

The background of the cover features a blue-tinted image of several laboratory glassware items, including test tubes and Erlenmeyer flasks. Scattered throughout the scene are several ball-and-stick molecular models of various chemical structures, some appearing to be inside or near the glassware. The overall aesthetic is scientific and academic.

# 密度泛函理论 在 $\pi$ 电子共轭体系中的运用

张敬来 著

 河南大学出版社  
HENAN UNIVERSITY PRESS

# 密度泛函理论

## 在 $\pi$ 电子共轭体系中的运用

张敬来 著

河南大学出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

密度泛函理论在  $\pi$  电子共轭体系中的运用/张敬来著. —开封:河南大学出版社,2004.9

ISBN 7-81091-247-X

I. 密… II. 张… III. 泛函分析-应用-共轭(化学键)  
IV. 0641.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 086894 号

**书 名** 密度泛函理论在  $\pi$  电子共轭体系中的运用  
**作 者** 张敬来

---

**责任编辑** 余建国  
**责任校对** 马尚文  
**责任印制** 苗 卉  
**封面设计** 王四朋

---

**出 版** 河南大学出版社  
地址:河南省开封市明伦街 85 号 邮编:475001  
电话:0378—2864669(行管部) 0378—2825001(营销部)  
网址:www.hupress.com E-mail:bangong@hupress.com

**经 销** 河南省新华书店  
**排 版** 河南大学出版社印务公司  
**印 刷** 开封日报印刷厂

**版 次** 2004 年 9 月第 1 版 **印 次** 2004 年 9 月第 1 次印刷  
**开 本** 787mm×1092mm 1/16 **印 张** 14.75  
**字 数** 270 千字 **印 数** 500 册

---

ISBN 7-81091-247-X/O · 139

**定 价**:19.80 元

---

(本书如有印装质量问题请与河南大学出版社营销部联系调换)

# 目 录

第一章 密度泛函理论	1
§ 1-1 概述	1
§ 1-2 Schrödinger 方程的近似解的局限	1
1. 定态 Schrödinger 方程	1
2. 三个基本近似	3
3. 近似解的局限	5
§ 1-3 密度泛函理论(DFT)	6
1. Thomas-Fermi 模型	6
2. Hohenberg-Kohn 定理	7
3. Kohn-Sham 方法	8
§ 1-4 密度泛函理论的新进展	10
1. 系综密度泛函理论与过渡态方法	10
2. 求和方法计算多重态能级	11
3. 含时密度泛函响应理论方法	12
4. 微扰理论方法	12
5. DFT-CI 方法	13
6. DFT-LFT 方法	14
参考文献	14
第二章 密度泛函理论在线性碳链簇合物中的应用	18
§ 2-1 线性碳链 $\text{LiC}_{2n}\text{Li}$ 和 $\text{HC}_{2n}\text{Li}$ ( $n=1\sim 10$ ) 的结构和电子光谱	18
1. 计算方法	19
2. 平衡几何结构和谐振动频率	19
3. $\text{LiC}_{2n}\text{Li}$ 的 $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$ 电子跃迁	25
4. $\text{HC}_{2n}\text{Li}$ 的 $X^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Sigma^+$ 电子跃迁	27
5. 电离能	29
6. 结论	30
§ 2-2 线性 $\text{BC}_{2n}\text{B}$ ( $n=1\sim 12$ ) 的结构和电子光谱	30
1. 计算方法	30
2. 平衡几何结构和谐振动频率	31

