

密度泛函理论的离散变分方法 在化学和材料物理学中的应用

肖慎修 王崇愚 陈天朗 著

科学出版社

密度泛函理论的离散变分方法
在化学和材料物理学中的应用

肖慎修 王崇愚 陈天朗 著

科学出版社

1998

内 容 简 介

全书共五章,第一章简要介绍密度泛函理论基础,内容包括 Thomas-Fermi 模型、Hohenberg-Kohn 定理以及相关的理论和几种近似方法。第二章较全面的介绍离散变分方法的理论基础,内容包括数值积分、基组、磁性体系、集居数分析、势、总能、能量梯度以及哈密矩阵及波矢矩阵的分析性应用和相对论离散变分方法。第三章为离散变分方法在化学中的应用,主要介绍应用该方法在催化及表面吸附、化学键及物质磁性和电性以及化合物几何结构和光谱及能谱方面的研究。第四章重点介绍材料缺陷能量学理论基础、晶界电子结构、偏聚效应的理论分析以及位错电子结构、缺陷复合体与位错运动行为及晶格振动谱研究。第五章介绍离散变分方法计算程序的使用说明、框图及算例。

本书可供从事化学、物理学、材料科学及药物化学和生物医学等研究领域的高等院校师生和科研工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

密度泛函理论的离散变分方法在化学和材料物理学中的应用/肖慎修等著.
—北京:科学出版社,1998.8
ISBN 7-03-006911-0

I. 密… II. 肖… III. ①泛函分析-应用-化学②泛函分析-应用-工程材料-物理性能-研究 IV. 0177.92

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 21679 号

科学出版社·出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

科地亚印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1996年8月第 一 版 开本: 850×1168 1/32
1998年8月第一次印刷 印张: 9 1/2
印数: 1—4000 字数: 245 000

定价: 21.50 元

(如有缺页倒装,本社负责掉换。〈新欣〉)

前 言

量子力学是 20 世纪最伟大的科学发现之一,以量子力学为基础,结合高速发展的计算技术已分别建立起计算物理、量子化学以及计算材料科学等分支学科,促进了物理学、化学和材料科学的飞速发展,使人类对物质微观结构与宏观物性的相关规律有了更深刻的认识和理解,为发展和设计具有丰富内涵的物理和化学性质的新型材料和新型器件提供了理论基础和研究方法。

电子理论是物理学、化学和材料科学的理论基础,物质电子结构及相关的能量学研究与物质的力学、电学和磁学、光学和热学以及化学等物质性质密切相关,是探索具有重要应用背景的功能材料和结构材料的关键之一。就电子结构的理论方法而言,能带论主要适用于具有平移对称性的固体,而实空间原子团方法则不受体系平移对称性的限制,可应用于广泛领域。以密度泛函理论为基础的离散变分方法是目前广泛应用且具有国际影响的第一性原理方法之一。

离散变分方法由美国西北大学 D. E. Ellis 教授等在 1970 年创建,就方法的理论基础和框架而言,既可以研究原子团簇以及化学和生物分子体系,也可以采取镶嵌技术应用于凝聚态物质研究;同时也是研究表面电子结构及纳米体系的重要理论手段。该方法具有计算量小、容易移植和高精度等优点,在许多国家得到推广,特别在美国、日本和巴西等国家得到广泛应用,理论方法本身多年来也有了重要发展和完善。广大科学工作者采用此方法在金属材料、光学材料、稀土材料、化合物、团簇体系、纳米材料、超导体、多孔硅、催化剂以及药物化学等方面进行了相关的基础性研究,取得了很有意义的结果,对化学键、光学和电磁特性以及材料缺陷和力性的微观理解和预测提供了重要的理论基础。起到了理论与实验

相结合而相互促进及指导实践的作用。D. E. Ellis 和中外有关学者在这一领域作出了重要贡献。

密度泛函理论和局域密度近似以及近代计算技术和数值方法的发展使离散变分方法具有巨大应用潜势,可以预期离散变分方法在物质基态性质以及微观结构与宏观物性相结合的研究中将发挥越来越重要的作用。

