

О ПРОБЛЕМЕ УНИВЕРСАЛЬНОГО ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

В. Б. Бобров^{1,2}, С. А. Тригер^{1,3}

Проведенный анализ показывает, что теория функционала плотности для неоднородного электронного газа, которая основана на гипотезе о существовании функционала плотности для потенциала внешнего поля, некорректна. Это означает, что теория функционала плотности не является теорией “из первых принципов”.

Ключевые слова: теория функционала плотности, универсальный функционал плотности, одночастичная функция Грина.

Основой теории функционала плотности (density functional theory – DFT) является лемма Хоэнберга–Кона [1], согласно которой в основном состоянии нерелятивистской системы электронов двум различным локальным потенциалам внешнего поля $v_1^{(ext)}(\mathbf{r})$ и $v_2^{(ext)}(\mathbf{r})$ не может соответствовать одна и та же неоднородная плотность $n(\mathbf{r})$ (кроме случая, когда $v_1^{(ext)}(\mathbf{r}) - v_2^{(ext)}(\mathbf{r}) = \text{const}$). При этом доказательство леммы Хоэнберга–Кона является математически строгим и основано на известном неравенстве $E_0^{(1)} \leq E_0^{(2)} + \langle \Psi_0^{(2)} | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \Psi_0^{(2)} \rangle$, где $E_0^{(i)} = \langle \Psi_0^{(i)} | \hat{H}_i | \Psi_0^{(i)} \rangle$ – энергия основного состояния системы с гамильтонианом \hat{H}_i , которое отвечает волновой функции $\Psi_0^{(i)}$ (см., напр., [2]).

Следующий шаг в построении DFT основан на предположении, что потенциал внешнего поля $v(\mathbf{r})$ является функционалом неоднородной плотности, отвечающей основному состоянию [1],

$$n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}; [v^{(ext)}]) \rightarrow v^{(ext)}(\mathbf{r}) + \text{const} = v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n]). \quad (1)$$

Этому утверждению не уделяется достаточного внимания, хотя из леммы Хоэнберга–Кона следует только то, что каждой функции $n(\mathbf{r})$ можно поставить в со-

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Россия, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2.

² Национальный исследовательский университет “МЭИ”, 111250 Россия, Москва, ул. Красноказарменная, д. 14.

³ ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: satron@mail.ru.

ответствие вполне определенное внешнее поле $v^{(ext)}(\mathbf{r})$ (с точностью до постоянной величины) (см. подробнее [3]). Но это не означает, что установление такого соответствия осуществляется по единому, универсальному для любого внешнего поля правилу.

Если принять справедливость утверждения (1), то для волновой функцией Ψ_0 основного состояния системы из N взаимодействующих электронов во внешнем поле $v^{(ext)}(\mathbf{r})$ можно записать [1, 3]

$$\Psi_0(N, [v^{(ext)}]) = \Psi_0(N, [v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])]), \quad \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 1, \quad N = \int n(\mathbf{r}) d^3r. \quad (2)$$

Здесь учтено, что волновая функция основного состояния Ψ_0 зависит от полного числа частиц N , а также $\Psi_0[v^{(ext)}(\mathbf{r})] = \Psi_0[v^{(ext)}(\mathbf{r}) + \text{const}]$. Очевидно, полное число частиц N не зависит от потенциала внешнего поля. Из соотношения (2) с учетом (1) непосредственно следует

$$\Psi_0(N, [v^{(ext)}]) = \Psi_0(N, [v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])]) = \Psi_0[n]. \quad (3)$$

Учитывая тождественность электронов, дальнейшее рассмотрение удобнее проводить в формализме вторичного квантования. Тогда, если подставить (3) в определение неоднородной плотности для основного состояния $n(\mathbf{r}) = \langle \Psi_0 | \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\Psi}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle$, то становится ясной возможность существования замкнутого уравнения для функции $n(\mathbf{r})$. Здесь и далее $\hat{\Psi}^+(\mathbf{r})$ и $\hat{\Psi}(\mathbf{r})$ – полевые операторы рождения и уничтожения для электронов.

