



密度泛函理论

Density Functional Theory

胡英 刘洪来 著

 科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

密度泛函理论

胡 英 刘洪来 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书全面地介绍密度泛函理论的基本内容,共分8章。第1章泛函的微积分,提供一些数学基础知识。第2章量子化学基础。第3章量子力学的密度泛函理论,从霍恩伯格-科恩定理出发,讨论科恩-沈方法,介绍交换相关能泛函模型,主要采用局部密度近似,包括普遍化梯度近似,并给出应用举例。第4章统计力学基础。第5章统计力学的密度泛函理论,首先从巨势泛函和内在自由能泛函引出巨势极小原理,形成基本框架。自洽场理论也是研究非均匀流体的重要手段,因此也做简要讨论。第6章内在自由能泛函模型,讨论局部密度近似,包括普遍化梯度近似。还进一步介绍密度展开方法、加权密度近似和基本度量理论等,并用许多实例加以说明。第7章对高分子系统的应用,介绍密度泛函理论方程的建立和求解,还介绍动态密度泛函理论。对于自洽场理论的应用,也做简要介绍和比较。第8章进一步针对界面结构,介绍几个应用实例,以及一些进展。后记是一个简要总结和展望。

本书的服务对象主要是化学化工专业研究生、青年教师以及对这些内容感兴趣的科技工作者。

图书在版编目(CIP)数据

密度泛函理论/胡英,刘洪来著. —北京:科学出版社,2016.10

ISBN 978-7-03-050031-1

I. ①密… II. ①胡… ②刘… III. ①密度泛函法 IV. ①O414.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第231882号

责任编辑:许健/责任校对:张凤琴

责任印制:谭宏宇/封面设计:殷靓

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

上海叶大印务发展有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年10月第一版 开本:720×1000 1/16

2016年10月第一次印刷 印张:23 3/4 彩插:4

字数:500 000

定价:160.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

近年来，我们研究室的许多研究生在进行研究工作时，将密度泛函理论作为他们的一种基本工具。既有用量子力学的密度泛函理论，也有用统计力学的密度泛函理论，他们的论文质量有较大的提高。这一个趋势不仅在我们研究室，在我校和其他大学的化学、化学工程、材料、生物等学科的研究生中同样存在。其中也有隐忧，一些研究生过分依赖商业软件，对密度泛函理论的基础知识知之甚少，殊不知软件中所推荐的泛函模型有很大的经验性，并不是普遍适用的。这种情况在进行量子化学研究的研究生中更为突出，在进行统计力学研究的研究生中也逐步蔓延。原来统计力学的密度泛函理论的商业软件很少，在我们研究室先前的一些研究生中，如在进行动态密度泛函理论研究时，都是自己编程，现在有了 MesoDyn，情况有了变化。

在我国发表的研究论文中，其中涉及量子力学的密度泛函理论方面，以应用居多，而对于基本理论基本方法的研究，涉猎较少，这是不太正常的。这里要强调的是，对于理论的发展，华裔科学家作出了突出的贡献，如加利福尼亚大学圣地亚哥分校的沈吕九(L. J. Sham)教授，就是知名的科恩(W. Kohn)-沈方程的主要建立者。近年来，出现一些国人开发的杂化泛函，如 X3LYP、XYG3 等，在相对论的密度泛函理论以及概念密度泛函理论等新领域，也有了国人的贡献，这是可喜的现象。在统计力学的密度泛函理论方面，情况要好一些，但也需更多的努力。

由于这些原因，我萌发了写一本密度泛函理论的意愿，在物理化学的基础上介绍它的基本内容。服务对象主要是研究生、青年教师以及对这些内容感兴趣的科技工作者。我的合作者刘洪来教授，长期从事密度泛函研究。一方面，本书引用的许多我们研究室的工作，他是其中大多数文章的通信联系人；另一方面，我还请他执笔撰写了第 8 章，主要是结合与我们研究室有关的工作，针对界面结构，进一步介绍几个应用实例。他对全书的内容取舍，也作了许多贡献。我们研究室的蔡钧教授，对文稿的部分章节进行了审阅，提出了许多关键性的修改意见；陈启斌教授对基础材料提供了许多帮助；另外还有许多其他同事的参与。没有他们的支持是很难想象本书的出版的。

