

Teorie funkcionálu hustoty

Jan Kuriplach, Vojtěch Chlan

Katedra fyziky nízkých teplot MFF UK

LS 2025

- 1 Úvod
- 2 Oddělení pohybu jader a elektronů
- 3 Hartreeho-Fockova teorie
- 4 Teorie funkcionálu hustoty (DFT)

- 1 Úvod
- 2 Oddělení pohybu jader a elektronů
- 3 Hartreeho-Fockova teorie
- 4 Teorie funkcionálu hustoty (DFT)

Experimentálně určená elektronová hustota pro hliník

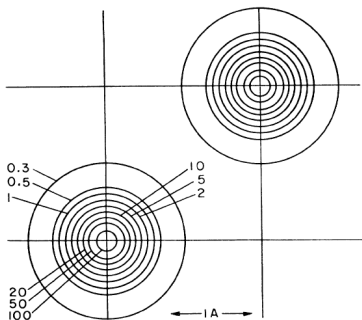
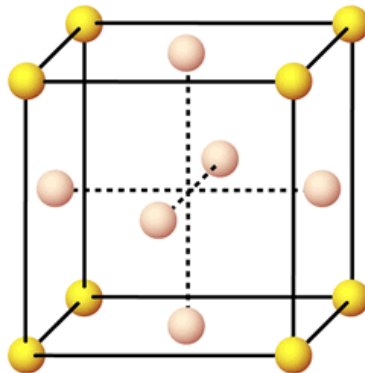


FIG. 13. Electron densities of Al in the $xy0$ plane.



Experimentálně určená elektronová hustota pro NaCl

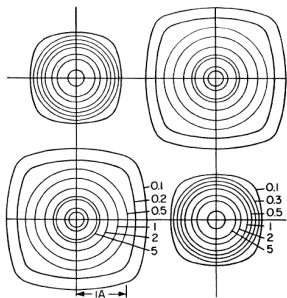
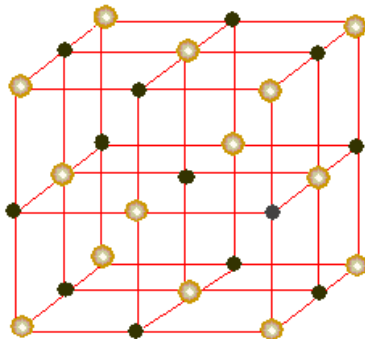


FIG. 4. Electron densities of NaCl in $xy0$ plane. Densities in $\text{el}/\text{Å}^3$.



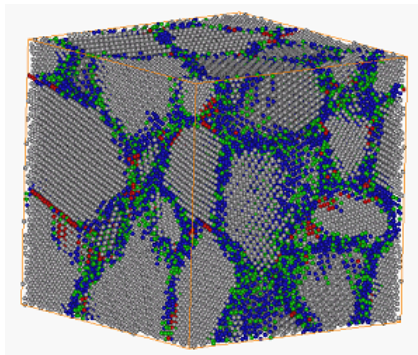
viz Rev. Mod. Phys. **30**, 51 (1958)

- V předchozí přednášce jsme si vysvětlili, proč mají pevné látky (PL) pásovou elektronovou strukturu.
- Ukazovali jsme si hlavně příklady s translační periodickou symetrií, ale obecně to platí i pro neperiodické PL.
- Pásová struktura PL je kvantový efekt, který odpovídá realitě, takže budeme kvantovou teorii používat i dále.
- Pojdme se tedy podívat na to, jak je možno určit elektronovou strukturu nějakého reálného periodického materiálu (zatím bez defektů).
- Neobejdeme se však bez zásadních aproximací!!
- To je zároveň velice široká oblast fyziky PL a musíme se omezit jen na některé nejvíce používané postupy.