3.	$X^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$ 的电子跃迁	33
4.	电离能	38
5.	结论	40
§ 2-3	线性 $\text{HC}_{2n}\text{B}$ ( $n=1\sim 10$ ) 的结构和电子光谱	40
1.	平衡几何和谐振动频率	40
2.	$X^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Sigma^+$ 电子跃迁	44
3.	电离能	47
4.	结论	49
§ 2-4	线性 $\text{NC}_{2n}\text{N}$ 和 $\text{HC}_{2n+1}\text{N}$ ( $n=1\sim 10$ ) 的结构和电子光谱	49
1.	平衡几何和谐振动频率	50
2.	$\text{NC}_{2n}\text{N}$ 的 $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$ 电子跃迁	54
3.	$\text{HC}_{2n+1}\text{N}$ 的电子跃迁	56
4.	电离能	57
5.	结论	59
§ 2-5	线性 $\text{PC}_{2n}\text{P}$ 和 $\text{HC}_{2n+1}\text{P}$ ( $n=1\sim 10$ ) 的结构和电子光谱	59
1.	平衡几何和谐振动频率	59
2.	$\text{PC}_{2n}\text{P}$ 的 $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$ 跃迁	65
3.	$\text{HC}_{2n+1}\text{P}$ 的 $X^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Sigma^+$ 跃迁	69
4.	电离能	72
5.	结论	74
§ 2-6	线性 $\text{AsC}_{2n}\text{As}$ 和 $\text{HC}_{2n+1}\text{As}$ ( $n=1\sim 10$ ) 的结构和电子光谱	75
1.	平衡几何和谐振动频率	75
2.	$\text{AsC}_{2n}\text{As}$ 的 $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$ 跃迁	80
3.	$\text{HC}_{2n+1}\text{As}$ 的 $X^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Sigma^+$ 电子跃迁	84
4.	电离能	87
5.	结论	89
§ 2-7	线性 $\text{SC}_{2n}\text{S}^{2-}$ ( $n=1\sim 12$ ) 的结构和电子光谱	90
1.	平衡几何和谐振动频率	90
2.	$X^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$ 跃迁	92
3.	垂直电离能	95
4.	结论	96

§ 2-8 线性 $\text{SC}_{2n}\text{H}(n=1\sim 10)$ 的结构和电子吸收光谱 .....	97
1. 计算方法 .....	97
2. 平衡几何和谐振动频率 .....	97
3. $X^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Sigma^+$ 跃迁 .....	101
4. 电离能 .....	104
5. 结论 .....	105
§ 2-9 线性 $\text{SeC}_{2n}\text{Se}^{2-}(n=1\sim 11)$ 的结构和电子光谱 .....	106
1. 平衡几何和谐振动频率 .....	106
2. $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1^1\Sigma_u^+$ 电子跃迁 .....	111
3. 电离能 .....	116
4. 结论 .....	117
§ 2-10 线性 $\text{HC}_{2n}\text{Se}^-(n=1\sim 10)$ 的结构和电子光谱 .....	118
1. 平衡几何和谐振动频率 .....	118
2. $X^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Sigma^+$ 电子跃迁 .....	121
3. 电离能 .....	125
4. 结论 .....	126
§ 2-11 线性 $\text{NC}_{2n}\text{P}(n=1\sim 10)$ 的结构和电子吸收光谱 .....	127
1. 平衡几何和谐振动频率 .....	127
2. $\text{NC}_{2n}\text{P}$ 的 $X^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Sigma^+$ 电子跃迁 .....	130
3. 电离能 .....	133
4. 结论 .....	134
§ 2-12 线性 $\text{AsC}_{2n}\text{N}(n=1\sim 10)$ 的结构和电子吸收光谱 .....	134
1. 平衡几何和谐振动频率 .....	135
2. $\text{AsC}_{2n}\text{N}$ 的 $X^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Sigma^+$ 电子跃迁 .....	138
3. 电离能 .....	141
4. 结论 .....	142
§ 2-13 线性 $\text{AsC}_{2n}\text{P}(n=1\sim 10)$ 的结构和电子吸收光谱 .....	143
1. 平衡几何和谐振动频率 .....	143
2. $\text{AsC}_{2n}\text{P}$ 的 $X^1\Sigma^+ \rightarrow 1^1\Sigma^+$ 电子跃迁 .....	146
3. 电离能 .....	149
4. 结论 .....	151