本书以介绍第一原理离散变分方法在化学及材料物理学中的应用为中心内容,重点研究化学及材料缺陷物理学中的基础性主题,探索微观结构与宏观物性之间关系的理论背景及相关机制。

本书包括以下内容:

第一章简要介绍密度泛函理论的基础及基本概念;

第二章介绍离散变分方法的理论基础及梗概;

第三章介绍离散变分方法在化学中的应用,重点讨论化合物及化学键的基本性质以及催化、表面、化合物几何构型和光谱等有关问题,主要反映肖慎修、陈天朗等几位国内学者在相关领域中的理论研究;

第四章介绍材料缺陷物理学电子理论基础与离散变分方法应用,重点讨论材料缺陷能量学理论基础,晶界及位错电子结构和位错运动行为以及偏聚效应的理论分析,反映王崇愚研究组在相关领域中的基础性研究;

第五章介绍离散变分方法计算程序使用说明、框图及算例。

著者水平有限,敬请读者对书中不妥和谬误之处给予指正。

感谢华夏英才基金资助和中央统战部对本书出版的支持;黎乐民院士对本书各章节作了深入细致的审阅,提出了很多宝贵意见和建议,并对第一章和第二章的结构和文字作了认真审定,感谢他为本书的出版付出的辛劳;感谢范天佑教授对本书出版的推荐和鼓励。四川联合大学和北京钢铁研究总院电子结构组给予许多帮助,在此一并致谢。

本书可供有关学科大学本科高年级学生、硕士、博士研究生以及从事相关领域研究的科技工作者阅读参考。

51.667
1

**本书出版得到华夏
英才基金的资助,谨致谢
忱!**

目 录

前 言

第一章 密度泛函理论基础	(1)
§ 1.1 导论	(1)
§ 1.2 Thomas-Fermi 模型	(2)
§ 1.3 Hohenberg-Kohn 定理	(5)
§ 1.4 精确的密度泛函理论	(7)
§ 1.5 局域自旋密度近似	(10)
§ 1.6 广义梯度近似	(11)
参考文献	(13)
第二章 离散变分方法	(15)
§ 2.1 离散变分方法的一般公式	(16)
§ 2.2 数值积分	(17)
2.2.1 准随机布点	(17)
2.2.2 按乘积规则布点	(19)
2.2.3 分割(partition)方法	(20)
§ 2.3 基组	(21)
2.3.1 数值基(NAO)的产生	(21)
2.3.2 对称轨道	(23)
2.3.3 正交化和冻芯	(24)
§ 2.4 原子轨道表象下的哈密顿矩阵及波矢矩阵 ..	(24)
§ 2.5 磁性体系	(25)
§ 2.6 电荷、组态和磁矩	(26)
2.6.1 集居数分析	(26)
2.6.2 按体积分解的分析	(27)
§ 2.7 势	(27)
2.7.1 库仑相互作用	(27)

2.7.2	交换和相关势	(29)
2.7.3	外界势(镶嵌势)	(30)
§ 2.8	总能和结构有关的性质	(31)
§ 2.9	能量梯度	(32)
2.9.1	电荷密度微商	(33)
2.9.2	本征能量微商	(34)
2.9.3	能量梯度表式	(34)
§ 2.10	相对论的离散变分方法(R-DVM)	(35)
	参考文献	(36)
第三章	离散变分方法在化学中的应用	(39)
§ 3.1	催化及表面吸附	(39)
3.1.1	杂多酸及其盐和分子筛催化	(39)
3.1.2	表面吸附	(60)
§ 3.2	化学键及有关性质	(64)
3.2.1	化学键的键性	(64)
3.2.2	物质磁性和电性	(69)
3.2.3	化合物的几何构型	(73)
3.2.4	化合物的光谱、能谱与电离能	(77)
	参考文献	(84)
第四章	材料缺陷物理学电子理论基础与离散变分方法的 应用	(88)
§ 4.1	导言	(88)
§ 4.2	材料缺陷能量学理论基础(I)——能量函数	(91)
4.2.1	研究背景	(91)
4.2.2	建立能量函数的理论基础	(93)
4.2.3	建立原子相互作用体系能量函数	(103)
4.2.4	能量函数的应用	(107)
§ 4.3	材料缺陷能量学理论基础(II)——原子间相 相互作用能	(113)

