

## POGLAVJE VI: Problem elektronske strukture: metode povprečnega polja in DFT

V prejšnjem poglavju smo globoko zaorali v problem kvantnih korelacij, vendar pa smo se morali zadovoljiti z metodo, ki je učinkovita zgolj za zelo poseben razred mnogo-delčnih kvantnih problemov, to je takšnih z lokalno interakcijo in v eni prostorski dimenziji. V praktičnih računarijah lastnosti materialov ter v kvantni kemiji pa je bolj kot poznavanje celotne mnogodelčne valovne funkcije pomembni poznavanje t.i. elektronske strukture, t.j. porazdelitvene funkcije elektronskega oblaka v običajnem, npr. trirazsežnem prostoru.

Dandanes poznamo nekaj zelo učinkovitih metod za natančno simulacijo elektronske strukture pri ničelni ali končni temperaturi med katerimi pa kraljuje *metoda gostotnih funkcionalov* DFT (angl., *density functional theory*) za katero je bila Waltru Kohnu leta 1998 podeljena Nobelova nagrada za kemijo. Zaradi kompleksnosti metode se pri njeni resni uporabi praviloma poslužujemo že izdelanih splošnih DFT programskih paketov, ki so na voljo. Vseeno pa nam kot fizikom koncept črne škatle, za katero ne vemo, kaj se v njej dogaja, ne sme biti preveč všeč, zato bomo na tem mestu predebatirali nekaj osnovnih idej in značilnosti metode. Za primerjavo si bomo ogledali še metode povprečnega polja, ki operirajo s podobnimi koncepti, vendar imajo vgrajene bolj fundamentalne predpostavke o mnogodelčni valovni funkciji.

### 1 Problem elektronske strukture

Atomska jedra so za večino atomov, morda z izjemo helija in vodika, tako težka v primerjavi z elektroni, da jih lahko obravnavamo kot “klasične delce” oz njihove koordinate kot kvazi-stacionarne za namen računanja lastnosti elektronskega oblaka. To je tako-imenovana Born-Oppenheimerjeva aproksimacija v kateri ima Hamiltonov operator za sistem  $N$  elektronov s koordi-

natami  $\vec{r}_j$  obliko

$$H = \sum_{j=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_j^2 + V(\vec{r}_j) \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (1)$$

kjer delamo v brezdimenzijskem, Gaussovem sistemu enot - v t.i. *atomskih enotah* (a.u.) – kjer velja

$$m_e = \hbar = e_0^2 / (4\pi\epsilon) = 1. \quad (2)$$

Elektroni čutijo ‘zunanji potencial’, ki ga ustvarja konfiguracija  $M$  jeder z naboji  $Z_i$  pozicioniranih pri koordinatah  $\vec{R}_i$

$$V(\vec{r}) = - \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|}. \quad (3)$$

V nadaljevanju bomo diskutirali metode za opis valovne funkcije elektronov  $\psi_{\text{el}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  za osnovno stanje hamiltonke  $H$ , pri neki fiksni, vnaprej znani konfiguraciji jeder  $(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ . Z rešitvijo tega problema lahko poiščemo elektronski prispevek k efektivni sili na naboj  $j$  kot

$$\vec{F}_{ij}^{\text{el-jedro}} = - \frac{\partial}{\partial \vec{R}_j} \langle \psi_{\text{el}} | H | \psi_{\text{el}} \rangle \quad (4)$$

in slednjo uporabimo v klasični MD simulaciji gibanja atomskih jeder (oz. težišč atomov). To idejo uspešno implementira Car-Piranellova metoda molekularne dinamike.

Običajno pa t.i. *ab initio metode* kvantne kemije vseeno ne operirajo z vsemi elektronskimi prostostnimi stopnjami, saj zapolnjene elektronske lupine praktično ne prispevajo h kemijskim vezem. K elektronskim prostostnim stopnjam  $\vec{r}_j$  tako vljučimo samo elektrone na zunanji lupini, preostale elektrone na notranjih lupinah pa opišemo s sferično simetričnimi *pseudo-potenciali*, ki efektivno senčijo naboje atomskih jeder.

