

Теория функционала плотности

Теория функционала плотности (англ. *density functional theory, DFT*) — метод расчёта электронной структуры систем многих частиц в квантовой физике и квантовой химии. В частности, применяется для расчёта электронной структуры молекул и конденсированного вещества. Является одним из наиболее широко используемых и универсальных методов в вычислительной физике и вычислительной химии.

1. Введение

1.1. Модель Томаса — Ферми

Методу теории функционала плотности предшествовала **модель Томаса — Ферми**, развитая Л. Томасом и Энрико Ферми в 1927 г. Они рассчитали энергию атома как сумму его кинетической энергии, представленной в виде функционала электронной плотности, и потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядром и друг с другом; энергия взаимодействия также была выражена через электронную плотность.

Несмотря на заметную роль, которую модель Томаса — Ферми сыграла в развитии квантовой механики, её точность была недостаточной, поскольку не учитывалось **обменное взаимодействие**, в отличие, например, от метода Хартри — Фока. В 1928 г. Поль Дирак уточнил функционал энергии в модели Томаса — Ферми, добавив к нему слагаемое, описывающее обменное взаимодействие (это слагаемое также имело вид функционала электронной плотности).

Несмотря на это, для ряда применений модель Томаса — Ферми — Дирака не давала удовлетворительного результата. Основным источником погрешности являлось выражение кинетической энергии, приводящее к погрешности в вычислении обменной энергии. Кроме того, не учитывалась энергия электронной корреляции.

1.2. Теоремы Хоэнберга — Кона

Хотя теория функционала плотности и базируется на ставшей классической модели Томаса — Ферми, надёжное теоретическое обоснование под неё было подведено только с формулировкой **теорем Хоэнберга — Кона** (названных так в честь **Пьера Хоэнберга** и **Уолтера Кона**).

В первой теореме доказано, что свойства основного состояния многоэлектронной системы определяются только электронной плотностью, зависящей от трех координат. Данная теорема сводит задачу об описании много-электронной системы из N электронов с $3N$ пространственными координатами к описанию функционала электронной плотности с тремя координатами.

Вторая теорема представляет собой вариационный принцип квантовой механики, сформулированный для функционала плотности и утверждает, что энергия электронной подсистемы, записанная как функционал электронной плотности, имеет минимум, равный энергии основного состояния.

Первоначально теоремы Хоэнберга — Кона были сформулированы только для основного состояния электронной подсистемы в отсутствие магнитного поля. Они могут быть обобщены путём введения зависимости от времени, что позволяет использовать этот формализм для расчета состояний возбуждённых электронов^[1].

2. Описание метода

Традиционные методы определения электронной структуры, в частности, **метод Хартри — Фока** и производные от него, описывают систему с помощью **многоэлектронной волновой функции**. Основная цель теории функционала плотности — при описании электронной подсистемы заменить многоэлектронную волновую функцию **электронной плотностью**. Это ведет к существенному упрощению задачи, поскольку многоэлектронная волновая функция зависит от $3N$ переменных — по 3 пространственных координаты на каждый из N электронов, в то время как плотность — функция лишь трёх пространственных координат.

Как правило, метод теории функционала плотности используется совместно с **формализмом Кона — Шэма**, в рамках которого трудноразрешимая задача об описании нескольких взаимодействующих электронов в статическом внешнем поле (атомных ядер) сводится к более простой задаче о независимых электронах, которые движутся в некотором эффективном **потенциале**. Этот эффективный потенциал включает в себя статический потенциал атомных ядер, а также учитывает кулоновские эффекты, в частности, об-

менное взаимодействие и электронную корреляцию.

Описание двух последних взаимодействий и представляет собой основную сложность метода теории функционала плотности в формулировке Кона — Шэма. Простейшим приближением здесь является приближение локальной плотности, основанное на точном расчёте обменной энергии для пространственно однородного электронного газа, который может быть выполнен в рамках модели Томаса — Ферми и из которого можно получить также и корреляционную энергию электронного газа.