参考文献	151
第三章 有机共轭 $\pi$ 电子体系的密度泛函研究	155
§ 3-1 概述	155
§ 3-2 不同位置取代的二氰基乙烯基葱的异构体和电子吸收光谱	156
1. 计算方法	156
2. 平衡几何构型	157
3. 谐振动频率分析	159
4. 势能曲线分析	160
5. 能量分析	162
6. 电子光谱分析	164
§ 3-3 对硝基苯乙烯基葱的异构体和电子吸收光谱	164
1. 计算方法	165
2. 几何构型	165
3. 谐振动频率分析	168
4. 势能曲线分析	168
5. 能量分析	171
6. 电子吸收光谱	172
§ 3-4 三氰基乙烯基葱的异构体和电子吸收光谱	172
1. 平衡几何构型	172
2. 谐振动频率分析	176
3. 势能曲线分析	177
4. 能量分析	179
5. 电子光谱分析	179
§ 3-5 对 <i>N,N</i> -二甲基苯乙烯基葱的异构体和电子吸收光谱	180
1. 几何构型	180
2. 谐振动频率分析	183
3. 势能曲线分析	183
4. 能量分析	185
5. 电子光谱分析	186
§ 3-6 1,5-萘二胺衍生物	187
1. 几何构型	187

2. 稳定性	190
3. 电子吸收光谱	190
§ 3-7 尿刊酸的异构体和电子吸收光谱	191
1. 计算方法	192
2. 构象分析	192
3. 势能曲线	196
4. 异构化能和稳定性	199
5. $X'A' \rightarrow I'A$ 跃迁的电子吸收光谱	201
<b>参考文献</b>	202
<b>第四章 草酰胺桥联配合物的密度泛函理论研究</b>	205
§ 4-1 概述	205
§ 4-2 计算方法	206
§ 4-3 单核 Cu(II)配合物 $C_{18}H_{12}CuN_4O_2$	206
1. 几何构型	206
2. 配合物的稳定性	208
3. 配合物中原子净电荷及电子自旋布居	208
4. 配合物的分子轨道特征	209
5. 结论	210
§ 4-4 配合物 $CuCo(TS)(H_2O)$	211
1. 几何构型	211
2. 配合物的稳定性	214
3. 配合物中原子净电荷电子自旋布居及磁性质	214
4. 配合物的分子轨道特征	216
5. 结论	216
§ 4-5 Cu(II)-VO(II)异双核配合物	217
1. 几何构型	217
2. 配合物的稳定性	220
3. 配合物中原子净电荷及电子自旋布居	221
4. 配合物的分子轨道特征	222
<b>参考文献</b>	223



# 第一章 密度泛函理论

## §1-1 概 述

20 世纪初, 量子力学的建立为人们了解和认识微观体系的运动规律提供了理论工具。1927 年海特勒 (Heitler) 和伦敦 (London) 用量子力学变分法成功地解了氢分子的 Schrödinger 方程, 解释了两个氢原子形成氢分子的化学键本质, 从而开创了量子化学的先河。量子化学就是用量子力学的原理和方法来研究和解决化学问题, 其根本就是求解分子体系的 Schrödinger 方程。由于多电子体系的 Schrödinger 方程不能精确求解, Hartree 和 Fock 在 Schrödinger 方程中引入了一些近似, 建立了 Hartree-Fock 方程, 向前迈进了一大步。因为, 在此之前在处理大分子体系时, 即便是求解 Schrödinger 方程的 Hartree-Fock 近似解也是很难达到的。近年来, 由于密度泛函理论 (Density Functional Theory, 简称 DFT) 具有较小的计算量和较高的计算精度, 在分子和固体的电子结构研究中得到了广泛的应用<sup>[1,2]</sup>。DFT 方法的计算量只随电子数目的 3 次方增长, 可用于较大分子的计算, 而且结果的精度优于 Hartree-Fock 方法, 对于含过渡金属的体系更显出优越性, DFT 方法已被成功地应用于分子的结构和性质、光谱、能谱、热化学、反应机理、过渡态结构和活化势垒等问题的研究<sup>[3-8]</sup>。