## 2 Metoda povprečnega polja – Hartree-Fock

Iskanje točne mnogodelčne valovne funkcije za sistem  $\sim 10^{23}$  elektronov je nemogoč problem. Zato se ga lotevamo s približnimi metodami. Konceptualno so pomembne metode povprečnega polja, kjer študiramo efektivno enodelčni problem, za npr. posamezni elektron  $\vec{r}_j$  v povprečnem polju preostalih  $N - 1$  elektronov.

Zaradi fermionske narave elektronske valovne funkcije, t.j. Paulijevega izključitvenega načela, pa morajo biti vsi elektroni v različnih, ortogonalnih enodelčnih stanjih. Najenostavnejši opis mnogodelčne valovne funkcije, ki popolnoma zanemari efekt elektronskih kvantnih korelacij, je tako posamezna Slaterjeva determinanta

$$\Phi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1, s_1) & \dots & \phi_N(\vec{r}_1, s_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_N, s_N) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N, s_N) \end{vmatrix}, \quad (5)$$

kjer  $s_j \in \{\uparrow, \downarrow\}$  predstavljajo spinske koordinate.

Ideja Hartee-Fockove metode je variacijska optimizacija enodelčnih funkcij  $\phi_j(\vec{r}, \uparrow\downarrow)$  ki minimizira pričakovano vrednost energije

$$E_{\text{HF}} = \min_{\{\phi_j\}} \langle \Phi | H | \Phi \rangle, \quad (6)$$

ki, kot vsaka variacijska metoda, navzgor omeji točno vrednost energije osnovnega stanja  $E_0$

$$E_0 \leq E_{\text{HF}}. \quad (7)$$

Zahteva po ortogonalnosti enodelčnih funkcij je pravzaprav pretirana, če Slaterjevo determinanto ločeno še normaliziramo, t.j. minimizirano raje izraz  $\langle \Phi | H | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle$ .

Izpeljimo zdaj HF enačbe, ki omogočajo iterativno reševanje gornje minimizacije, v formalizmu druge kvantizacije. Predpostavimo, da je vsaka orbitala z obema spinoma zasedena

$$|\Phi\rangle = \prod_s \prod_{j=1}^{N/2} c_{j,s}^\dagger |0\rangle \quad (8)$$

Izberimo še neko bazo testnih enodelčnih funkcij  $\psi_l(\vec{r}), l = 1, \dots, L$ , kjer je  $L$  zadosti velik, da dobro popiše vse potrebne detajle enodelčnih funkcij.

Kot se spomnimo iz kurza Višje kvantne mehanike, lahko vpeljemo kreacijsko-anihilacijske operatorje k pripadajočim enodelčnim funkcijam, ter povezavo med njimi

$$\phi_j \longrightarrow c_{j,s}^\dagger, \quad (9)$$

$$\psi_l \longrightarrow a_{l,s}^\dagger, \quad (10)$$

$$c_j^\dagger = \sum_{l=1}^L d_{j,l} a_{j,s}^\dagger, \quad d_{j,l} = \int d^3\vec{r} \phi_j^*(\vec{r}) \psi_l(\vec{r}). \quad (11)$$

Zapišimo še celotno elektronsko Hamiltonko v jeziku druge kvantizacije z orbitalami  $\psi_l$ , ki so morda neortogonalne:

$$H = \sum_{k,l,s} t_{k,l} a_{k,s}^\dagger a_{l,s} + \frac{1}{2} \sum_{k,l,k',l',s,s'} V_{k,l,k',l'} a_{k,s}^\dagger a_{k',s'}^\dagger a_{l',s'} a_{l,s}, \quad (12)$$

$$t_{k,l} = \int d^3\vec{r} \psi_k^*(\vec{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi_l(\vec{r}), \quad (13)$$

$$V_{k,l,k',l'} = \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \psi_k(\vec{r}) \psi_l(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{k'}(\vec{r}') \psi_{l'}(\vec{r}'). \quad (14)$$

