же удалось раскрыть хитроумные логические и аналитические сплетения фон Неймана — безусловно весьма авторитетного математика XX столетия и показать, что он, по существу, ничего не доказал [11].

Разумеется, мы не призываем вообще не пользоваться мощными программами (над которыми работала и работает чуть ли не половина научного мира), призванными учесть „все и вся“ при конструировании одноэлектронных потенциальных добавок, к хартриевскому потенциалу, чтобы „выжать“ из ТФП приемлемые согласия с экспериментом. Наоборот, именно добавки не только можно, но, по нашему мнению, нужно и даже более разумно использовать и при решении уравнения ХФС (12), которое имеет в отличие от уравнения КШ еще и вполне реальный физический смысл.

Наконец, мы должны подчеркнуть, что все отмеченное выше ни в коей мере не означает попытку как-то обесценить практическую значимость того огромного количества расчетов свойств твердых тел, которые проведены в рамках (приближенной!) ТФП. Здесь мы намерены лишь показать, если можно так выразиться, их фактический „теоретический статус точности“.

Следует также отметить, что одна и та же Нобелевская премия 1998 г. (по химии, а не по физике) была присуждена В. Кону за развитие ТФП, а Дж. Поплу — за разработку вычислительных методов в квантовой химии (но методы Дж. Попла никак не связаны с методом ТФП).

Авторы выражают искреннюю признательность Л.А. Максимову за конструктивное обсуждение результатов работы, которые ранее были представлены на семинаре по теоретической физике в Институте теоретической и математической физики РЯЦ–ВНИИЭФ.

Список литературы

- [1] В. Кон. УФН **172**, 3, 336 (2002).
- [2] М.Ф. Сарры. УФН **169**, 1085 (1999).
- [3] Н. Марч, У. Янг, С. Сампантхар. Проблема многих тел в квантовой механике. Мир, М. (1969). 543 с.
- [4] Н.А. Дмитриев. ЖЭТФ **42**, 3, 772 (1962).
- [5] Дж. Каллуэй. Теория энергетической зонной структуры. Мир, М. (1969). 360 с.
- [6] Ф. Зейтц. Современная теория твердого тела. ГИТТЛ, М. (1949). 736 с.
- [7] J. Slater. Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [9] W. Kohn, L. Sham. Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [10] Дж. Мак-Коннел. Квантовая динамика частиц. ИИЛ, М. (1962). 315 с.
- [11] Н.А. Дмитриев. ТМФ **143**, 3, 431 (2005).