胡 英

2015 年于华东理工大学

物理量、单位和符号

1. 物理量 $X = \{X\}[X]$, X 是物理量的符号, $[X]$ 是物理量 X 的单位的符号, $\{X\}$ 是相应于单位 $[X]$ 的物理量 X 的数值(纯数)。

2. 物理量的符号为斜体拉丁字母或希腊字母, 如压力 p 、体积 V 、温度 T 、自由能 F 、扩散系数 D 、巨势 Ω 、基函数 η 。矢量的符号为粗斜体字母, 如动量 \mathbf{p} 、位矢 \mathbf{r} 。物理量相应的算符的符号, 是物理量的符号上加帽, 如哈密顿量 H 相应的哈密顿算符为 \hat{H} , 角动量在 z 轴上的分量 M_z 相应的算符为 \hat{M}_z 。

3. 符号经常用上下标修饰来表明它的属性。用外文名词作为上下标时采用正体书写, 如 Q_R , R 表示可逆; x^{eq} , eq 表示平衡; V_{ext} , ext 表示外场; F_{intr} , intr 表示内在。用物理量作为上下标时采用斜体书写, 如 C_p , p 表示物理量压力, 而不是名词压力; C_V , V 表示物理量体积, 而不是名词体积。

4. 数学常数的符号必须采用正体书写, 如 $i(\sqrt{-1})$ 、 π (圆周率), e (自然对数的底)。数学运算符号必须采用正体书写, 如 \sin 、 \cos 、 \exp 、 \ln , 又如微分 d 、泛函微分(变分) δ 、狄拉克 δ 函数、Heaviside 阶梯函数 Θ 。

5. 国际单位制(SI)采用的基本量有 7 个: 长度、质量、时间、电流、热力学温度、发光强度和物质的量。它们的量纲分别用下列正体字母表示: L 、 M 、 T 、 I 、 Θ 、 J 和 N 。相应的基本单位的名称为: 米、千克、秒、安培、开尔文、坎德拉和摩尔, 符号则分别用正体字母表示: m 、 kg 、 s 、 A 、 K 、 cd 和 mol 。

具有专门名称的导出单位共 19 个, 如力的单位为牛(N), $1N = 1kg \cdot m \cdot s^{-2}$; 压力的单位为帕(Pa), $1Pa = 1N \cdot m^{-2}$; 能量、功和热的单位为焦(J), $1J = 1N \cdot m = 1kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$; 电量单位为库(C), $1C = 1A \cdot s$ 。

组合形式的导出单位, 如体积 m^3 , 速度 $m \cdot s^{-1}$, 熵 $J \cdot K^{-1}$, 黏度 $Pa \cdot s$ 。

6. 倍数单位由词头与基本单位和导出单位构成。词头符号为正体, 如 $n(10^{-9})$, $\mu(10^{-6})$, $m(10^{-3})$, $c(10^{-2})$, $d(10^{-1})$, $k(10^3)$, $M(10^6)$, $G(10^9)$ 等。

7. 关于量纲的写法, 举几个例子: 能量的量纲为 L^2MT^{-2} , 熵的量纲为 $L^2MT^{-2}\Theta^{-1}$ 。有些物理量是纯数, 如分子数 N , 我们就说它是一个量纲为 1 的物理量。

物理量符号表

A	亥姆霍兹函数, 电子亲和势
B	第二维里系数, 桥函数
C	第三维里系数
c	光速, 直接相关函数
D	泛函微分
D	第四维里系数, 扩散系数
D_e	平衡离解能
E	能量
E_k	动能
E_p	位能
E_{xc}	交换相关能
F	自由能
F_{intr}	内在自由能
F^{ex}	过量内在自由能
F^{KS}	科恩-沈矩阵
\hat{F}	力学量 F 的厄米算符
f	概率密度, 自由能密度, 福井函数
f_{xc}	交换相关核
G	密度-密度相关函数, 格林函数, 格林传递子, 吉布斯自由能
g	简并度, 径向分布函数
H	哈密顿函数
\hat{H}	哈密顿算符
h	普朗克常量
h	总相关函数
h_c	相关空穴
h_x	费米空穴, 交换空穴
h_{xc}	交换相关空穴
\hbar	$h/2\pi$
\hat{h}_{KS}	科恩-沈算符
\hat{h}_{DKS}	狄拉克-科恩-沈算符