Метод теории функционала плотности широко применяется для расчётов в физике твёрдого тела с 1970-х годов. В ряде случаев даже использование простого приближения локальной плотности дает удовлетворительные результаты, соответствующие экспериментальным данным, причём вычислительная сложность метода невысока относительно других подходов к проблеме многих частиц в квантовой механике. Тем не менее, долгое время метод был недостаточно точен для расчётов в области квантовой химии, пока в 1990-х годах не произошёл заметный сдвиг в описании обменного и корреляционного взаимодействий. В настоящее время метод теории функционала плотности является главным подходом в обеих областях. Впрочем, несмотря на прогресс в теории, все ещё имеются проблемы в приложении метода к описанию межмолекулярных сил, в особенности Ван-дер-Ваальсовых сил и дисперсионного взаимодействия, а также в расчётах ширины запрещённой зоны в полупроводниках.

Сложности с расчётом дисперсионного взаимодействия в рамках теории функционала плотности (которые возникают, как минимум, в том случае, когда этот метод не дополняется другими) делают метод теории функционала плотности малоприменимым для систем, в которых дисперсионные силы являются преобладающими (например, при рассмотрении взаимодействия между атомами благородных газов) или систем, в которых дисперсионные силы имеют тот же порядок, что и другие взаимодействия (например, в органических молекулах). Решение этой проблемы является предметом современных исследований.

3. Формальное обоснование метода

Согласно приближению Борна — Оппенгеймера, которое применяется в большинстве расчётов электронной структуры, ядра, входящие в состав рассматриваемой системы, считаются неподвижными. Электростатический потенциал V , создаваемый этими «неподвижными» ядрами, является внешним для электронов. Стационарное состояние электронов описывается волновой функцией $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$,

которая является решением уравнения Шрёдингера

$$H\Psi = [T+V+U]\Psi = \left[\sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi$$

где H — гамильтониан электронной подсистемы, N — количество электронов, U описывает электрон-электронное взаимодействие. Операторы T и U одинаковы для всех систем, в то время как вид V зависит от конкретной системы. Как видно, основное отличие одночастичной задачи от задачи многих тел состоит в наличии слагаемого, описывающего электрон-электронное взаимодействие, U . Существует большое количество методов решения многочастичного уравнения Шрёдингера, основанных на разложении волновой функции с использованием определителя Слэтера. Простейший из них — метод Хартри — Фока, на основе которого развит ряд современных методов. Общей проблемой для них является значительная вычислительная трудоёмкость, из-за которой область применения метода Хартри — Фока и производных от него ограничена не слишком большими системами.

Метод теории функционала плотности в значительной степени решает проблему расчёта систем, включающих большое число частиц, путём сведения задачи о системе многих тел с потенциалом электрон-электронного взаимодействия U к одночастичной задаче, в которой слагаемое U отсутствует.

Плотность частиц, $n(\vec{r})$, с помощью которой и строится формализм теории функционала плотности, задается выражением:

$$n(\vec{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots,$$

Хоэнберг и Кон в 1964 показали^[2], что это выражение может быть обращено: по заданной плотности частиц в основном состоянии, $n_0(\vec{r})$, можно найти соответствующую волновую функцию основного состояния $\Psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. Иными словами, Ψ_0 — единственный функционал от n_0 , то есть

$$\Psi_0 = \Psi_0[n_0],$$

а, следовательно, все остальные наблюдаемые физические величины O также являются функционалами n_0 :

$$\langle O \rangle[n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | O | \Psi_0[n_0] \rangle.$$

В частности, для энергии основного состояния можно записать

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | T + V + U | \Psi_0[n_0] \rangle,$$

где вклад внешнего потенциала $\langle \Psi_0[n_0] | V | \Psi_0[n_0] \rangle$ может быть переписан через плотность частиц:

$$V[n] = \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r.$$

Функционалы $T[n]$ и $U[n]$ одинаковы для всех систем, а $V[n]$, очевидно, зависит от вида рассматриваемой системы. Для заданной системы вид V известен, и можно минимизировать функционал

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r$$

относительно распределения плотности частиц $n(\vec{r})$, если, конечно, имеются выражения для $T[n]$ и $U[n]$. В результате минимизации получается плотность частиц в основном состоянии n_0 , а вместе с ней и все наблюдаемые в основном состоянии величины.