4.3.1	研究背景	(113)
4.3.2	一般性表述	(113)
4.3.3	Green 函数方法计算原子间相互作用能	(114)
4.3.4	第一原理方法计算原子间相互作用能	(115)
4.3.5	理论的应用	(117)
§ 4.4	材料缺陷能量学理论基础(Ⅲ)——跃迁积分 的第一原理计算方案	(121)
§ 4.5	晶界电子结构及掺杂效应	(123)
4.5.1	建立晶界原子结构	(124)
4.5.2	掺杂晶界电子结构及能量	(126)
§ 4.6	界面偏聚效应的理论分析	(140)
4.6.1	一般性分析	(140)
4.6.2	偏聚效应的热力学模型	(143)
4.6.3	热力学模型的第一原理计算	(146)
4.6.4	界面偏聚效应的进一步分析	(147)
§ 4.7	位错电子结构	(149)
4.7.1	研究背景	(149)
4.7.2	建立位错芯区原子结构	(149)
4.7.3	位错电子结构	(152)
§ 4.8	杂质-缺陷复合体电子结构与位错运动行为	(156)
4.8.1	一般描述	(156)
4.8.2	相关模型及数学表述	(157)
4.8.3	理论计算及相关实验结果	(162)
4.8.4	主要结论	(167)
§ 4.9	晶格振动动力矩阵及声子谱	(167)
4.9.1	理论基础及相关表式	(167)
4.9.2	动力矩阵与势函数	(170)
4.9.3	晶格缺陷体系声子谱密度与位错运动行为	(172)
4.9.4	结语	(175)
§ 4.10	本章结语	(175)

参考文献	(176)
第五章 DVM 计算程序的使用说明、框图及算例	(182)
§ 5.1 DVM 计算程序的使用说明	(182)
§ 5.2 DVM 计算程序的框图	(205)
§ 5.3 算例	(229)
5.3.1 $\text{HNO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的电子结构计算	(229)
5.3.2 杂多阴离子 $[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 的电子结构计算	(243)
5.3.3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的电子结构计算	(253)
5.3.4 MoCl_8Cl_6 电子结构的相对论计算	(263)
5.3.5 Mo_6Cl_8 电子结构的相对论计算	(269)
参考文献	(273)
附录 坐标变换的程序	(274)

第一章 密度泛函理论基础

§ 1.1 导 论

密度泛函理论使得复杂的 N 电子波函数 $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ 及其对应的薛定谔方程转化为简单的电子密度函数 $\rho(\mathbf{r})$ 及其对应的计算体系。它为化学和固体物理中的电子结构计算提供了一种新的途径。在核处于静态的假设下,原则上这个理论可以准确地预言原子、分子和固体基态的能量和电子自旋密度、键长、键角等。

密度泛函理论已有长久的历史。1927年 Thomas 和 Fermi 首先提出了适用于原子的理论,得到一个以电子密度表示的能量表达式。在过去的许多年中,不少人对 Thomas 和 Fermi 的理论作了很多的修正和改进,但用于分子仍然失败。因此这种方法被认为是一种过于简单的模型,对原子、分子和固体的定量预测没有多大实际的重要性。然而,这种状况随着 Hohenberg 和 Kohn 1964 年里程碑式论文的发表而改变了。他们提出了严格的密度泛函理论,对于基态,Thomas-Fermi 模型是该严格理论的一个近似。