## §1-2 Schrödinger 方程近似解的局限

### 1 定态 Schrödinger 方程

当体系的总能量算符, 即 Hamilton 算符 (Operator) 形式  $\hat{H}$  不显含时间  $t$  时,  $\hat{H}$  的本征方程就是定态 Schrödinger 方程。即:

$$\hat{H}\Psi(q) = E\Psi(q) \quad (1-1)$$

其中  $\hat{H}$  等于动能算符  $\hat{T}$  和势能算符  $\hat{V}$  的和，即：

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

由于通常的化学反应不涉及原子核本身的变化，仅是核的相对位置的变化，因此分子体系的定态 Schrödinger 方程为：

$$\left\{ -\sum_p \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{p<q} \frac{z_p z_q e^2}{R_{pq}} + \sum_{i<k} \frac{e^2}{r_{ik}} - \sum_{p,i} \frac{z_p e^2}{r_{pi}} \right\} \Psi = E \Psi \quad (1-2)$$

在(1-2)式中， $p$  和  $q$  标记原子核， $i$  和  $k$  标记电子， $R_{pq}$  为核  $p$  和核  $q$  间的距离， $r_{ik}$  为电子  $i$  和电子  $k$  间的距离， $r_{pi}$  为核  $p$  和电子  $i$  间的距离， $m_p$  和  $m$  分别为核  $p$  和电子的质量， $Z_p e$  和  $Z_q e$  分别为核  $p$  和核  $q$  所带电荷，大括号中第一求和项为分子中所有原子核的动能算符之和， $\nabla_p^2$  为核  $p$  位矢  $R_p$  的 Laplace 算符，在直角坐标系中为：

$$\nabla_p^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_p^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_p^2}$$

大括号中第二求和项为所有电子的动能算符之和， $\nabla_i^2$  为电子  $i$  位矢之  $r_i$  的 Laplace 算符，第三求和项为所有原子核之间的 Coulomb 排斥作用之和，第四求和项为所有双电子 Coulomb 排斥作用算符之和，第五求和项为所有核与电子之间 Coulomb 及吸引作用算符之和。

如果采用原子单位，即长度用 Bohr 半径  $a_0$  为单位，能量用 hartree 为单位，质量用电子质量  $m$  为单位，电荷以质子所带电荷为单位，则(1-2)式变为：

$$\left\{ -\sum_p \frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{p<q} \frac{z_p z_q}{R_{pq}} + \sum_{i<k} \frac{1}{r_{ik}} - \sum_{p,i} \frac{z_p}{r_{pi}} \right\} \Psi = E \Psi \quad (1-3)$$

该式就是用原子单位表示的 Schrödinger 方程。

仅仅利用 Planck 常量、电子质量、电量三个基本物理常数以及元素的原子序数，不再借助于任何经验参数求解体系的 Schrödinger 方程的算法叫量子化学从头计算(ab initio)。

## 2 三个基本近似

### 2.1 Born-Oppenheimer 近似

Born 和 Oppenheimer 在处理分子体系的定态 Schrödinger 方程时，考虑到原子核的质量比电子质量大  $10^3 \sim 10^5$  倍，因而分子中电子的运动速度比原子快得多。当核间发生任一微小运动时，高速运动的电子都能立即进行调整，并建立起与变化后的核力场相应的运动状态。核间的相对运动可视为电子运动平均作用的结果，电子的运动可以近似地看成是在核固定不动的情况下进行的，即 Born-Oppenheimer 定核近似(又叫绝热近似)。根据这种思想可以把分子中核运动和电子运动分离开来，则(1-3)式变为：

$$-\sum_p \frac{1}{2m_p} \nabla_p^2 v + E(R)v = \varepsilon v \quad (1-4)$$

$$-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \psi + v(R, r)\psi = E(R)\psi \quad (1-5)$$

