

## ОБ ОДНОМ СПОСОБЕ ПОСТРОЕНИЯ НЕЛОКАЛЬНЫХ ФУНКЦИОНАЛОВ ПЛОТНОСТИ ДЛЯ ЭНЕРГИИ

И.И. Мазин

*Предложен новый метод построения функционалов плотности для энергии, включающих нелокальную зависимость от градиентов плотности. С помощью этого метода построен функционал для кинетической энергии, являющийся нелокальным обобщением функционала Томаса – Ферми – Киржница.*

Теория функционала плотности (ТФП) /1/ – мощное средство количественного исследования свойств атомов, молекул и твердых тел. В ТФП полная энергия основного состояния системы электронов во внешнем потенциале  $V_{\text{ext}}$  описывается формулой

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr + E_{\text{xc}}[\rho], \quad (1)$$

где  $\rho(r)$  – электронная плотность;  $E_H$  – хартриевская энергия;  $T_s$  – кинетическая энергия невзаимодействующих фермионов с той же плотностью  $\rho(r)$ ;  $E_{\text{xc}}$  – обменно-корреляционная энергия. Обычно используется ТФП в формулировке Кона – Шэма /1/, в которой  $T_s[\rho]$  вычисляется точно, путем решения эффективного одноэлектронного уравнения Шредингера для невзаимодействующих фермионов. Это связано с отсутствием достаточно точных явных функционалов для  $T_s[\rho]$ .

Известны следующие выражения для  $T_s[\rho]$ . 1. Функционал Томаса – Ферми  $T_{\text{TF}}[\rho] = 0,3(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} d r$ . 2. Функционал Вайцзеккера – Киржница  $T_{\text{W}}[\rho] = (\lambda/8) \int (\nabla \rho/\rho)^2 \rho dr$ ,  $T_s = T_{\text{TF}} + T_{\text{W}}$ . Коэффициент  $\lambda$  в оригинальной работе Вайцзеккера равен единице. Как показал Киржниц /2/, если понимать  $T_{\text{W}}$  как первый член в градиентном разложении  $T_s$ , то  $\lambda = 1/9$ . 3. Нелокальные функционалы.

Рассмотрим эти функционалы с точки зрения теории линейного отклика. Известно соотношение

$$\delta^2 E[\rho]/\delta\rho(r)\delta\rho(r') \equiv -\chi^{-1}(r, r'), \quad (2)$$

где  $\chi^{-1}$  – обратная электронная восприимчивость. В частности, в пределе почти однородного электронного газа /1/

$$\begin{aligned} \delta^2 T_s[\rho]/\delta\rho(r)\delta\rho(r') &= -\chi_0^{-1}(r, r'); \\ \chi^{-1}(r, r') &= \chi_0^{-1}(r, r') - V_0(r-r') - \delta^2 E_{\text{xc}}[\rho]/\delta\rho(r)\delta\rho(r'), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\chi_0$  – обычная "линдхардовская" восприимчивость невзаимодействующих электронов;  $V_0$  – кулоновский потенциал. Поскольку  $\chi_0$  и  $\chi$  для однородного газа хорошо известны, требование (3) накладывает существенные ограничения на вид функционалов  $T_s$  и  $E_{\text{xc}}$ . Если для  $E_{\text{xc}}$  существуют функционалы, с разумной точностью удовлетворяющие (3) /1/, то для  $T_s$  таковых практически нет. Действительно, в импульсном пространстве

$$\chi_{\text{TF}}^{-1}(k) + \chi_{\text{W}}^{-1}(k) = \pi^2/k_F + 6\pi^2\lambda/k_F^3, \quad (4)$$

где  $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$ . В то же время, согласно (3), эта величина должна быть равна  $\chi_0(k)$ , т.е.

$$\chi_0(k) = \frac{2\pi^2}{k_F} \left[ 1 + \left( \frac{1-\eta^2}{2\eta} \right) \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| \right]^{-1}, \quad \eta = \frac{k}{2k_F}. \quad (5)$$