但是,密度泛函理论在 1964 年仍然被看作一个模型,距离实际应用还很远。又经过了许多学者二十几年的工作,才逐渐为广大学者所接受。1964 年后, Kohn-Sham, Parr, Perdew, Yang, Ellis, Levy, Becke, Langreth 等学者作了大量工作,发展和建立了局域自旋密度近似(LSD)、广义梯度近似(GGA)、加权密度近似(WDA)、轨道函数近似和杂化近似等方法,在化学和固体物质的电子结构计算中得到广泛的应用并得到了很好的结果,如对 $\text{Cr}(\text{Co})_6, \text{V}(\text{Co})_6$ 的计算达到可与从头计算媲美的效果。80 年代起密度泛函理论获得了迅速发展和应用。1989 年 Parr 和杨伟涛的《原子和分子中的密度泛函理论》专著出版,其中收录参考文献

600 余篇。1994 年 Eilis 和 Perdew 的《分子、原子簇和固体的密度泛函理论》专著出版,其中收录参考文献 700 余篇。1991 年在法国蒙顿召开的第 7 届国际量子化学会议上密度泛函理论设有专题大会报告,进行学术交流;1994 年在捷克首都布拉格召开的第 8 届国际量子化学会议上,涉及到密度泛函理论及应用的论文大约占总论文数的 30% 左右;1997 年在美国亚特兰大召开的第 9 届国际量子化学会议上,密度泛函理论及其应用为一个卫星会议的内容,在美国 Duke 大学召开,全世界同行学者有 200 人到会。Parr, Perdew, Yang 等学者作了大会发言, Kohn 在宴会上作了 2 小时的发言,与会学者对密度泛函理论的发展前景进行了讨论。在 1997 年 6 月 7 日晚上的讨论会上一致认为 GGA 是目前较好的方法。下面分别依次介绍 Thomas-Fermi 模型和 Hohenberg-Kohn 定理及各种近似方法。

§ 1.2 Thomas-Fermi 模型

1927 年 Thomas 和 Fermi^[1-4]认识到统计方法可用于近似地表示原子中电子分布,提出假设:在电子运动的六维相空间中,每个 h^3 体积元中都均匀分布着 2 种电子,并且由原子核电荷和电子分布确定一个有效势场。电子密度的 Thomas-Fermi 公式可以由上述假设获得,这里对 Thomas-Fermi 理论作一个稍微不同而等价的推导。

将空间分为许多小的立方体(单胞),其边长为 l ,体积 $\Delta V = l^3$,每一个单胞都会有一定数目 ΔN 的电子(对于不同单胞这个数目可以不同),并且我们假设每一单胞中电子的行为如同 0K(绝对零度)时的独立费米子,这些单胞也是相互独立无关的。

处于三维无限势阱中粒子的能级由下式给出:

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8ml^2}R^2 \quad (1.2.1)$$

这里 $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$, 第二个等式定义了 R 。对于高量子数, 即对于大的 R , 能量低于 ϵ 的分立能级的数目, 可以近似地用在空间 (n_x, n_y, n_z) 中一个半径为 R 的球体中一个八分之一体积来表示, 其数值为

$$\Phi(\epsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2\epsilon}{h^2} \right)^{3/2} \quad (1.2.2)$$

于是处于 ϵ 和 $\epsilon + \delta\epsilon$ 之间的能级数目为

$$\begin{aligned} g(\epsilon)\Delta\epsilon &= \Phi(\epsilon + \delta\epsilon) - \Phi(\epsilon) \\ &= \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \delta\epsilon + O((\delta\epsilon)^2) \end{aligned} \quad (1.2.3)$$

这里 $g(\epsilon)$ 是能量 ϵ 处的态密度。

要计算有 ΔN 个电子的单胞的总能, 我们需要知道能量 ϵ 状态被电子占据的几率, 记为 $f(\epsilon)$, 它是 Fermi-Dirac 分布

$$f(\epsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)}} \quad (1.2.4)$$

0K 时, 上式变为阶梯函数

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1, & \epsilon < \epsilon_F \\ 0, & \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad \text{当 } \beta \rightarrow \infty \quad (1.2.5)$$

这里 ϵ_F 是费米能级, 所有能级低于 ϵ_F 的状态都被占据, 而能量高于 ϵ_F 的状态都未被占据。费米能级 ϵ_F 是化学势 μ 在绝对零度时的极限值。

对来自不同能量状态的贡献求和, 可以求得一个单胞中的电子总能

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2 \int \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon \\ &= \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \epsilon_F^{5/2} \end{aligned} \quad (1.2.6)$$