Таким образом, если гипотеза (1) о существовании функционала $v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])$ справедлива, то при определении неоднородной плотности основного состояния $n(\mathbf{r})$ появляется возможность “избавиться” от необходимости вычисления волновой функции Ψ_0 для системы многих электронов ($N > 1$) [4]. Для нахождения соответствующего уравнения для неоднородной плотности рассмотрим энергию основного состояния $E_0 \equiv \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$, которую можно представить в виде

$$E_0 = E_0(N, [\Psi_0], [v^{(ext)}]) = F(N, [\Psi_0], [v^{(ext)}]) + \int v^{(ext)}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r, \quad (4)$$

$$F(N, [\Psi_0], [v^{(ext)}]) \equiv \langle \Psi_0 | \hat{K} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle = F(N, v^{(ext)}), \quad (5)$$

где \hat{K} и \hat{U} – соответственно операторы кинетической энергии и энергии межчастичного взаимодействия.

При справедливости гипотезы (1) величина F равна

$$F(N, [v^{(ext)}]) = F(N, [v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])]) = F[n]. \quad (6)$$

Таким образом, гипотеза о существовании функционала $v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])$ является основой для вывода о существовании “универсального” функционал плотности $F[n]$ [3]. Термином “универсальный” в данном случае принято обозначать независимость от явного вида потенциала внешнего поля, хотя при этом необходимо учитывать, что неоднородная плотность основного состояния является v -представимой функцией, т.е. функция $n(\mathbf{r})$ соответствует потенциалу внешнего поля $v^{(ext)}(\mathbf{r})$, что непосредственно следует из доказательства леммы Хоэнберга–Кона. Кроме того, неоднородная плотность должна быть N -представимой функцией, как следует из последнего равенства в (2). В этом случае согласно (4)–(6) энергия основного состояния E_0 становится функционалом неоднородной плотности $n(\mathbf{r})$ и потенциала внешнего поля $v^{(ext)}(\mathbf{r})$

$$E_0([n], [v^{(ext)}]) = F[n] + \int v^{(ext)}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r. \quad (7)$$

Теперь обратим внимание, что при выводе искомого вариационного уравнения для определения неоднородной плотности основного состояния мы не можем использовать принцип минимума $E_0 \leq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$, $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, где Ψ – нормированная волновая функция для системы из N электронов, отвечающая гамильтониану \hat{H} рассматриваемой системы в заданном внешнем поле и являющаяся v -представимой функцией. Дело в том, что варьирование волновой функции Ψ при заданном потенциале $v^{(ext)}(\mathbf{r})$ при использовании принципа минимума не может быть заменено на варьирование неоднородной плотности $n(\mathbf{r})$ в силу того, что представление (7) имеет место только для энергии основного состояния. Чтобы получить вариационное уравнение для неоднородной плотности основного состояния, необходимо использовать неравенство (1), из которого с учетом (7) непосредственно следует

$$\varepsilon([n], v^{(ext)}) \leq \varepsilon([\tilde{n}], v^{(ext)}), \quad (8)$$

где величина $\varepsilon([\tilde{n}], [v^{(ext)}])$ по определению равна

$$\varepsilon([\tilde{n}], v^{(ext)}) = F[\tilde{n}] + \int v^{(ext)}(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r})d^3r. \quad (9)$$

Здесь $\tilde{n}(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}, [\tilde{v}^{(ext)}])$ – неоднородная плотность основного состояния, отвечающая внешнему полю $\tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r})$ и условию нормировки $\int \tilde{n}(\mathbf{r})d^3r = N$. Иными словами, неоднородная плотность $\tilde{n}(\mathbf{r})$ является v -представимой и N -представимой функцией. Сравнивая соотношения (7) и (9), нетрудно убедиться, что величина ε при условии $\tilde{n}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$ совпадает с энергией основного состояния E_0 в заданном внешнем поле $v^{(ext)}(\mathbf{r})$: $\varepsilon([n], v^{(ext)}) = E_0$.