K izpeljavi izraza za  $E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$ , vpeljimo enodelčno korelacijsko funkcijo

$$P_{k,l} := \sum_s \langle \Phi | a_{k,s}^\dagger a_{l,s} | \Phi \rangle = 2 \sum_j d_{j,k}^* d_{j,l}. \quad (15)$$

Enodelčni prispevek je po definiciji kar  $\sum_{k,l} P_{k,l} t_{k,l}$  medtem ko za račun dvodelčnega prispevka uporabimo Wickov izrek

$$\langle \Phi | a_{k,s}^\dagger a_{k',s'}^\dagger a_{l',s'} a_{l,s} | \Phi \rangle = P_{k,l} P_{k',l'} - \delta_{s,s'} P_{k,l'} P_{k',l}, \quad (16)$$

tako da

$$E = \sum_{k,l} t_{k,l} P_{k,l} + \frac{1}{2} \sum_{k,l,k',l'} \left( V_{k,l,k',l'} - \frac{1}{2} V_{k,l',k',l} \right) P_{k,l} P_{k',l'}. \quad (17)$$

Parametri optimizacije so zdaj pravzaprav koeficienti  $d_{j,l}$ , vendar, ker moramo zahtevati normalizacijo enodelčnih orbital

$$1 = \langle \phi_j | \phi_j \rangle = \sum_{k,l} d_{j,k}^* S_{k,l} d_{j,l}, \quad S_{k,l} := \int d^3\vec{r} \psi_k^*(\vec{r}) \psi_l(\vec{r}), \quad (18)$$

imamo pravzaprav vezani ekstrem

$$F = E - \sum_j \epsilon_j \sum_{k,l} d_{j,k}^* S_{k,l} d_{j,l}, \quad (19)$$

tako da iz pogoja

$$\frac{\partial F}{\partial d_{j,k}^*} = 0, \quad (20)$$

kjer obravnavamo  $d_{j,k}$  in  $d_{j,k}^*$  kot dva neodvisna seta spremenljivk, dobimo znane Hartree-Fockove enačbe v bazi  $\{\psi_l\}$ :

$$\sum_{l=1}^L (f_{k,l} - \epsilon_j S_{k,l}) d_{j,l} = 0 \quad (21)$$

kjer je

$$f_{k,l} \equiv f_{k,l}(\{d_{j,l}\}) := t_{k,l} + \sum_{k',l'} (V_{k,l,k',l'} - \frac{1}{2}V_{k,l',k',l})P_{k',l'}. \quad (22)$$

Ta nelinearni, samo-usklajeni problem rešujemo iterativno. Začnemo z neko začetno izbiro koeficientov  $d_{j,l}$ , npr. kar  $d_{j,l}^{(0)} = 0$ , ter rešimo *posplošeni problem lastnih vrednosti* (21), da dobimo lastne vektorje  $d_{j,l}^{(1)}$  in lastne vrednosti  $\epsilon_j^{(1)}$ . Te nato uporabimo za popravek matrike  $f_{k,l}$  (22), s katero rešimo nov problem (21). Postopek ponavljamo dokler ne konvergira.

Ocenjeno lastno energijo osnovnega stanja nato izračunamo kot (17) ali

$$E_{\text{HF}} = \sum_{j=1}^N \epsilon_j - \frac{1}{2} \sum_{k,l,k',l'} \left( V_{k,l,k',l'} - \frac{1}{2}V_{k,l',k',l} \right) P_{k,l}P_{k',l'}. \quad (23)$$

**Vaja:** Pokaži identičnost obeh izrazov.

HF metoda popolnoma zanemari efekt korelacij, razen tistega trivialnega, ki je posledica izključitvenega načela. Preprosta razširitev metode, ki vključuje popis kvantnih korelacij je t.i. metoda konfiguracijske interakcije CI (angl., *configuration interaction*).