这里引入因子 2 是因为每个能级都是双占据的, 即一个 α 自旋电子, 一个 β 自旋电子。费米能级通过下式与该单胞中的电子数目相联系,

$$\Delta N = 2 \int f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \epsilon_F^{3/2} \quad (1.2.7)$$

利用(1.2.7)式把 ϵ_F 从(1.2.6)式中消去,得到

$$\Delta E = \frac{3}{5} \Delta N \epsilon_F = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3} \right)^{5/3} \quad (1.2.8)$$

这个推导可以在 McQuarrie 的书^[5]中找到。对于空间中的每个单胞,方程(1.2.8)给出总动能和电子密度 $\rho = \Delta N/l^3 = \Delta N/\Delta V$ 的关系式(注意对不同的单胞会有不同的 ρ 值)。对所有单胞的贡献求和,得到总的动能(原子单位)为

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871 \quad (1.2.9)$$

这里已令 $\Delta V \rightarrow 0$, $\rho = \Delta N/\Delta V = \rho(\mathbf{r})$ 取有限值,求和变为求积分就得到上式。这就是著名的 Thomas-Fermi 动能泛函,是以电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 表示的电子动能近似表达式,而严格的动能 E_k 可以一阶密度矩阵 $\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ 表示:

$$E_k = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (1.2.10)$$

如果仅考虑电子-核吸引和电子-电子排斥的经典静电作用能,可以得到一个以电子密度表示的原子能量表达式

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.2.11)$$

这就是原子的 Thomas-Fermi 理论中的能量泛函,对于分子第二项要作适当修改。

当原子基态电子密度使能量函数 $E_{TF}[\rho(\mathbf{r})]$ 取最小值,并满足如下限制条件时,

$$N = N[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.2.12)$$

这里 N 是原子中的总电子数,可以通过 Lagrange 乘子法来引入

这一限制,则基态电子密度必定满足变分原理

$$\delta \{ E_{\text{TF}}[\rho] - \mu_{\text{TF}} (\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N) \} = 0 \quad (1.2.13)$$

由此得到 Euler-Lagrange 方程

$$\mu_{\text{TF}} = \frac{\delta E_{\text{TF}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{5}{3} C_{\text{F}} \rho^{2/3}(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r}) \quad (1.2.14)$$

这里 $\varphi(\mathbf{r})$ 是由原子核和整个电子分布在 \mathbf{r} 处产生的静电势

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{Z}{r} - \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 \quad (1.2.15)$$

结合限制条件(1.2.12),可以对方程(1.2.14)求解,得到的电子密度可以代入方程(1.2.11)得到总能量。这就是原子的 Thomas-Fermi 理论。

§ 1.3 Hohenberg - Kohn 定理^[6,7]

由量子力学知道,由哈密顿 \hat{H} 描述的电子体系基态能量和基态波函数都可由能量泛函 $E[\Psi] = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle$ 取最小值来决定,而对于 N 电子体系,外部势能 $V(\mathbf{r})$ 完全确定了哈密顿 \hat{H} ,因此 N 和 $V(\mathbf{r})$ 决定了体系基态的所有性质。

Hohenberg 和 Kohn 提出两个定理,表明可用电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 代替 N 和 $V(\mathbf{r})$ 作为基本变量确定体系基态的性质(这里只考虑非简并态)。Hohenberg-Kohn 第一定理的表述为:外势 $V(\mathbf{r})$ 可由基态电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 加上一个无关紧要的常数确定。因为 $\rho(\mathbf{r})$ 确定了电子数,因此 $\rho(\mathbf{r})$ 决定了体系的基态波函数 φ 进而确定体系所有其它性质。注意到 $V(\mathbf{r})$ 并不仅限于库仑势。这个定理的证明很简单,只要利用基态能量极小原理。考虑 N 电子体系非简并态的电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 。通过简单的积分式