I	电离势
\hat{I}	恒等算符
L	随机力, Langevin 力
J	通量
J_{ij}	库仑积分
K_{ij}	交换积分
M	链节迁移参数, 相当于扩散系数 D
\hat{M}_S	自旋算符
m	粒子质量
m_0	粒子静质量
N	粒子数
$P^{(N)}$	N 重标明分布函数
\hat{P}_X	投影算符
P	概率, 两体相关子
p	压力, 动量
Q	配分函数, 正则配分函数
Q_{int}	内部配分函数
q	子配分函数, 格林传递子
q	链节和分子的位形或构型
S	熵, 软度, 吸附选择性
\hat{S}	自旋算符
s	自旋坐标, 局域软度
R	一条链的位形, 混合物的微观状态
r	位置, 位矢
Tr	经典迹
\hat{T}	动能算符
u	势能
V	电势, 体积
V_{ext}	外场
V_{intra}	链内相互作用
\hat{V}	位能算符
v	链节的体积, 比容
v	速度, 粒子速率
w	权重函数, 外场

x	摩尔分数
y	空穴相关函数
Z	位形积分
α	自旋波函数
β	$1/kT$, 自旋波函数
γ	约化密度矩阵, 组分活度因子, 界面张力(表面能)
δ	泛函微分, 变分, 狄拉克 δ 函数
$\delta_{i,j}$	克罗内克 δ 函数
ε	能级(的能量)
ε_p	分子对相互作用位能
η	基函数, 硬度, 高斯噪声, 对比密度
η^{STO}	斯莱特型轨道
η^{GTO}	高斯型轨道
Θ	Heaviside 阶梯函数
κ	等温压缩系数
Λ	Onsager 动力学系数
λ	拉格朗日乘子
μ	化学势
μ_{intr}	内在化学势
Ξ	巨正则配分函数
ξ	自旋极化参数
Π	无因次的渗透压
π	渗透压
ρ	密度, 电荷密度, 概率密度
$\hat{\rho}$	微观密度算符
$\rho^{(2)}$	二重分布函数
$\rho^{(m)}$	m 重分布函数
σ	界面张力, 尺寸参数
σ^2	方差
τ	包含自旋的位置
Φ	波函数, p 表象, 无因次自由能密度
φ	作用在一个链节上的有效势
ϕ	序参数
χ	自旋波函数
χ_M	电负性

Ψ	波函数, q 表象, 作用在一个链分子上的有效势, 高斯联接性算子
ψ	波函数, q 表象
ψ^{ex}	单个分子的过量自由能
Ω	热力学概率, 巨势
ω	热力学概率
∇^2	拉普拉斯算符

目 录

前言

物理量、单位和符号

物理量符号表

绪论	1
第 1 章 泛函的微积分	3
1.1 引言	3
1.2 泛函导数	3
1.3 泛函微分	13
1.4 泛函泰勒级数	13
1.5 泛函积分	13
参考文献	16
第 2 章 量子化学基础	17
2.1 引言	17
2.2 物理化学课程中的内容	17
2.3 哈特里-福克方法	21
2.4 狄拉克符号	25
2.5 电子相关	27
2.6 微扰理论	34
2.7 狄拉克方程	36
参考文献	44
第 3 章 量子力学的密度泛函理论	47
3.1 引言	47
3.2 霍恩伯格-科恩定理	48
3.3 科恩-沈方法	50
3.4 交换相关能泛函	56
3.5 基于密度泛函理论的计算	62
3.6 DFT+ U	66
3.7 含时密度泛函理论	72
3.8 相对论密度泛函理论	74
3.9 应用举例	76