Ideja metode v grobem je, da HF funkcijo  $|\Phi\rangle$  (8) vzamemo za referenčno stanje, ki ga raz?v sirimo še z nekaj orbitalami, ki moda niso vsebovane Slaterjevi determinanti  $|\Phi\rangle$  in na katerega potem delujemo z nekaj-delčnimi operatorji, npr. eno- in dvo-delčnimi

$$\begin{aligned} |\Phi_{\text{CI}}\rangle &= \left( 1 + \sum_{i,j,s,s'} \alpha_{i,j,s,s'} c_{i,s}^\dagger c_{j,s'} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{i,j,i',j',s,s',s'',s'''} \beta_{i,j,i',j',s,s',s'',s'''} c_{i,s}^\dagger c_{j,s'}^\dagger c_{i',s''} c_{j',s'''} \right) |\Phi\rangle \end{aligned} \quad (24)$$

Enačbo (25) potem uporabimo kot variacijski nastavek kjer optimiziramo poleg HF parametrov še glede na koeficiente  $\alpha$  in  $\beta$ .

### 3 Metoda gostotnih funkcionalov – DFT

#### 3.1 Hohenberg-Kohnova izreka

Vzemimo elektronsko gostoto

$$\rho(\vec{r}) := \sum_{s_1, \dots, s_n} \int \dots \int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N |\psi_{\text{el}}(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_2, s_2)|^2 \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j), \quad (25)$$

ki jo priredimo splošni mnogodelčni elektronski valovni funkciji

$$\psi_{\text{el}}(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N). \quad (26)$$

Naj spomnimo da je  $\rho$  funkcija treh koordinat, medtem ko je  $\psi_{\text{el}}$  kompleksna funkcija  $3N$  koordinat. Celotna zgradba DFT počiva na dveh fundamentalnih izrekih Hohenberga in Kohna iz leta 1964, ki povesta, da je osnovno stanje hamiltonke (1) enolično določeno zgolj z informacijo vsebovano v  $\rho(\vec{r})$  in da obstaja funkcional, ki ga  $\rho$  za osnovno stanje minimizira. Dokažimo ju.

**Izrek HK1:** *Vzemimo mnogodelčno hamiltonko (1) za dva zunanja potenciala (3), recimo jima  $V_1$  in  $V_2$ . Če imata  $H_1 = H(V_1)$  in  $H_2 = H(V_2)$  identično elektronsko gostoto v nedegeneriranem osnovnem stanju, potem morata biti zunanja potenciala prav tako identična, do konstante*

$$V_1(\vec{r}) - V_2(\vec{r}) = \text{konst.} \quad (27)$$

**Dokaz s protislovjem.** Predpostavimo nasprotno, t.j. da obstajata dva različna potenciala, ki se razlikujeta za več kot konstanto, in ki dasta identično elektronsko gostoto  $\rho(\vec{r})$ . Potencialoma naj tedaj ustrezata mnogodelčni valovni funkciji  $\psi_{\text{el}}^{(1)}$  in  $\psi_{\text{el}}^{(2)}$ . Zaradi variacijskega principa, ker je osnovno stanje  $H_1$  po predpostavki ne-degenerirano, mora veljati

$$\begin{aligned} E_1 &= \langle \psi_{\text{el}}^{(1)} | H_1 | \psi_{\text{el}}^{(1)} \rangle < \langle \psi_{\text{el}}^{(2)} | H_1 | \psi_{\text{el}}^{(2)} \rangle \\ &= \langle \psi_{\text{el}}^{(2)} | H_2 + V_1 - V_2 | \psi_{\text{el}}^{(2)} \rangle = \\ &= E_2 + \int d^3\vec{r} (V_1(\vec{r}) - V_2(\vec{r})) \rho(\vec{r}) \end{aligned} \quad (28)$$