Таким образом, соотношение (8) представляет собой искомое вариационное неравенство для величины ε (9) как функционала неоднородной плотности в заданном внешнем поле. Знак равенства в (8) имеет место, если $\tilde{n}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$. Неравенство (8) можно представить в виде вариационного уравнения для определения неизвестной функции $\tilde{n}(\mathbf{r})$

$$\delta\varepsilon([\tilde{n}], v^{(ext)}) = 0 \quad (10)$$

в заданном внешнем поле $v^{(ext)}(\mathbf{r})$ при заданном числе частиц $N = \int \tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$. В рамках метода неопределенных множителей Лагранжа из вариационного уравнения (10) с учетом (9) непосредственно следует основное уравнение DFT для вычисления неоднородной плотности $\tilde{n}(\mathbf{r})$

$$\frac{\delta F[\tilde{n}]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} + v^{(ext)}(\mathbf{r}) = \lambda, \quad (11)$$

где λ – множитель Лагранжа, который не зависит от переменной \mathbf{r} . Решение уравнения (11) для неоднородной плотности $\tilde{n}(\mathbf{r})$, отвечающей внешнему полю $\tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r})$, совпадает с неоднородной плотностью основного состояния $n(\mathbf{r})$, отвечающей заданному внешнему полю $v^{(ext)}(\mathbf{r})$.

Следовательно, при использовании гипотезы (1) о функционале $v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])$ задача сводится к определению универсального функционала плотности $F[\tilde{n}]$ (6) и его вариационной производной. Однако до настоящего времени не известны не только точный вид универсального функционала $F[\tilde{n}]$, но и последовательная процедура нахождения этого универсального функционала (см. [5] и цитированную там литературу). Естественно, возникает вопрос о причине такой ситуации с учетом того, что с момента выхода статьи Хоэнберга и Кона [2] прошло уже 50 лет. Для ее разрешения будем исходить из того, что вариационное уравнение (11) является прямым следствием гипотезы (1) о существовании функционала для потенциала внешнего поля $v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])$ [6].

Согласно (7) вариация универсального функционала δF , которая связана с вариацией неоднородной плотности $\delta \tilde{n}(\mathbf{r})$, обусловлена вариацией полного числа частиц $\delta N = \int \delta \tilde{n}(\mathbf{r}) d^3 r$ и вариацией потенциала внешнего поля $\delta \tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r})$. Это утверждение является следствием того, что неоднородная плотность $\tilde{n}(\mathbf{r})$ должна быть N -представимой и v -представимой функцией. Иными словами, вариационный принцип (10) не может быть применен в практических расчетах, если пробная функция $\tilde{n}(\mathbf{r})$ не является N -представимой и v -представимой функцией [7]. По условию задачи полное число частиц N в системе задано ($N = \text{const}$) и, как уже было отмечено выше, не зависит от потенциала внешнего поля Поэтому вариационное уравнение (11) следует записать как

$$\delta\varepsilon([\tilde{n}], v^{(ext)}) = 0, \quad \delta N = \int \delta \tilde{n}(\mathbf{r}) d^3 r = 0. \quad (12)$$

В этом случае

$$\frac{\delta F[\tilde{n}]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} = \left\{ \int \frac{\delta F(N, [\tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r}; [\tilde{n}])])}{\delta \tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r}_1)} \frac{\delta \tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r}_1)}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} d^3 r_1 \right\} \Big|_{N=\text{const}}, \quad (13)$$

а уравнение (11) принимает вид

$$\left\{ \int \frac{\delta F(N, [\tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r}; [\tilde{n}])])}{\delta \tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r}_1)} \frac{\delta \tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r}_1)}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} d^3 r_1 \right\} \Big|_{N=\text{const}} + v^{(ext)}(\mathbf{r}) = \lambda. \quad (14)$$

С учетом определения (10) для универсального функционала плотности

$$\begin{aligned} & \frac{\delta F(N, [\tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r}; [\tilde{n}])])}{\delta \tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r})} = \\ & = \frac{\delta \tilde{E}_0(N, [\tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r}; [\tilde{n}])])}{\delta \tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r})} - \tilde{n}(\mathbf{r}) - \int \tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r}_1) \frac{\delta \tilde{n}(\mathbf{r}_1)}{\delta \tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r})} d^3 r_1, \end{aligned} \quad (15)$$

где \tilde{E}_0 – энергия основного состояния во внешнем поле $\tilde{v}^{(ext)}$, которому отвечает неоднородная плотность $\tilde{n}(\mathbf{r})$. Здесь и далее индекс $N = \text{const}$ для удобства опущен.