参考文献	96
第 4 章 统计力学基础	101
4.1 引言	101
4.2 物理化学课程中的内容	101
4.3 各种系综	108
4.4 涨落	112
4.5 维里展开	114
4.6 分布函数理论	118
4.7 积分方程	123
4.8 微扰理论	128
参考文献	137
第 5 章 统计力学的密度泛函理论	138
5.1 引言	138
5.2 巨势泛函和内在自由能泛函	139
5.3 相关函数	143
5.4 相关函数与热力学函数	149
5.5 一个可解的实例	153
5.6 自洽场方法	156
5.7 概念密度泛函理论	169
参考文献	179
第 6 章 内在自由能泛函模型	181
6.1 引言	181
6.2 局部密度近似	181
6.3 密度展开	190
6.4 加权密度近似	195
6.5 基本度量理论	206
参考文献	217
第 7 章 对高分子系统的应用	221
7.1 引言	221
7.2 链状分子系统的密度泛函理论	222
7.3 密度泛函理论方程的求解	226
7.4 格子模型的密度泛函理论	236
7.5 高斯链模型	245
7.6 动态密度泛函理论	249
7.7 高聚物的自洽场理论	264

参考文献	279
第 8 章 界面结构的应用实例	283
8.1 引言	283
8.2 流体界面张力	284
8.3 气体在金属有机框架材料中的吸附	291
8.4 溶解自由能	307
8.5 固体表面聚合物刷的结构	314
8.6 固液界面双电层结构	336
参考文献	345
专有名词索引	353
人名索引	360
后记	364
彩图	

绪 论

密度泛函理论(density functional theory, DFT)是一种研究物质结构统计性的理论,既可以用于研究微观结构,也可以用于研究宏观结构,前者是量子力学的密度泛函理论,后者是统计力学的密度泛函理论。理论的基本框架有两点:首先,密度泛函理论都以密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 作为基本变量,构筑泛函,它不是某个特定位置的函数,而是函数在整个变量空间中的变化。量子力学的密度泛函理论以电子的密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 代替波函数 $\Psi(\mathbf{r})$ 作为基本变量,构筑能量的密度泛函,然后应用薛定谔方程。统计力学的密度泛函理论以分子的密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 代替分子的坐标和动量作为基本变量,在系综理论和配分函数的基础上,构筑巨势和内在自由能的密度泛函。其次,密度泛函理论由于是统计性理论,需要一定的基本原理,即变分原理。量子力学的密度泛函理论应用霍恩伯格(P. Hohenberg)-科恩(W. Kohn)第二定理:如果是真实的正确的基态电子密度 $\rho(\mathbf{r})$,所得到的能量一定是最小值,即基态能量 E_0 。进一步通过求解科恩-沈(L. J. Sham, 沈吕九)方程,得到原子和分子的电子结构,以及相应的各种微观性质。统计力学的密度泛函理论则是应用平衡时巨势泛函应为极小的原理。由此可解得在外场作用下非均匀流体的宏观或介观结构,以及相应的各种热力学性质。

密度泛函的使用,可以追溯到20世纪20~40年代,但20世纪60年代才建立密度泛函理论的系统框架。这里特别要提到霍恩伯格、科恩和沈吕九的工作,其中霍恩伯格和科恩证明的第一定理,指出多粒子系统的基态是密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 的独一无二的泛函,起了非常重要的作用。传统的量子力学指出,微观粒子的运动状态用波函数 Ψ 来描述, $\Psi\Psi^*$ 或 $|\Psi|^2$ 代表微粒出现的概率密度 ρ ,这就意味着密度在量子力学中是一个派生的性质。它是否可以成为理论框架中与波函数相当的基本变量,并非理所当然。霍恩伯格和科恩的第一定理解决了这个问题,在此基础上,通过科恩-沈方程,完整的量子力学的密度泛函理论就逐步建立起来。霍恩伯格-科恩的第一定理并没有温度的概念,或温度为零,因而只能用于微观结构的研究。稍后,梅尔曼(N. D. Mermin)将它推广到非零的温度,他证明了对于化学势 μ 和温度 T 一定时的巨正则系综,一定的密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 只对应着一个外场 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$,它们之间自洽。这就意味着对于一定的宏观系统,当处于一定的外场下,就有一定的平衡密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 。通过内在自由能泛函,完整的统计力学的密度泛函理论也快速地建立起来。