kjer sta  $E_{1,2}$  energiji osnovnega stanja  $H_{1,2}$ . Ker pa imata Hamiltonki identično elektronsko gostoto, lahko obrnemo indeksa 1 in 2 in zapišemo

$$E_2 < E_1 + \int d^3\vec{r} (V_2(\vec{r}) - V_1(\vec{r})) \rho(\vec{r}). \quad (29)$$

Če seštejemo ne-enakosti (28) in (29), pridemo do protislovja

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2, \quad (30)$$

kar pomeni da potenciala  $V_1$  in  $V_2$  ne moreta biti različna bolj kot za konstanto, ali pa da osnovno stanje ne more biti ne-degenerirano. QED

Preprosta posledica gornjega izreka je, da  $\rho(x)$  enolično določa zunanji potencial  $V(\vec{r})$ , t.j. enolično določa mnogodelčno Hamiltonko v obliki (1), t.j. enolično določa njeno osnovno stanje kot tudi vsa vzbujena stanja, opazljivke itn. Energija osnovnega stanja  $E_0$  je tedaj nek *linearen funkcional* elektronske gostote  $E_0 = E[\rho]$ , definiran kot

$$E[\rho] = \int d^3\vec{r} V(\vec{r})\rho(\vec{r}) + F[\rho], \quad (31)$$

kjer prispevek  $F[\rho]$  ne more biti odvisen od zunanjega potenciala in je torej popolnoma *univerzalen*.

**Izrek HK2:** *Energija osnovnega stanja  $E_0$  je globalen minimum funkcionala  $E[\rho]$  (31).*

**Dokaz.** Z drugimi besedami: pokazati moramo, da je elektronska gostota  $\rho_0(\vec{r})$ , ki minimizira funkcional (31) natančno elektronska gostota v osnovnem stanju. Kot smo pokazali,  $\rho(\vec{r})$  enolično določa  $V(\vec{r})$ ,  $H$  in mnogodelčno valovno funkcijo  $\psi_{\text{el}}$ , ki je osnovo stanje  $H$ . Gostota  $\rho(\vec{r})$ , ki dejansko predstavlja osnovno stanje nekega zunanjega potenciala pravimo, da je  $V$ -predstavljiva. Variacijski prostor v katerem velja trditev izreka je strogo rečeno pod-prostor  $V$ -predstavljivih elektronskih gostot. Neki poljubni, z  $V(\vec{r})$  nepovezani, a  $V$ -predstavljivi elektronski gostoti  $\rho'(\vec{r})$  tedaj pripišimo vrednost funkcionala

$$E_V[\rho'] = \int d^3\vec{r} V(\vec{r})\rho'(\vec{r}) + F[\rho'], \quad (32)$$

kjer je  $V$  določen z  $\rho$ . Gostoti  $\rho'(\vec{r})$  seveda v splošnem ustreza neka drug potencial  $V'$ , Hamiltonka  $H'$  in mnogodelčna valovna funkcija  $\psi'_{\text{el}}$ , zato mora po variacijskem principu veljati,

$$E_V[\rho'] = \langle \psi'_{\text{el}} | (V + F) | \psi'_{\text{el}} \rangle = \langle \psi'_{\text{el}} | H | \psi'_{\text{el}} \rangle > \langle \psi_{\text{el}} | H | \psi_{\text{el}} \rangle = E_V[\rho]. \quad (33)$$

To pomeni, da elektronska gostota, ki ustreza pravemu osnovnemu stanju za zunanji potencial  $V$  zares minimizira funkcional (31) v prostoru  $V$ -predstavljivih elektronskih gostot. QED

### 3.2 Thomas-Fermijev model

Hohenberg-Kohnova izreka nam garantirata obstoj linearnega funkcionala, minimizacija katerega nam da elektronsko gostoto sistema  $N$  elektronov,

ki je po računski kompleksnosti primerljiv z reševanjem efektivnega enodelčnega problema. Problem je, da univerzalnega funkcionala  $F[\rho]$  ne poznamo. Ideja DFT metod je tako v modeliranju  $F[\rho]$ .

