

УДК 547.11

НЕСКОЛЬКО ЗАМЕЧАНИЙ К ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

А.М.Сарры

SOME REMARKS ON THE DENSITY FUNCTIONAL THEORY

A.M.Sarry

Институт электронных и информационных систем НовГУ, ASARRY@yandex.ru

1. 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 $E_{el}[n(\mathbf{r})]$.

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 была бы и сама ТФП).

Для возможности конкретного обсуждения каждого из отмеченных выше замечаний в нашей работе [2] используются точные аналитические выражения для электронных матриц плотности первого и второго порядков и энергия взаимодействующей системы электронов, полученной на основе ее точных волновых функций и гамильтониана системы.

В теории Томаса—Ферми, откуда берут свое начало все рассуждения о функционалах плотности, полная энергия электронов атома действительно является точным функционалом плотности его электронов $E_{el}^{TF} = E_{el}^{TF}[n(\mathbf{r})]$. Эта теория обладает также очень важным вычислительным свойством: она допускает возможность нахождения электронной плотности $n(r)$, если известен общий потенциал $V(r)$, в который помещены электроны атома, т.е. в этой теории знания

волновых функций не требуется. (Забегая уже здесь вперед, надо отметить, что в теории Хохенберга—Кона—Шема (ХКШ) вообще нет понятия волновой функции системы частиц (поэтому выражение для $n(\mathbf{r})$ в эту теорию вводится извне), а функции, получаемые из уравнений КШ, не обладают реальным содержанием волновых функций отдельных частиц системы, как, например, в теории Хартри, Хартри—Фока—Слэтера (ХФС), или Хартри—Фока (ХФ)).

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 $U(r)$ однозначно определяет этот потенциал». Такая формулировка леммы позволяет Хохенбергу и Кону утверждать, что электронная плотность неявно определяет все свойства основного состояния изучаемой системы (если известен, мол, 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 (но в точном многочастичном расчете первичным, конечно же, является внешний потенциал как часть гамильтониана, который и определяет волновые функции, и уже потом через них вычисляется электронная плотность $n(\mathbf{r})$).

Если, однако, 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.

Из выражения

$$N \int_{\Omega} |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \prod_{j=2}^N d\mathbf{r}_j = n(\mathbf{r}),$$

являющегося *определением* понятия плотности в системе многих частиц прямо следует, что для разных Ψ электронная плотность не может иметь одно и то же значение, т.е. доказательство леммы ХК для основного состояния $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ 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.

2. С 1964 г., т. е. со времени выхода работы Хохенберга и Кона [3], 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 остава-

лось 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.) [3,4] — все же пришлось заняться поиском надлежащего вида уравнения Шредингера в одночастичном приближении, т. е. уравнения вида:

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

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

3. Наконец, о достаточно широко бытующем мнении 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] свои функции $\phi(\mathbf{r})$ избегает называть одноэлектронными состояниями), а следовательно, нет и обменно-корреляционных понятий. Здесь уместно напомнить классическую (в обоих смыслах!) [5] и квантовую задачу *двух тел* [6]: точное решение этих задач не сводится к решению для *двух* же 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 их теорию конкретное значение числа N частиц не входит.

1. Кон В. Электронная структура вещества — волновые функции и функционалы плотности // УФН. 2002. Т.172. №3. С.336.
2. Сарры А.М., Сарры М.Ф. К теории функционала плотности // ФТТ. 2012. Т.54. Вып.6. С.1237-1243.
3. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. 1964. V.136. P.B864.
4. Kohn W., Sham L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. 1965. V.140. P.A1133.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.1. Механика. Изд.5. М.: Физматгиз, 1958. 208 с.
6. Мак-Коннел Дж. Квантовая динамика частиц. М.: Иностранная литература, 1962. 315 с.

References

1. Kohn W. Elektronnaia struktura veshchestva — volnovye funktsii i funktsionaly plotnosti [Electronic structure of matter — wave functions and density functionals]. Uspekhi fizicheskikh nauk — Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences), 2002, vol. 172, no. 3, pp. 336-348.
2. Saray A.M., Saray M.F. K teorii funktsionala plotnosti [On the density functional theory]. Fizika tverdogo tela — Physics of the Solid State, 2012, vol. 54, no. 6, pp. 1315-1322.
3. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review, 1964, vol. 136, no. 3B, pp. B864-B871.
4. Kohn W., Sham L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 1965, vol. 140, no. 4A, pp. 1133-1138.
5. Landau L.D., Lifshitz E.M. Mekhanika [Theoretical physics. Vol. 1: Mechanics]. Moscow, "Fizmatgiz" Publ., 1958. 208 p.
6. McConnell J. Quantum particle dynamics. 1st ed. New York, Interscience Publishers, 1958. 252 p. (Russ. ed.: Mak-Konnel Dzh. Kvantovaya dinamika chastits. Moscow, "Inostrannaia literature" Publ., 1962. 315 p.).