现在,量子力学的密度泛函理论已经从计算化学的边缘走向了中心位置。在各种计算化学的商用软件中,密度泛函理论方法与传统的哈特里(D. R. Hartree)-

福克(V. Fock)-罗特汉(C. C. J. Roothaan)方法并驾齐驱,互相补充,成为提供原子、分子以及晶体和表面的结构,并得到相应结构特性的基本工具。科恩由于对密度泛函理论所作出的杰出贡献,获得了1998年的诺贝尔化学奖。统计力学的密度泛函理论在研究非均匀流体,包括界面层的宏观和介观结构以及相变,特别是复杂流体或软物质,如共聚物、高聚电解质、凝胶、囊泡等领域,已经成为最常用的理论方法。

本书全面地介绍密度泛函理论的基本内容,共分8章。由于宏观层次涉及领域更为广泛,因此本书在统计力学的密度泛函理论方面,占有更多的篇幅。密度泛函理论中的交换相关能泛函和内在自由能泛函,是应用的关键,但它们的构筑经验性较强,需要着重讨论。

本书第1章泛函的微积分,提供以后各章所需要的泛函的数学基础知识。第2章量子化学基础,补充在一般物理化学以上的量子化学的基础知识,是进一步讨论量子力学的密度泛函理论的前提。第3章量子力学的密度泛函理论,从霍恩伯格和科恩的两个定理出发,着重讨论科恩-沈方法,并用较大篇幅介绍交换相关能泛函模型,其中主要采用局部密度近似,包括普遍化梯度近似,在此基础上进入基于密度泛函理论的计算。还介绍一些新的发展,如DFT+U、含时密度泛函理论和相对论密度泛函理论等。最后是应用举例,着重于我们研究室以及本校同事的工作。第4章统计力学基础,补充在一般物理化学以上的统计力学的基础知识,是进一步讨论统计力学的密度泛函理论的前提。第5章统计力学的密度泛函理论,首先建立两个生成函数(巨势泛函和内在自由能泛函),并引出巨势极小原理,形成密度泛函理论的基本框架。接着定义相关函数,并与热力学函数相联系。然后通过一个唯一可解的实例——硬棒流体,阐述密度泛函理论求解的过程和实效。而对于绝大多数实际系统,必须采用半经验方法构筑模型,这在第6章进行系统介绍。自洽场理论和密度泛函理论都是研究非均匀流体的重要手段,它们在理论框架上有紧密联系,因此也做简要讨论。第6章内在自由能泛函模型,详细讨论局部密度近似,包括普遍化梯度近似,这一点和量子力学的密度泛函理论类似。针对宏观系统的特点,还进一步介绍更符合实际的密度展开、加权密度近似以及基本度量理论等,并用许多实例加以说明。第7章对高分子系统的应用,针对链状分子的特点,介绍密度泛函理论方程的建立和求解,不但介绍自由空间中链状分子的理论,讨论格子模型上链状分子的理论,还特别介绍高斯链模型。如何在密度泛函理论中引入时间是理论面临的一大挑战,因而在本章中还介绍动态密度泛函理论。由于自洽场理论在高分子系统有广泛应用,所以也做简要介绍和比较。在应用举例中,也着重于我们研究室的工作。第8章进一步结合与我们研究室有关的工作,主要针对界面结构,介绍几个应用实例,以及文献中一些最新的进展。后记则是一个简要总结和展望。

第 1 章 泛函的微积分

1.1 引言

如果一个函数的变量也是一个函数,则称为泛函,它是函数的函数。函数 $\varphi(x)$ 的泛函 F ,表示为 $F[\varphi(x)]$ 。输入一个函数 $\varphi(x)$,通过泛函 F ,可得到一个标量,泛函就是在函数空间中找到一个实数场的路线图。例如,正则配分函数 Q 就是哈密顿函数 H 的泛函,在一定的 T 、 V 、 N 时,如果 H 的函数形式确定, Q 的值就确定。泛函通常是一个积分,这是因为积分表达了函数整体的特点。如果只是涉及函数在某一位置的信息,如 $F=\exp(\cos\theta)$,它可以说是 $\cos\theta$ 的函数,但只是在 θ 处计算,因而是一般的函数,不必归之于泛函。本章介绍有关泛函的一些基础知识,详细讨论可参见文献^[1,2]。