Najprej si pogledjmo še preprostejši model grobe predstavitve funkcionala  $F[\rho]$ , kij je nekakšen zgodovinski predhodnik DFT, to je Thomas-Fermijev model. V tem modelu prispevek h kinetični energiji ocenimo iz približka za energijo *homogenega* prostega fermionskega plina, namreč

$$\langle \psi_{\text{el}} | -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 | \psi_{\text{el}} \rangle \approx C_F \int d^3\vec{r} [\rho(\vec{r})]^{5/3}, \quad C_F = \frac{3}{10} (2\pi)^2 \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3}, \quad (34)$$

medtem ko interakcijsko energijo izračunamo kot pri Hartree-Focku

$$\langle \psi_{\text{el}} | \sum_{i<j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \psi_{\text{el}} \rangle = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (35)$$

Celoten TF gostotni funkcional, razen zunanlega potenciala, je tedaj

$$E_{\text{TF}}[\rho] = C_F \int d^3\vec{r} [\rho(\vec{r})]^{5/3} + \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (36)$$

Ko zahtevamo, da je variacija enaka nič,  $\delta E_{\text{TF}} = 0$ , pri pogoju  $\int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) = N$ , z Lagrangeovim multiplikatorjen  $\mu$  (ki je kar kemični potencial), dobimo pogoj

$$\frac{5}{3} C_F \rho^{2/3} + \int d^3\vec{r}' \rho(\vec{r}') / |\vec{r} - \vec{r}'| + V(\vec{r}) - \mu = 0, \quad (37)$$

ki dobro deluje v dokaj homogenih problemih, vendar slabo zapopade močne prostorske odvisnosti. TF model npr. ne zmore opisati privlačnih molekulskih vezi.

### 3.3 Kohn-Shamov model

V izjemno uspešnem nastavku, ki sta ga predlagala Kohn in Sham, nastavimo gostotni funkcional v obliki, ki se računsko naslanja na Hartree-Fockov model povprečnega polja.

Predpostavimo, da iskano elektronsko gostoto  $\rho(\vec{r})$ , lahko popišemo z  $N$  prirejenimi ne-interagirajočimi fermioni z valovnimi funkcijami  $\phi_{j,s}(\vec{r})$ <sup>1</sup>

$$\rho(\vec{r}) = \sum_s \sum_{j=1}^{N/2} |\phi_{j,s}(\vec{r})|^2. \quad (38)$$

<sup>1</sup>Običajno, če ni zunanjih magnetnih polj lahko vzamemo kar  $\phi_{j,s}(\vec{r}) \equiv \phi_j(\vec{r})$  kot smo vzeli pri diskusiji HF metode.

Orbitale  $\phi_{j,s}(\vec{r})$  so povsem računski konstrukt. Natanko tako kot pri HF metodij izračunamo kinetično in potencialno energijo, preostanek, tako imenovani izmenjaln-korelacijski funkcional, ki vsebuje bistveno informacijo o kvantnih korelacijah med elektroni, pa pospravimo v neznani funkcional  $F_{\text{xc}}[\rho]$

$$F_{\text{KS}}[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \left( \sum_s \sum_{j=1}^{N/2} |\nabla\phi_{j,s}(\vec{r})|^2 + \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right) + F_{\text{xc}}[\rho]. \quad (39)$$

Celotni energijski gostotni funkcional sistema elektronov in jeder v Born-Oppenheimerjevem približku tako zapišemo kot

$$E_{\text{KS}}[\rho] = F_{\text{KS}}[\rho] + \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r})V(\vec{r}) + E_{II}, \quad (40)$$

kjer sta

$$V(\vec{r}) = - \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|}, \quad E_{II} = \sum_{i < i'} \frac{Z_i Z_{i'}}{|\vec{R}_i - \vec{R}_{i'}|}, \quad (41)$$

zunajni potencial za elektroonski oblak in klasična elektrostatska energija ‘zamrznjene’ konfiguracije jeder.