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (1.3.1)$$

它确定了 N ,也确定了 $V(\mathbf{r})$ 从而确定所有性质。因为,对于两个相差不为一个常数的两个外势 V 和 V' ,有两个不同的哈密顿 \hat{H}

和 H' , 并给出不同的归一化的基态波函数 Ψ 和 Ψ' 。取 Ψ' 作为 H 的尝试波函数, 利用下式

$$E[\Psi] \geq E_0 \quad (1.3.2)$$

则可有

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle \\ &= E_0' + \int \rho'(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.3.3)$$

类似的, 取 Ψ 作 H' 的尝试波函数, 有

$$\begin{aligned} E_0' < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H' - H | \Psi \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

这里 E_0 和 E_0' 分别为 H 和 H' 的基态能量。将(1.3.3)和(1.3.4)两式相加, 如果 Ψ 和 Ψ' 给出同样的基态密度, 即 $\rho(\mathbf{r}) = \rho'(\mathbf{r})$, 就会得到 $E_0 + E_0' < E_0' + E_0$, 这是一个矛盾的结果, 是不可能的。所以两个不同的 V 不能给出相同的基态密度 ρ 。

这样, ρ 就确定了 N 和 V 及基态的所有性质, 例如动能 $T[\rho]$ 、势能 $V[\rho]$ 及总能 $E[\rho]$ 。在(1.3.5)式中, 将 E 写成 E_V 以明确表示其依赖于 V :

$$E_V[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad (1.3.5)$$

这里

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.3.6)$$

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{非经典项}$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

这里 $J[\rho]$ 是经典电子排斥能, 非经典项是一个难以理解而又非常重要的量, 其中交换-相关能是主要部分。

Hohenberg-Kohn 第二定理提供了能量变分原理, 即: 对一个

$$\begin{aligned} \text{尝试密度 } \tilde{\rho}(\mathbf{r}), \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0 \text{ 且 } \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \\ E_0 \leq E_V[\tilde{\rho}] \end{aligned} \quad (1.3.7)$$

这里 $E_V[\tilde{\rho}]$ 是(1.3.5)式的能量泛函。类似于波函数的变分原理(1.3.2),它提供了 Thomas-Fermi 理论中变分原理的判据,其中的 $E_{\text{TF}}[\rho]$ 是 $E[\rho]$ 的一个近似。要证明这个定理,只要注意到前面的定理保证了 $\tilde{\rho}$ 可以确定自己的 $\tilde{\Psi}$, 它可以作为具有外势 $V(\mathbf{r})$ 问题的尝试波函数。这样

$$\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[\tilde{\rho}] = E_V[\tilde{\rho}] \geq E_V[\rho] \quad (1.3.8)$$

定理证毕。假设 $E_V[\rho]$ 可微,变分原理(1.3.7)要求基态密度满足稳态原理,

$$\delta \{ E_V[\rho] - \mu [\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N] \} = 0 \quad (1.3.9)$$

它给出 Euler-Lagrange 方程

$$\mu = \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.3.10)$$

μ 是化学势。如果我们知道精确的 $F_{\text{HK}}[\rho]$, 那么(1.3.9)就给出基态电子密度的精确方程。注意 $F_{\text{HK}}(\rho)$ 按(1.3.6)的定义与外势 $V(\mathbf{r})$ 无关,这意味着 $F_{\text{HK}}(\rho)$ 是 $\rho(r)$ 的一个普适性泛函。一旦我们有了它的明确形式(近似的或准确的) $F_{\text{HK}}[\rho]$, 就可以将这种方法应用于任何体系。因此(1.3.10)方程就是密度泛函理论的基本方程。

实施密度泛函理论的准确计算远非易事,因为难于得到 $F_{\text{HK}}[\rho]$ 的明确形式。这里只是想强调确实存在一个精确的理论,作为波动力学一种新的描述方式,电子密度而且仅仅是电子密度起着关键性的作用。

§ 1.4 精确的密度泛函理论^[8,9]

上一节证明了基态电子密度唯一地确定了基态性质,特别是