- 1 Úvod
- 2 Oddělení pohybu jader a elektronů**
- 3 Hartreeho-Fockova teorie
- 4 Teorie funkcionálu hustoty (DFT)

Bornova-Oppenheimerova aproximace

- Na obrázku níže je model nanokrystalického niklu (velikost zrna ~ 5 nm), který obsahuje přibližně 100000 atomů a který byl získán pomocí klasické molekulární dynamiky s využitím vhodného meziatomového potenciálu.
 - Nyní by bylo možné studovat 'vzorky' s ~ 50000000 atomy.
 - PL však obsahují řádově 10^{22} atomů v 1 cm^3 :
 - He: 2.7×10^{23} ;
 - C: 1.1×10^{23} ;
 - Si: 5.0×10^{22} ;
 - Ni: 9.1×10^{22} ;
 - U: 4.8×10^{22}
- \Rightarrow nutnost aproximací.



Bornova-Oppenheimerova aproximace

- Budeme uvažovat systém (PL) skládající se z N elektronů a NN jader (s hmotnostmi M_α a atomovými čísly Z_α), tj. máme NN atomů.
- Jádra tedy oscilují/vibrují kolem rovnovážných poloh (příp. 'občas' odskočí do jiné rovnovážné polohy – viz difuze).
- Celková energie PL může být zapsána jako

$$E_{tot} = E_{el} + E_{el-nuc} + E_{vib} + E_{nuc} + E_{HF}, \quad (1)$$

kde

- E_{el} – energie elektronového subsystému;
 - E_{el-nuc} – elektrostatická interakční energie jader a elektronů
 - E_{vib} – vibrační (kinetická) energie atomů;
 - E_{nuc} – vnitřní energie jader;
 - E_{HF} – spinově závislé interakce elektronů a jader, tj. tzv. *hyperjemné interakce*.
- Rotaci a posuv PL jako celku nebudeme v dalším uvažovat.
 - V dalších úvahách zatím zanedbáme E_{HF} (je obvykle malé) a E_{nuc} (ovlivňuje PL jen zřídka).
 - Chování pozitronů v PL budeme studovat později.

Bornova-Oppenheimerova aproximace

- Celkový hamiltonián takového systému pak můžeme zapsat (v atomových jednotkách $\hbar \rightarrow 1$, $m_e \rightarrow 1$, $e^2/(4\pi\epsilon_0) \rightarrow 1$) jako

$$\hat{H}' = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i - \sum_{\alpha}^{NN} \frac{1}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} . \quad (2)$$

- Třetí a pátý člen způsobují, že se jádra pohybují efektivně v lokálních potenciálových jámách, kde kmitají kolem rovnovážných poloh).
- Tím se PL liší od kapalin, plynů a plazmy.
- Nyní se pokusíme ukázat, že je možné oddělit pohyb elektronů a jader tak, že elektrony se pohybují ve statickém poli jader, díky tomu, že jádra jsou mnohem těžší objekty než elektrony.
- Pragmaticky se lze na tento problém dívat i tak, že pokud pohyb jader nehraje podstatnou roli (např. velice nízké teploty nebo studium vlastností, které na pohybu jader explicitně nezávisí), můžeme ho zcela zanedbat.

- Předpokládejme tedy, že vlnovou funkcií $\tilde{\Psi}$ celého našeho systému můžeme zapsat jako součin 'elektronové' (Ψ_e) a 'jaderné' části (Ψ_n)

$$\tilde{\Psi}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \Psi_n(\{\mathbf{R}_\alpha\}), \quad (3)$$

přičemž v elektronové části $\Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\})$ vystupují souřadnice jader pouze jako parametry.

- Taková aproximace je možná, pokud je kinetická energie jader $-1/(2M_\alpha) \sum_\alpha \Delta_\alpha$ zanedbatelná (tj. pomalý pohyb jader; viz (2)).
- Elektronová část Ψ_e tedy řeší stacionární Schrödingerovu rovnici

$$\hat{H}'_e \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E'_e(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (4)$$

s hamiltoniánem

$$\hat{H}'_e = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}. \quad (5)$$

a vlastní energií $E'_e(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ závislé na souřadnicích jader jako na parametrech.