Rešujemo variacijski problem (zapišimo ga zaradi preglednosti samo za elektronske prostostne stopnje):

$$0 = \delta E_{\text{KS}}[\rho] = \int d^3\vec{r} \delta\rho(\vec{r}) \left( V(\vec{r}) + \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \frac{\delta E_k[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + \frac{\delta F_{\text{xc}}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} \right) \quad (42)$$

z vezjo  $\int d^3\vec{r} \delta\rho(\vec{r}) = 0$ , oziroma

$$0 = \int d^3\vec{r} \delta\rho(\vec{r}) = 0. \quad (43)$$

V gornjem izrazu smo uporabili oznako  $E_k[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \sum_s \sum_{j=1}^{N/2} |\nabla\phi_{j,s}(\vec{r})|^2$  za kinetično energijo. Z nastavkom (38) je problem formalno povsem ekvivalenten Hartree-Fockovemu problemu, t.j. iskanju enodelčnih orbital  $\phi_j$ , ki rešijo enodelčne Schrödingerjeve enačbe

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right) \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad (44)$$

v efektivnem potencialu

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + V_{\text{xc}}^{[\rho]}(\vec{r}). \quad (45)$$

S funkcionalnim odvodom izmenjalno-korelacijskega funkcionala smo definirali *izmenjalno-korelacijski potencial*, ki je linearen funkcional elektronske gostote, ter hkrati funkcija krajevne koordinate:

$$V_{\text{xc}}^{[\rho]}(\vec{r}) = \frac{\delta F_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (46)$$

Problem neznanega Hohenberg-Kohnovega funkcionala smo zdaj predstavili v problem neznanega izmenjalno-korelacijskega potenciala  $V_{\text{xc}}^{[\rho]}(\vec{r})$ , ki pa ga znajo zelo natančno in učinkovito modelirati. HF enačbe (44,45) skupaj z modelom za (46) imenujemo Kohn-Shamove (KS) enačbe.

### 3.4 Aproksimacija lokalne gostote

Za zelo učinkovito in često natančno se izkaže *aproksimacija lokalne gostote* (LDA, angl., local density approximation). Tu predpostavimo, da je izmenjalno-korelacijski potencial zgolj funkcija gostote na lokalnem mestu

$$V_{\text{xc}}^{[\rho]}(\vec{r}) = V_{\text{LDA}}(\rho(\vec{r})), \quad (47)$$

kar pomeni,

$$F_{\text{xc}}[\rho] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) U_{\text{LDA}}(\rho(\vec{r})), \quad (48)$$

kjer je  $U_{\text{LDA}}(\rho) = (1/\rho) \int d\rho V_{\text{LDA}}(\rho)$ . Kvantne Monte-Carlo simulacije za elektronski plin nam dajo eksplicitno obliko:

$$V_{\text{LDA}}(\rho) = - \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{2/3} \frac{1}{r_s} (1 + 0.0545 r_s \log(1 + 11.4/r_s)), \quad r_s := \left( \frac{4\pi}{3} \rho \right)^{1/3}. \quad (49)$$

V natančnejših izpeljankah DFT metod, ki se jih mi ne bomo dotikali, predpostavljajo, da se v izrazu za  $V_{\text{xc}}$  pojavljajo poleg gostote  $\rho(\vec{r})$  na mestu  $\vec{r}$  tudi njeni lokalni in morda višji odvodi.