(1-4)式为核运动方程，(1-5)式为电子运动方程。 $v$  为核运动波函数， $\psi$  为电子运动波函数，且

$$\Psi(r, R) = \psi(r, R)v(R)$$

则电子运动的 Schrödinger 方程为：

$$\hat{H} \psi(r, R) = E(R)\psi(r, R) \quad (1-6)$$

若采用 Dirac 符号，(1-6)式可表示为：

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (1-7)$$

描述电子运动状态的完全波函数包括空间坐标和自旋坐标，因为电子是费米子，Pauli 原理要求描述体系运动状态的完全波函数必须是反对称的，所以交换两个电子的空间和自旋坐标，体系的完全波函数应该是反对称的。故，满足(1-6)式的波函数  $\psi(r, R)$  中完全的电子坐标应该为 4 维，用

$$q_i = (x_i, y_i, z_i, s_i)$$

代表第  $i$  个电子的旋轨坐标。略去原子核坐标  $R$ ，(1-6)式或(1-7)式中的波函数  $\psi(r, R)$  可用  $\psi(q_1, \dots, q_n)$  来表示。

## 2.2 轨道近似

对于多电子体系，Schrödinger 方程不能严格求解，原因在于多电子哈密顿算符包含了  $1/r_{ik}$  的形式的电子间排斥作用算符，这样导致不能分离度量。为了近似求解多电子的 Schrödinger 方程，还要引入轨道近似，这就是把  $n$  个电子体系的完全波函数写成  $n$  个单电子函数的体系，若用  $\Psi$  表示波函数， $\psi_i$  表示单电子函数，则有：

$$\Psi(q_1, q_2 \cdots q_n) = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\cdots\psi_n(q_n) \quad (1-8)$$

其中每一个单电子函数  $\psi_i(X_i)$  只与一个电子的坐标  $X_i$  有关，这样的单电子函数沿用经典的术语称为轨道。由(1-8)式计算的几率密度函数，恰好是单电子几率密度函数的乘积（一般采用  $\psi_i$  为实函数）。根据基础概率论，这种情况仅当与几率密度相关联的各个事件彼此独立发生时才会出现。因此，轨道近似所隐含的物理模型是一种“独立电子模型”，有时又称为“单电子近似”，用(1-8)式来描述多电子体系的状态时，必须使其反对称化，这就是 Slater 行列式，以满足电子的费米子性质，即

$$\Psi(q_1, q_2, \cdots, q_n) = (n!)^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1)\psi_2(q_1)\cdots\psi_n(q_1) \\ \psi_1(q_2)\psi_2(q_2)\cdots\psi_n(q_2) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \psi_1(q_n)\psi_2(q_n)\cdots\psi_n(q_n) \end{vmatrix}$$

根据数学完备集理论，体系状态函数  $\Psi$  应该是无限个 Slater 行列式函数的线性组合。理论上，只要 Slater 行列式波函数个数取得足够多，则通过变分处理一定能得到 Born-Oppenheimer 近似下的任意精确的能级和波函数。但若 Slater 行列式波函数个数取得过多，则变分参数增加而造成计算上的困难，实际上一般只取一个或几个 Slater 行列式波函数的组合作变分函数。在轨道近似情况下，讨论多电子体系的问题，常用原子轨道线性组合成分子轨道和自洽场的方法。

## 2.3 非相对论近似

Schrödinger 方程是非相对论的方程，它是必须满足如下两个条件：一是粒子的运动速度远远小于光速( $v/c \approx 10^{-2}$ )，相对论效应很小；二是体系的粒子数（概率）是守恒的，没有粒子产生和湮灭现象。这就是非相对论近似。事实表明，Schrödinger 方程是一个很好的近似。它对于描述原子和分子的大多数现象，甚至包括低能核物理的许多现象，是很成功的。