В пределе  $k \rightarrow 0$  (4) совпадает с (5) для  $\lambda = 1/9$ , в пределе  $k \rightarrow \infty$  следует  $\lambda = 1$ . Очевидно, функционал Киржница – Вайнцеккера не может правильно описать почти однородный электронный газ. В литературе имеется попытка /3/ построить нелокальный функционал вида

$$T_S[\rho] = T_{TF}[\tilde{\rho}] + T_W[\rho], \quad \tilde{\rho} = \int w(r-r')\rho(r')dr', \quad (6)$$

где функция  $w$  выбирается из условия (3). По нашему мнению, этот способ является физически неестественным. Желательно сохранить вид, близкий к (4), с учетом, однако, зависимости  $\lambda(k)$  согласно (5). Нетрудно убедиться в том, что выбор

$$T_W = \int \frac{\nabla^2 \rho(r)}{\rho(r)} \lambda(r-r', \bar{\rho}) \frac{\nabla^2 \rho(r')}{\rho(r')} \bar{\rho} dr, \quad (7)$$

где  $\bar{\rho}$  – функция  $r$  и  $r'$  такая, что в пределе  $\rho(r) \rightarrow \text{const}$   $\bar{\rho} \rightarrow \rho$ , а  $\lambda(r-r')$  есть фурье-образ  $\lambda(k)$ , обеспечивает выполнение (3). Выбор

$$\lambda(r) \approx \delta(r) - (2C/9\pi r) \exp[-2k_F(\bar{\rho})\sqrt{C}r], \quad (8)$$

где  $C \approx 1/40$ , обеспечивает хорошую точность выполнения (3). Можно ожидать, что, сохраняя общую структуру первой градиентной поправки и будучи точной в пределе почти однородной плотности, формула (8) будет достаточно точна и для реальных систем.

Херринг предложил /4/ использовать для тестирования функционалов плотности одномерную модель, так как свойства функционала обычно не зависят принципиальным образом от размерности пространства. В одномерном случае функционал для  $T_S$ , соответствующий (7), (8), выглядит следующим образом:

$$T_{TF} = \left(\frac{\pi}{2}\right)^3 \frac{1}{3\pi} \int \rho^3 dr, \quad \lambda(r) = \delta(r) - \frac{8\pi}{3} \exp(-2\pi\bar{\rho}r). \quad (9)$$

Таблица 1

Отношение кинетической энергии, вычисленной с помощью различных функционалов, к точной для различных потенциалов и числа электронов

Тип потенциала	Число частиц	$\lambda_0$ – функционал Томаса – Ферми	$\lambda_W$ – градиентная поправка Вайнцеккера	$\lambda_K$ – градиентная поправка Киржница	Нелокальный функционал
Ящик	2	0,833	1,833	0,500	1,197
	10	0,939	1,200	0,852	1,028
	20	0,966	1,103	0,921	1,012
	30	0,967	1,069	0,946	1,008
Гармонический потенциал	2	1,209	2,209	0,876	1,287
	10	1,018	1,100	0,991	1,014
	20	1,006	1,033	0,997	1,004
	30	1,003	1,014	0,999	1,002
$\delta$	2	1,089	2,089	0,756	1,108

Предельными значениями  $\lambda$  здесь являются  $\lambda_W = 1$  и  $\lambda_K = -1/3$ . В качестве  $\bar{\rho}$  здесь, как и в трехмерном случае, удобно использовать  $\bar{\rho} = \sqrt{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}'')}$ . Тестирование (9) проводилось на системе электронов в потенциальном ящике, в гармоническом потенциале, а также для двух электронов в  $\delta$ -образной яме. Результаты приведены в табл. 1. Видно, что единственное приближение, которое обеспечивает достаточно хорошую точность для всех трех типов потенциала — это нелокальный функционал (9). Заметим, что аналогичный способ может быть использован и для построения нелокальных функционалов для обменно-корреляционной энергии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Теория неоднородного электронного газа. Ред. Н. Марч и С. Лундквист. М., Мир, 1987.
2. Киржниц Д. А. ЖЭТФ, 32, № 1, 115 (1957).
3. Chacon E., Alvarellos J. E., Tarazona P. Phys. Rev., B32, № 7, 7868 (1987).
4. Herring C. Phys. Rev., A34, № 4, 2614 (1987).

Поступила в редакцию 17 сентября 1987 г.