- Nyní vezmeme vlnovou funkci $\tilde{\Psi}$ a zkusíme, co dostaneme ze Schrödingerovy rovnice celého systému (hamiltonián (2)):

$$\hat{H}'\tilde{\Psi}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \times \quad (6)$$

$$\left[-\sum_{\beta} \frac{1}{2M_{\beta}} \Delta_{\beta} + E'_e(\{\mathbf{R}_\alpha\}) + \frac{1}{2} \sum_{\beta} \sum_{\gamma \neq \beta} \frac{Z_{\beta} Z_{\gamma}}{|\mathbf{R}_{\beta} - \mathbf{R}_{\gamma}|} \right] \Psi_n(\{\mathbf{R}_\alpha\})$$

$$- \sum_{\beta} \frac{1}{2M_{\beta}} \left[2\nabla_{\beta} \Psi_n(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \cdot \nabla_{\beta} \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \right] \quad (7)$$

$$- \sum_{\beta} \frac{1}{2M_{\beta}} \left[\Psi_n(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \Delta_{\beta} \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \right], \quad (8)$$

přičemž jsme využili rovnici (4).

- Energie $E'_e(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ je adiabatickým příspěvkem elektronového systému k celkové energii (viz *adiabatický teorém*).
- Pokud ukážeme, že neadiabatické členy (7) a (8) můžeme zanedbat, z rovnice (6) získáme Schrödingerovu rovnici pro Ψ_n .

Bornova-Oppenheimerova aproximace

- Rovnice (6) je vlastně $\hat{H}'|\tilde{\Psi}\rangle$; na členy (7) a (8) lze nahlížet jako na působení jistých operátorů (např. \hat{h}_1 a \hat{h}_2) na $\tilde{\Psi}$. Tyto operátory (působící na jaderné stupně volnosti) budeme považovat za poruchy hamiltoniánu (který bychom chtěli mít pro náš systém).
- V prvním řádu teorie poruch bude příspěvek $\langle\tilde{\Psi}|\hat{h}_1|\tilde{\Psi}\rangle$ k celkové energii (až na znaménko)

$$\int \prod_j d\mathbf{r}_j \int \prod_{\beta} d\mathbf{R}_{\beta} \Psi_e^*(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_{\alpha}\}) \Psi_n^*(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) \times \sum_{\gamma} \frac{1}{M_{\gamma}} \left[\nabla_{\gamma} \Psi_n(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) \cdot \nabla_{\gamma} \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_{\alpha}\}) \right]. \quad (9)$$

- Tento příspěvek můžeme dále přepsat jako

$$\sum_{\gamma} \frac{1}{M_{\gamma}} \int \prod_{\beta} d\mathbf{R}_{\beta} \Psi_n^*(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) \nabla_{\gamma} \Psi_n(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) \cdot \left[\int \prod_j d\mathbf{r}_j \Psi_e^*(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_{\alpha}\}) \nabla_{\gamma} \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_{\alpha}\}) \right]. \quad (10)$$

Bornova-Oppenheimerova aproximace

- Dále použijeme toho, že $\psi^* \nabla \psi = \frac{1}{2} \nabla (\psi^* \psi)$ pro každou reálnou funkci ψ .
- Jelikož je hamiltonián \hat{H}'_e reálný, můžeme jeho vlastní funkce $\Psi_e^*(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\})$ zvolit také reálné.
- Výraz z [...] ve vztahu (10) bude potom $\frac{1}{2} \nabla_\gamma 1 = \mathbf{0}$, neboť předpokládáme, že vlnová funkce Ψ_e je normalizovaná na 1.
- V prvním řádu poruchové teorie tedy příspěvek (10) vymizí.
- Proto je možné člen (7) ve vztahu (6) obvykle zanedbat.
- V druhém řádu teorie poruch bychom dostali interakci elektronů s kmity mříže (fonony).
- Člen (8) je možné analyzovat obdobně (v prvním řádu poruchové teorie). Nevymizí zcela, ale je úměrný $\frac{1}{M}$, kde M je střední hmotnost jader (v jednotkách m_e).
- M je obvykle velké (typicky $10^4 - 10^5 m_e$), takže člen (8) zanedbáme rovněž.