在 Born-Oppenheimer 近似、轨道近似和非相对论情况下，不再引入任何其他近似的

情况下，而直接采用自洽场方法解 Schrödinger 方程，这种计算方法就是实际计算中所采取的从头算。

### 3 近似解的局限

Hartree-Fock-Roothaan 方程是 Schrödinger 方程在引入三个近似后的具体表达形式。Hartree-Fock 的工作在于对 Schrödinger 方程求解时引入了自洽场方法，对分子轨道进行迭代求解，但由于每次迭代均要改变分子轨道，这样就需要对大量的函数积分进行计算，给求解带来困难。而 Roothaan 的贡献在于将分子轨道再向一组基函数集合展开，这样把原来对函数的迭代变为对分子轨道组合系数的迭代，可使方程求解过程大为简化。人们为了强调 Roothaan 的这一贡献，亦将 Hartree-Fock-Roothaan 方程称为 Roothaan 方程。求解 Roothaan 方程的困难所在是要计算大量的积分，积分的数目与方程阶数的 4 次方成正比，而且所计算的积分是较难处理的多中心积分。

在求解分子体系的 Schrödinger 方程的 Hartree-Fock 近似解时，通常是在轨道近似或单电子近似情况下进行的，即把分子中的每个电子看成是独立地运动在各自的分子轨道上，而分子中其余电子的作用则采用一种所谓平均势场的近似来处理。实际上，在分子体系中电子之间的相互作用不仅有库仑引力相互作用，而且还有由电子的波动性产生的交换相互作用；电子之间的这些相互作用不仅有长程相关而且有短程相关。对长程相关来说，采用平均势场是一种较合适的近似。而对短程相关来说，由于短程相关牵涉到电子瞬时的局域环境，再用上述的平均势场来描述这种短程相关就不合适了。

另外，1951 年 Slater 提出了  $X_\alpha$  方法<sup>[9]</sup>，将 Hartree-Fock 交换能表达为密度的泛函，也曾得到广泛的应用。

$X_\alpha$  方法是求解多电子体系 Schrödinger 方程的又一种近似方法。其基本出发点是，从 Hartree-Fock 方程出发，波函数不再采用原子轨道线性组合 (LCAO) 的方案，而是着眼于 Hartree-Fock 方程中最难计算的电子交换作用能，Slater 采用以定域化电子交换作用能代替非定域化的交换作用能，代入 Hartree-Fock 方程后，应用变分法得到相应的 Hartree-Fock-slater 方程( $X_\alpha$  方程)<sup>[9-12]</sup>。

在 20 世纪 70 年代，由 Ellis 等人对此进行了发展，提出了离散变分 DV- $X_\alpha$  方法<sup>[13]</sup>，并实现了程序化，已被我国四川大学的孙泽民、肖慎修教授引进并作了很好的改进，并且做出了许多有价值的工作<sup>[14]</sup>。该方法主要用于原子簇和配合物的计算。优点是省时、计算结果较好，对于非共轭体系有点群对称性的分子，计算结果很好。缺点是只能得到多重态平均能量，对于有孤对电子的平衡几何构型效果很差；若引入重叠球近似，结果

有所改进。目前是计算大分子、含重原子的大分子及研究催化剂、催化反应、材料化学、固态物理和表面化学等的重要工具。

量子化学中对 Hartree-Fock 解法的电子相关修正常采用微扰法或组态相互作用等方法。在很多情况下，用这两种方法得到的计算结果也能达到研究问题的精度。但是，对那些强相关体系，短程相关问题尤为突出，目前还没有一种成熟的方法能够解决这个问题。因此，相关能的计算一直是量子化学家较为关注的问题之一。

## §1-3 密度泛函理论(DFT)

密度泛函理论是用密度泛函描述和确定体系的性质而不求助于体系波函数<sup>[15,16]</sup>。量子力学理论刚建立时，Thomas 和 Fermi 就提出了 Thomas-Fermi 模型<sup>[17,18]</sup>，将原子体系的动能和势能表示为电子密度的泛函。