1.2 泛函导数

一般的导数是沿着某变量或矢量的方向求导,泛函导数则在函数空间沿着某函数变化的方向求导,表示为 $\delta F[\varphi(x)]/\delta\varphi(x)$ 。

1. 泛函导数的定义

泛函导数的定义有多种形式。

第一种形式 泛函导数对任意测试函数 v 有以下关系式:

$$\int \frac{\delta F[\varphi(x)]}{\delta\varphi(x)} v(x) dx = \left. \frac{d}{d\varepsilon} F[\varphi + \varepsilon v] \right|_{\varepsilon=0} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{F[\varphi + \varepsilon v] - F[\varphi]}{\varepsilon} \quad (1.2.1)$$

这是泛函导数最基本的定义式,大多在数学领域使用。如果是一般的导数 $dF(\varphi)/d\varphi$,相应可写出

$$\frac{dF}{d\varphi} v = \left. \frac{d}{d\varepsilon} F(\varphi + \varepsilon v) \right|_{\varepsilon=0} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{F(\varphi + \varepsilon v) - F(\varphi)}{\varepsilon}$$

与式(1.2.1)相比,可见泛函导数乘以任意函数 $v(x)$ 后,还要在变量空间中积分。泛函是一个标量,而由定义式(1.2.1)可以看出,泛函导数是 x 的函数,它是一个分布,随着空间位置 x 变化。

例 1-1 某位置 r 处的电势 $V(r)$ 是电荷密度分布 $\rho(r')$ 的函数,它是 $\rho(r')$ 的泛函,记为 $V[\rho(r'), r]$,有以下关系式:

$$V[\rho(\mathbf{r}'), \mathbf{r}] = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.2.2)$$

为求泛函导数, 按式(1.2.1)的定义式, 可写出:

$$\left. \frac{d}{d\varepsilon} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}') + \varepsilon v(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right|_{\varepsilon=0} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{v(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.2.3)$$

与式(1.2.1)比较, 得泛函导数

$$\frac{\delta V[\rho(\mathbf{r}'), \mathbf{r}]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.2.4)$$

泛函 $V[\rho(\mathbf{r}'), \mathbf{r}]$ 是位置为 \mathbf{r} 时的一个标量, 它的泛函导数 $\delta V/\delta \rho$ 则随着空间位置 \mathbf{r}' 变化, 是点 \mathbf{r}' 的函数。当 $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$, $\delta V/\delta \rho = \infty$, 当 \mathbf{r}' 离 \mathbf{r} 越远, $\delta V/\delta \rho$ 越小, 密度变化的影响程度越小。

注 1: $V[\rho(\mathbf{r}'), \mathbf{r}]$ 如写作 $V[\rho(\mathbf{r}), \mathbf{r}]$ 或 $V(\rho(\mathbf{r}'), \mathbf{r})$, 虽不推荐, 但如不引起误解也可以。

例 1-2 对于势能的经典部分, 托马斯(L. H. Thomas)和费米(E. Fermi)应用了库仑势能泛函 $J[\rho(\mathbf{r})]$, 它依赖于电荷密度 $\rho(\mathbf{r})$, 与各阶导数无关, 表示为

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (1.2.5)$$

为求泛函导数, 按式(1.2.1)可写出:

$$\begin{aligned} J[\rho + \varepsilon v] &= \frac{1}{2} \iint \frac{[\rho(\mathbf{r}) + \varepsilon v(\mathbf{r})][\rho(\mathbf{r}') + \varepsilon v(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ \frac{dJ[\rho + \varepsilon v]}{d\varepsilon} &= \frac{1}{2} \iint \frac{v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') + v(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}) + 2\varepsilon v(\mathbf{r})v(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \end{aligned}$$

令 $\varepsilon=0$, 得

$$\left. \frac{dJ[\rho + \varepsilon v]}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=0} = \frac{1}{2} \iint \frac{v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') + v(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (1.2.6)$$