Вариационная задача отыскания минимума функционала энергии $E[n]$ может быть решена с помощью метода множителей Лагранжа, как это и было сделано Коном и Шэмом в 1965 г.^[3] Таким образом, функционал энергии в приведённом выше выражении может быть записан как эффективный функционал плотности частиц в одночастичной системе:

$$E_s[n] = \langle \Psi_s[n] | T_s + V_s | \Psi_s[n] \rangle,$$

где T_s означает кинетическую энергию свободной частицы, а V_s — эффективный внешний потенциал для электронной подсистемы. Ясно, что $n_s(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} n(\vec{r})$ если V_s взят в виде

$$V_s = V + U + (T - T_s).$$

Решение так называемых уравнений Кона — Шэма для вспомогательной системы, из которой исключено электрон-электронное взаимодействие,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}),$$

даёт орбитали φ_i , по которым восстанавливается электронная плотность $n(\vec{r})$ исходной многочастичной системы:

$$n(\vec{r}) \stackrel{\text{def}}{=} n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2.$$

Эффективный одночастичный потенциал V_s записывается как

$$V_s = V + \int \frac{e^2 n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{\text{XC}}[n_s(\vec{r})],$$

где второе слагаемое — слагаемое Хартри — описывает электрон-электронное кулоновское отталкивание, а последнее слагаемое V_{XC} называется обменно-корреляционным потенциалом. Здесь V_{XC} включает все многочастичные взаимодействия.

Поскольку слагаемое Хартри и член V_{XC} зависят от плотности $n(\vec{r})$, которая зависит от φ_i , которая, в свою очередь, зависит от V_s , решение самосогласованных уравнений Кона — Шэма может быть произведено с помощью итеративной процедуры последовательных приближений. Как правило, отталкиваясь от начального приближения для $n(\vec{r})$, рассчитывается соответствующее слагаемое V_s , для которого затем решаются уравнения Кона — Шэма, из которых получается φ_i . Отсюда можно получить следующее приближение для плотности и т. д.

4. Приближения

Основная проблема, связанная с методом теории функционала плотности, заключается в том, что точные аналитические выражения для функционалов обменной и корреляционной энергии известны только для частного случая газа свободных электронов. Тем не менее, существующие приближения позволяют рассчитать ряд физических величин с достаточной точностью. В физических приложениях наиболее распространено **приближение локальной плотности (LDA)**, в котором принято, что функционал, вычисляемый для некоторой точки пространства, зависит только от плотности в этой точке:

$$E_{\text{XC}}[n] = \int \varepsilon_{\text{XC}}(n) n(r) d^3r.$$

Приближение локальной спиновой плотности (LSDA) является непосредственным обобщением приближения локальной плотности, учитывающим спин электрона:

$$E_{\text{XC}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{\text{XC}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) n(r) d^3r.$$

Достаточно точное выражение для плотности обменно-корреляционной энергии $\varepsilon_{\text{XC}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})$ было получено с помощью **квантового метода Монте-Карло** при расчётах газа свободных электронов.

Метод обобщённого градиентного приближения (GGA) также является локальным, но, в отличие от

метода локальной плотности, учитывает **градиент** плотности в точке рассмотрения:

$$E_{\text{XC}}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{\text{XC}}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \vec{\nabla}n_{\uparrow}, \vec{\nabla}n_{\downarrow})n(r) d^3r.$$

Использование этого приближения дает хорошие результаты при расчете геометрии и энергии основного состояния молекул.

Существуют и более точные приближения, которые в значительной степени позволяют решить проблему вычисления функционала обменно-корреляционной энергии.

5. Обобщение на случай магнитного поля

Формализм метода теории функционала плотности нарушается в условиях наличия векторного потенциала, в частности, в присутствии **магнитного поля**. В этом случае не существует взаимно однозначного соответствия между электронной плотностью и внешним потенциалом (атомных ядер). Попытки обобщения формализма для учёта эффектов, связанных с магнитным полем, вылились в две разных теории: в теорию функционала плотности с учётом вектора плотности тока, и в теорию функционала плотности с учётом магнитного поля. В обоих случаях функционал обменно-корреляционной энергии обобщается и становится зависящим не только от электронной плотности. В первом подходе, развитом Vignale и Rasolt, помимо электронной плотности, аргументом является ещё и плотность тока. Во втором подходе (Salsbury, Grayce, Harris) дополнительным аргументом функционала служит магнитное поле, и вид функционала зависит от вида магнитного поля. Для обоих методов вычисление обменно-корреляционной энергии за рамками приближения локальной плотности (вернее, его обобщения на случай магнитного поля) оказалось весьма сложным.