### 3.5 Naloga: Helijev atom

Za preprost zgled uporabe DFT metode vzemimo Helijev atom,  $N = 2$ ,  $M = 1$ ,  $Z_1 = 2$ . Upoštevajmo, da je elektronska orbitala (je ena sama, ker  $N/2 = 1$ ) sferično simetrična. Ustrezno orbitalo v radialnih koordinatah zapišimo kot

$$u(r) = r\phi_1(r), \quad \rho(r) = 2\frac{u^2(r)}{r^2}. \quad (50)$$

- Najprej napravi solver za reševanje osnovnega stanja radialne Schrödingerjeve enačbe za nek splošen potencial  $V(r)$  v radialnih koordinatah

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(r)\right) u(r) = Eu(r). \quad (51)$$

Uporabiš lahko eno od metod iz 1. poglavja, npr. Numerov algoritem v kombinaciji s strelesko metodo, ali pa eno od spektralnih metod. Za test lahko preveriš, če dobiš  $E = -0.5$  za vodikov atom  $V(r) = -1/r$ .

- Potem napravi solver, ki reši Poissonovo enačbo, t.j. poišče elektrostatski potencial  $V(r) = NU(r)/r$ , ki ustreza elektronski gostoti  $\rho(r)$ , t.j. reši sledečo diferencialno enačbo za  $U(r)$

$$\frac{d^2}{dr^2} U(r) = -\frac{u^2(r)}{r}, \quad (52)$$

ki uboga robne pogoje  $U(0) = 0$  in  $U(r_{\max}) = 1$ . Parameter  $r_{\max}$  je primerno velik polmer namišljene sfere, ki vsebuje praktično vso elektronsko gostoto.

Enačbo lahko rešujemo kot ODE z začetnim pogojem  $U(0) = 0$  in  $U'(0) = 1$ , ki ji na koncu dodamo trivialno (linearno) rešitev  $U(r) \rightarrow U(r) + kr$ , kjer koeficient  $k$  izračunamo z uporabo drugega robnega pogoja  $U(r_{\max}) = 1$ .

Pozor: valovna funkcija mora biti ves čas normirana

$$\int_0^{r_{\max}} dr u^2(r) = 1. \quad (53)$$

Za test lahko preveriš, da za osnovno stanje vodikovega atoma dobiš  $U(r) = -(r+1)\exp(-2r) + 1$ .

- Zdaj uporabi LDA DFT, kjer vzameš

$$V(r) = -\frac{2}{r} + V_{\text{HF}}(r) + V_{\text{xc}}(r), \quad (54)$$

$$V_{\text{HF}} = \frac{2U(r)}{r}, \quad (55)$$

$$V_{\text{xc}}(r) = -\left(\frac{3u^2(r)}{2\pi^2 r^2}\right)^{1/3}. \quad (56)$$

Rešuješ iterativno, po HF algoritmu, kjer za začetno valovno funkcijo  $u(r)$  lahko vzameš kar osnovno stanje vodikovega atoma, potem pa na vsakem koraku s Poissonovim solverjem preračunaš potencial in ponovno rešiš (numerično) Schrödingerjevo enačbo (51). Ko postopek skonvergira, dobiš energijo osnovnega stanja Helijevega atoma

$$E = 2\epsilon - \int_0^{r_{\max}} dr V_{\text{HF}}(r)u^2(r) - \frac{1}{2} \int_0^{r_{\max}} dr V_{\text{xc}}(r)u^2(r). \quad (57)$$

Dobiti moraš  $\epsilon = -0.52$ ,  $E = -2.72$  [*a.u.*], kar je precej blizu točni eksperimentalni vrednosti  $E = -2.90$ .

## References

- [1] M. Troyer, “Computational Quantum Physics”, ETH Zurich Lecture Notes (2011)
- [2] R. M. Martin, “Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods”, Cambridge University Press (Cambridge, 2004).