### 1 Thomas-Fermi 模型

1927 年 Thomas 和 Fermi 同时提出，不用体系的波函数，而是用比较简单的单电子密度来解 Schrödinger 方程。基于统计考虑，Thomas 和 Fermi 将多电子运动空间划分为边长为  $l$  的小容积（立方元胞） $\Delta v = l^3$ ，其中含有  $\Delta N$  个电子（不同的元胞中所含电子数不同）。 $\rho$  为每一元胞的电子密度。对于不同的元胞电子的密度  $\rho$  可取不同的值。加和所有元胞的贡献，使得总动能（采用原子单位，并以  $T$  记之）为

$$T_{TF}[\rho] = C \int \rho^{5/3}(r) dr$$

$$C = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871$$

由于式中被积分函数  $\rho(r)$  仍然是个待定的函数，所以上式为一泛函方程，称为 Thomas-Fermi（简写为 TF）动能泛函。

对于多电子原子，若只考虑核与电子以及电子间的相互作用时，则能量公式为：

$$E_{TF}[\rho(r)] = C \int \rho^{5/3}(r) dr - z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (1-9)$$

这就是原子的 Thomas-Fermi 理论的能量泛函公式。若对于分子，上式中第二项需要作适

当的改动。要利用上式进行计算，必须先求出电子密度  $\rho(r)$ 。 $\rho(r)$ 可由基态原子的电子密度在约束条件之下满足变分原理来求出。将  $\rho(r)$  代入能量公式，便可以给出电子总能量了。Thomas-Fermi 模型是简明的。然而它应用于原子体系时其精度不是很理想，而且计算得到的原子没有壳层结构；若用于分子与固体体系又需要作出重大的改进。因此，Thomas-Fermi 模型提出后很长时间并没引起人们的重视。直到 20 世纪 60 年代，由于 Hohenberg 和 Kohn 的工作，Thomas-Fermi 模型才开始被关注。

## 2 Hohenberg-Kohn 定理

1964 年 Hohenberg 和 Kohn<sup>[19]</sup>严格证明了两个定理，奠定了密度泛函理论的基础。在 Born-Oppenheimer 近似下， $N$  个电子体系的运动方程与体系 Hamilton 如下：

$$\hat{H}\Psi(q) = E\Psi(q)$$

其中  $\hat{H}$  等于动能算符  $\hat{T}$  和势能算符  $\hat{v}$  的和，即

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$\hat{H} = -\sum_i \left(\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) + \sum_{i=1}^N v(r_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

电子密度的期待值为：

$$\rho(r) = \langle \Psi | \sum_i \delta(r - r_i) | \Psi \rangle$$

由于  $v(r)$  的影响，它并不是个固定值，而是位置坐标  $r$  的函数。于是  $\hat{H}_v$  的期待值可由  $\rho(r)$  表示如下：

$$\langle \Psi | \hat{H}_v | \Psi \rangle = \int \rho(r)v(r)dr$$

当电子数一定时， $\rho(r)$  随  $v(r)$  的确定而确定下来。即  $\rho(r)$  乃是  $v(r)$  的泛函。

这就是 Hohenberg-Kohn 第一个定理的内容，Hohenberg 与 Kohn 建议以  $\rho(r)$  作为求解多电子体系的基变量。由  $\rho(r)$  可以确定  $v(r)$  和基态波函数  $\Psi$  以及体系的所有的其他的电子性质。

根据定理的内容，Thomas-Fermi 理论的能量泛函公式(1-9) 可表示为：

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (1-10)$$

其中

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1-11)$$

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

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1)\rho(r_2)dr_1dr_2$$

$J[\rho]$ 是经典的排斥作用项，而非经典的排斥项是重要而又不易处理的量，它的主要部分是交换相关能。

Hohenberg-Kohn 第二个定理是关于  $E_v[\rho]$  的变分原理。即对于一个尝试的密度  $\tilde{\rho}(r)$ ，若有  $\tilde{\rho}(r) \geq 0$  和  $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$  时，则必有以下不等式成立，即