- Ze vztahu (6) pak můžeme odvodit Schrödingerovu rovnici pro jádra:

$$\left[-\sum_{\beta} \frac{1}{2M_{\beta}} \Delta_{\beta} + E'_e(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) + \frac{1}{2} \sum_{\beta} \sum_{\gamma \neq \beta} \frac{Z_{\beta} Z_{\gamma}}{|\mathbf{R}_{\beta} - \mathbf{R}_{\gamma}|} \right] \Psi_n(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}) = E \Psi_n(\{\mathbf{R}_{\alpha}\}), \quad (11)$$

přičemž \mathbf{R}_{α} již nejsou parametry, ale všude proměnné.

- Rovnice pro elektrony (4) a pro jádra (11) tvoří základ Bornovy-Oppenheimerovy aproximace.
- Naše 'odvození' bylo spíše intuitivní než matematicky exaktní, přesto je tato aproximace základnou pro většinu výpočtů ve fyzice PL.
- Problémy: např. změna nábojového stavu atomu (iontu), radioaktivní rozpad jader, tunelování atomů.
- *Ab initio* molekulární dynamika umožňuje v určitém smyslu zkoumat zároveň (v jednom výpočtu) dynamiku jader a elektronové stupně volnosti.

- 1 Úvod
- 2 Oddělení pohybu jader a elektronů
- 3 Hartreeho-Fockova teorie**
- 4 Teorie funkcionálu hustoty (DFT)

Jednoelektronová aproximace

- Po té, co jsme oddělili pohyb jader a elektronů, což je podstatné zjednodušení, se budeme zabývat elektronovým subsystémem.
- Počet elektronů v PL (1 cm^{-3}) je stále obrovský, takže další krok k 'řešení' našeho problému je jednoelektronová aproximace.
- To znamená, že elektrony se pohybují v poli jader a v efektivním poli vytvořeném ostatními elektrony.
- Formálně tedy můžeme psát pro jednoelektronový hamiltonián

$$\hat{H}_e^{(1)} = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|}, \quad (12)$$

kde $\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$ je efektivní interakce mezi elektrony.

- V principu existuje mnoho způsobů, jak získat tuto efektivní interakci.
- Asi nejjednodušší je tzv. Hartreeho aproximace, kdy neuvažujeme vzájemnou nerozlišitelnost elektronů.
- Tento přístup nevede k realistickým výsledkům a nebudeme ho dále uvažovat.

Hartreeho-Fockova aproximace

- Mnohem úspěšnější jsou postupy, kdy je nerozlišitelnost elektronů vzata v úvahu.
- Zřejmě historicky prvním 'realistickým' postupem je *Hartreeho-Fockova aproximace* či metoda.
- Tato metoda se stále používá v kvantové chemii nikoli však příliš pro PL.
- Výchozím bodem odvození je Slaterův determinant vytvořený z ortogonálních orbitálních elektronových funkcí zahrnujících spin: $\psi_i(\mathbf{r}, \xi)$, \mathbf{r} je prostorová souřadnice a ξ spinová 'souřadnice' ($\xi = \pm \frac{1}{2}$).
- Jako výchozí mnohočástečnou funkci budeme tedy mít

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \xi_1, \mathbf{r}_2, \xi_2, \dots, \mathbf{r}_N, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1, \xi_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2, \xi_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N, \xi_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1, \xi_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2, \xi_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_N, \xi_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1, \xi_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2, \xi_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N, \xi_N) \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Hartreeho-Fockova aproximace

- Tato funkce je normována na 1 za předpokladu, že ψ_i jsou normované na 1.
- Využijeme variačního principu, tj. že pokud Ψ je základním stavem systému, potom (funkcionál) energie

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \sum_i \hat{H}_{e,i}^{(1)} | \Psi \rangle \quad (14)$$

nabývá svého minima právě pro Ψ .