注意在式(1.2.6)的多重积分中, 积分变元 \mathbf{r} 和 \mathbf{r}' 是完全对称的, 将它们在积分 $\iint v(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ 中对换 ($\mathbf{r} \leftrightarrow \mathbf{r}'$), 变为 $\iint v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$, 积分值不变。因而有

$$\left. \frac{dJ[\rho + \varepsilon v]}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=0} = \iint \frac{v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (1.2.7)$$

与式(1.2.1)比较, 得泛函导数

$$\frac{\delta J}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.2.8)$$

第二种形式 利用泛函的微分。可以将 $\varepsilon v(\mathbf{x})|_{\varepsilon=0}$ 看作是函数 $\varphi(\mathbf{x})$ 的泛函微变

$\delta\varphi(\mathbf{x})$, 这时, 式(1.2.1)左边就成为

$$\frac{1}{\varepsilon} \int d\mathbf{x} \frac{\delta F[\varphi(\mathbf{x})]}{\delta\varphi(\mathbf{x})} \delta\varphi(\mathbf{x})$$

将 ε 乘以式(1.2.1)的右项, 得

$$\varepsilon \frac{d}{d\varepsilon} F[\varphi + \varepsilon v] \Big|_{\varepsilon=0} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{F[\varphi + \varepsilon v] - F[\varphi]}{\varepsilon v} \varepsilon v = F[\varphi + \delta\varphi] - F[\varphi] = \delta F[\varphi(\mathbf{x})]$$

$\delta F[\varphi(\mathbf{x})]$ 就是泛函 $F[\varphi(\mathbf{x})]$ 的泛函微分。由此可写出:

$$\delta F[\varphi(\mathbf{x})] = \int d\mathbf{x} \frac{\delta F[\varphi(\mathbf{x})]}{\delta\varphi(\mathbf{x})} \delta\varphi(\mathbf{x}) \quad (1.2.9)$$

泛函导数乘以 $\delta\varphi(\mathbf{x})$ 是在点 \mathbf{x} 处函数 $\varphi(\mathbf{x})$ 的变化对泛函微分的贡献, 在整个空间积分, 则是整个 $\varphi(\mathbf{x})$ 的变化对泛函微分的贡献。

式(1.2.9)与式(1.2.1)一样, 也可作为泛函导数的基本定义式。

例 1-3 对于例 1-1, 将函数 $\rho(\mathbf{r}')$ 加上微变 $\delta\rho(\mathbf{r}')$, 由式(1.2.2)有

$$V[\rho(\mathbf{r}') + \delta\rho(\mathbf{r}')] = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}') + \delta\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = V[\rho(\mathbf{r}')] + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\delta\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

$$\delta V(\mathbf{r}') = V[\rho(\mathbf{r}') + \delta\rho(\mathbf{r}')] - V[\rho(\mathbf{r}')] = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\delta\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.2.10)$$

与泛函微分的式(1.2.9)比较, 也得到式(1.2.4)的泛函导数。

例 1-4 1935年, 魏茨泽克(C. F. von Weizsäcker)对托马斯和费米的动能泛函(参见例 1-2)加了一个计及梯度的泛函修正项 $T_w[\rho]$, 表达式为

$$T_w[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \frac{\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \quad (1.2.11)$$

它是取决于密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 的一个标量。

为求泛函导数, 对函数 $\rho(\mathbf{r})$ 加上微变 $\delta\rho(\mathbf{r})$, 将 $T_w[\rho(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})]$ 展开, 取一阶可得(参见注 2):

$$T_w[\rho(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})] = \int \frac{\nabla(\rho(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})) \cdot \nabla(\rho(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}))}{\rho(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}$$

$$= T_w[\rho(\mathbf{r})] - 2 \int \frac{\nabla^2\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \frac{\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho^2(\mathbf{r})} \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.2.12)$$

与式(1.2.9)的定义式比较, 可得 $T_w[\rho]$ 的泛函导数:

$$\frac{\delta T_w[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = -2 \frac{\nabla^2\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} + \frac{\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho^2(\mathbf{r})} \quad (1.2.13)$$

泛函导数 $\delta T_w/\delta\rho$ 随着空间位置 \mathbf{r} 变化, 是点 \mathbf{r} 的函数, 它可以看作是 \mathbf{r} 处的密度变化对动能 T_w 影响的程度。