Подставляя (15) в (14) и учитывая равенства

$$\begin{aligned} & \frac{\delta \tilde{E}_0(N, [\tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r}; [\tilde{n}])])}{\delta \tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r})} = \tilde{n}(\mathbf{r}), \\ & \int \frac{\delta \tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r}')}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r}_1)} \frac{\delta \tilde{n}(\mathbf{r}_1)}{\delta \tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r})} d^3 r_1 = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (16)$$

находим, что соотношение (14) для определения неоднородной плотности эквивалентны очевидному уравнению

$$v^{(ext)}(\mathbf{r}) = \tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r}; [\tilde{n}]) + \lambda, \quad (17)$$

где величина λ является той самой постоянной, с точностью до которой справедлива лемма Хоэнберга–Кона. Тем самым, при справедливости гипотезы (1) о существовании функционала $v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])$ решение задачи DFT о вычислении неоднородной плотности в заданном внешнем поле сводится к определению такой неоднородной плотности $\tilde{n}(\mathbf{r})$, которая соответствует внешнему полю $\tilde{v}^{(ext)}$ и приводит к заданному потенциалу внешнего поля $v^{(ext)}(\mathbf{r})$. В ходе представленного выше вывода уравнения (17) не использовался явный вид универсального функционала плотности, а возможность вычисления вариационной производной $\delta F[\tilde{n}]/\delta \tilde{n}(\mathbf{r})$ обусловлена исключительно требованием того, что неоднородная плотность $\tilde{n}(\mathbf{r})$ должна являться N -представимой и v -представимой функцией. Иными словами, уравнение (17) является точным результатом DFT при справедливости гипотезы о существовании функционала $v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])$.

Таким образом, основной проблемой DFT является установление явного вида функционала плотности $v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])$, который в отличие от универсального функционала плотности $F[n]$ (6) не может быть построен из физических соображений. Более того, как показано в [8], функционал $v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])$ не существует даже для системы, которая состоит из невзаимодействующих между собой электронов, количество которых больше двух. Число два обусловлено вырождением по спиновому квантовому числу.

В результате мы приходим к выводу, что DFT не является математически строгой теорией, несмотря на справедливость леммы Хоэнберга–Кона, в силу того, что гипотеза (1) о существовании функционала плотности $v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])$ для потенциала внешнего поля некорректна. Это означает, что DFT не может рассматриваться как теория “из первых принципов”. Именно этим обусловлено несоответствие результатов применения DFT и самосогласованного приближения Хартри–Фока для слабонеидеального неоднородного электронного газа [9, 10].

Между тем, в теории неоднородного электронного газа имеется возможность избежать от необходимости использования гипотезы о существовании функционала для потенциала внешнего поля, рассматривая при этом вместо неоднородной плотности одночастичную функцию Грина, так что величина $F(N, [v^{(ext)}])$ (5) является универсальным функционалом одночастичной функции Грина (см. [11, 12] и цитированную там литературу). Этот подход, основанный на использовании диаграммных методов теории возмущений при вычислении функций Грина, активно используется в последнее время для исследования неоднородного электронного газа с сильными корреляциями (см. подробнее [11, 13]).

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-50-00124).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**(3B), B864 (1964).
- [2] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М., Наука, 1974).
- [3] H. Eschrig, *The Fundamentals of Density Functional Theory* (Tueubner, Stuttgart-Leipzig, 1996).
- [4] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**(5), 1253 (1999).

- [5] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **140**(18), 18A301 (2014).
- [6] V. B. Bobrov, S. A. Trigger, and Yu. P. Vlasov, EPL (Europhys. Lett.) **98**(5), 53002 (2012).
- [7] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [8] V. B. Bobrov and S. A. Trigger, ЖЭТФ **143**(4), 729 (2013).
- [9] M. Ya. Amusia, A. Z. Msezane, V. R. Shaginyan, and D. Sokolovski, Phys. Lett. A **330**(1-2), 10 (2004).
- [10] А. М. Сарры, М. Ф. Сарры, ФТТ **54**(6), 1237 (2012).
- [11] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, et al., Rev. Mod. Phys. **78**(3), 865 (2006).
- [12] P. E. Blöchl, T. Pruschke, and M. Potthoff, Phys. Rev. B **88**(20), 205139 (2013).
- [13] Э. З. Кучинский, И. А. Некрасов, М. В. Садовский, УФН **182**(4), 345 (2012).

Поступила в редакцию 21 февраля 2018 г.