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}]$$

式中  $E_v[\tilde{\rho}]$  乃是能量泛函。这对于 Thomas-Fermi 理论中变分原理的  $E_{TF}[\tilde{\rho}]$  乃是  $E[\rho]$  的一个近似提供了证明。

因为泛函  $F_{HK}[\rho]$  的具体表达式很难得到，导致密度泛函理论的精确计算在实际应用中远非容易的事。所以，还需要开发精度更高的近似方案，才能使上述方法在实际问题中得以广泛应用。

### 3 Kohn-Sham 方法

1965 年 Kohn 与 Sham 在 Thomas-Fermi(TF)近似和 Kohn 与 Hohenberg 证明的两个定理基础上，提出了在密度泛函框架下，如何运用传统的平均势理论来解决电子的相关问题，即 Kohn-Sham<sup>[20]</sup>方法。

若能给出泛函  $F[\rho]$  的具体形式，则对于确定任意势场  $v(r)$  的基态能量这一任务，便归为使式(1-10)为最小时的  $\rho(r)$  的求极小值的问题。由于  $F[\rho]$  是一普适泛函，应当在求解多电子体系基态的一般方法中导出有效的近似方案。

Kohn 和 Sham 首先将  $F[\rho]$  中容易了解的部分写出显式，如将式(1-12)表示成如下形式：

$$E_v = \int v(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + T[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1-12)$$



其中第一项是非相互作用电子与外场  $V(r)$  的势能；第二项是关于密度分布的静电作用能； $T[\rho]$  为无相互作用 ( $\hat{H}_u = 0$ ) 体系的动能； $E_{xc}[\rho]$  则是含有交换能相关项。于是电子体系多体问题的难点就集中在泛函  $E_{xc}[\rho]$  这项上。对此，Kohn 与 Sham 引入了定域密度近似(LDA)。

下式即是在定域密度近似 (LDA) 下的 Kohn-Sham(KS) 方程式：

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}\right)\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (1-13)$$

其中

$$V_{eff} = \varphi(r) + \mu_{xc}(\rho(r)), \quad \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2$$

式中  $V_{eff}$  为有效定域势。

由迭代自洽可求出的电子密度  $\rho(r)$ ，代入(1-10)式得到体系的总能量  $E$  的表达式：

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] - \int V_{xc}(r)\rho(r) dr$$

其中

$$\sum_i \varepsilon_i = \sum_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff} | \psi_i \rangle$$

可见，密度泛函理论与 Hartree-Fock 理论类似，总的电子能量并不等于轨道能量  $\varepsilon_i$  之和。

原则上，由密度泛函理论得出的 KS 方程，其论述过程是严密的。但在具体求解过程中由于有效定域势也与单电子密度  $\rho(r)$  有关，所以要寻找一个近似的或猜想的单电子密度  $\rho(r)$ ，去造出有效定域势代入 KS 方程，由此解出一组 KS 轨道  $\psi_i'$ 。用这组轨道再造出新的有效定域势，代入 KS 方程开始新一轮的求解，如此反复迭代，直至自洽到所需的精度为止。这点又与自洽场 HF 方法类似。但不同的是由 KS 轨道  $\psi_i$  构造的 Slater 行列式波函数不适于描述体系的电子状态，因为由 KS 方程得出的只是精确的单电子密度而已。此点又是与 SCF-HF 方法不同的。

上述 LDA 下的 DFT 方法实用上的优点是具体计算中所需的计算时间与体系电子数  $N$  的 3 次方成比例，要比 SCF-HF 量化从头算法所需的时间少 2~3 个数量级。

虽然 LDA 仅适用于电子密度变化很缓慢的局限情况下，然而，以往的计算结果表