6. Применения

На практике, метод Кона — Шэма может быть применён несколькими различными способами, в зависимости от цели исследования. В расчётах для физики твёрдого тела до сих пор широко используется приближение локальной плотности, вкуче с базисом **плоских волн**. Для расчётов электронной структуры молекул требуются более сложные выражения для функционалов. Так, большое число приближенных функционалов для расчёта обменно-корреляционного взаимодействия было развито для

задач химии. Некоторые из них противоречат приближению пространственно однородного электронного газа, но, тем не менее, в пределе при переходе к электронному газу должны сводиться к приближению локальной плотности.

Для расчётов физических задач наиболее часто применяется, по-видимому, уточнённая обменная модель Perdew — Burke — Ernzerhof, однако известно, что она приводит к ошибкам в калориметрических параметрах, будучи приложенной к расчётам молекул в газовой фазе.

В расчётах квантовой химии одним из распространённых является вид обменно-корреляционного функционала, называемый BLYP (Becke, Lee, Yang, Parr). Ещё более широко распространено приближение B3LYP^{[4][5][6]}, которое основано на гибридном функционале, в котором обменная энергия рассчитывается с привлечением точного результата, полученного методом Хартри — Фока.

В целом, текущее состояние метода теории функционала плотности таково, что невозможно оценить погрешность расчёта, не сравнивая его результаты с другими подходами или с результатами экспериментов.

7. Программное обеспечение, которое реализует метод теории функционала плотности

8. Примечания

- [1] Burke K., Werschnik J., Gross E. K. U. Time-dependent density functional theory: Past, present, and future. — J. Chem. Phys. 123, 062206 (2005). OAI: arXiv.org: cond-mat/0410362.
- [2] Hohenberg P., Kohn W. Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [3] Kohn W., Sham L. J. Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [4] Becke A. D. J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.
- [5] Lee C., Yang W., Parr R. G. Phys. Rev. B 37 (1988) 785.
- [6] Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J. J. Phys. Chem. 98 (1994) 11623.

9. Литература

- Марч Н., Кон В., Вашишита П. и др. Теория неоднородного электронного газа. — М.: Мир, 1987.
- Dreizler R., Gross E. Density Functional Theory. — Plenum Press, New York, 1995.

- *Koch W., Holthausen M. C.* A Chemist's Guide to Density Functional Theory. — ed. 2. — Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- *Parr R. G., Yang W.* Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. — New York: Oxford University Press, 1989.
- *R. O. Jones, O. Gunnarsson* The density functional formalism, its applications and prospects (англ.) // *Rev. Mod. Phys.* — 1989. — Vol. 61, iss. 3. — P. 689–746.
- *G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, C. A. Marianetti* Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory (англ.) // *Rev. Mod. Phys.* — 2006. — Vol. 78, iss. 3. — P. 865–951.

10. Ссылки

- *Walter Kohn* (Нобелевский лауреат) Видеозапись интервью с Вальтером о его работе по разработке теории функционала плотности, Vega Science Trust. (англ.)
- *Klaus Capelle* A bird's-eye view of density-functional theory (англ.)
- *Walter Kohn* Nobel Lecture (англ.)
- *Кон В.* Нобелевская лекция.

11. Источники текстов и изображения, авторы и лицензии

11.1. Текст

- **Теория функционала плотности** *Источник:* https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B5%D0%BE%D1%80%D0%B8%D1%8F_%D1%84%D1%83%D0%BD%D0%BA%D1%86%D0%B8%D0%BE%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D0%B0_%D0%BF%D0%BB%D0%BE%D1%82%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%B8?oldid=79722284 *Авторы:* Ququ, AndyVolykhov, Zurbagan man, CyBergRind, Mousy, KleverI, Aibot, ButkoBot, Synthebot, SieBot, Loveless, Volk ilia, BotMultichill, Голем, Jarash, LordHelios, OKBot, Alecs.bot, РобоСтася, SpBot, LaaknorBot, Brindz, Orex, Streltsov, Xqbot, Kommissar-ruwiki, Baz.77.243.99.32, Artem Korzhimanov, Dinamik-bot, EmausBot, Almapater44, AleksM37, MerIlwBot, MBHbot, Golart, Лутовкин, Glovacki и Аноним: 29

11.2. Изображения

11.3. Лицензия

- Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0