- Tímto způsobem získáme výraz pro $\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$.
- Odvození je poměrně komplikované a využívá metodu Lagrangeových multiplikátorů.
- Uvedeme proto pouze výsledek:

$$\hat{V}_{ee}^{(\text{HF})}(\mathbf{r}) = \sum_{\xi,j} \int d\mathbf{r}' \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}', \xi) \psi_j(\mathbf{r}', \xi)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \sum_{\xi,j,k \leq j} \int d\mathbf{r}' \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}', \xi) \psi_k(\mathbf{r}', \xi)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (15)$$

Hartreeho-Fockova aproximace

- První člen v $\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$ se nazývá *coulombický* a je to elektrostatická energie elektronu v poli vytvořeném všemi elektrony (včetně sebe sama).
- Druhý člen v $\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$ je tzv. *výměnný*, který nemá klasický analog a je důsledkem nerozlišitelnosti částic (Pauliho principu).
- Oba členy obsahují *self-interakci*, tj. interakci elektronu se sebou samým, ale ve výsledku se vyruší, neboť příspěvky mají opačná znaménka.
- Funkce ψ_i hledáme jako řešení Hartreeho-Fockových rovnic

$$\hat{H}_e^{(1)}\psi_i(\mathbf{r}, \xi) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}, \xi), \quad (16)$$

přičemž Lagrangeovy multiplikátory ϵ_i nemají v principu význam jednoelektronových energií, ale obvykle se tak používají.

- Celková energie ze vztahu (14) potom bude

$$E = \sum_i H_{ii} + \sum_{i,j \leq i} (J_{ij} - K_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_i (\epsilon_i + H_{ii}), \quad (17)$$

kde J_{ij} a K_{ij} jsou tzv. coulombické a výměnné integrály.

- A pro H_{ii} platí

$$H_{ii} = \sum_{\xi} \langle \psi_i, \xi | -\frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{r}} - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} | \psi_i, \xi \rangle. \quad (18)$$

- J_{ij} a K_{ij} jsou definovány vztahy

$$J_{ij} = \sum_{\xi} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}_1, \xi) \psi_j^*(\mathbf{r}_2, \xi) \psi_i(\mathbf{r}_1, \xi) \psi_j(\mathbf{r}_2, \xi)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (19)$$

a

$$K_{ij} = \sum_{\xi} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}_1, \xi) \psi_j^*(\mathbf{r}_2, \xi) \psi_i(\mathbf{r}_2, \xi) \psi_j(\mathbf{r}_1, \xi)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (20)$$

- J_{ij} je interakční energie elektronových hustot odpovídajících stavům ψ_i a ψ_j .
- K_{ij} nemá klasický analog a je důsledkem antisymetrie vlnové funkce Ψ .
- Self-interakce se vyloučí.

• Poznámky:

- 'Spinové orbitály' $\psi_i(\mathbf{r}, \xi)$ pro $\xi = \pm \frac{1}{2}$ jsou jiným vyjádřením obvyklého zápisu $\psi_i(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ nebo $\psi_i(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$.
- HF potenciál a rovnice explicitně nezávisí na spinu (i když ho rovnice (16) formálně obsahují).
- Obvykle je HF aproximace aplikována v modelu 'uzavřených slupek' (*closed shell*): každý orbital obsazují dva elektrony, jeden s $\xi = +\frac{1}{2}$ (spin \uparrow) a jeden s $\xi = -\frac{1}{2}$ (spin \downarrow).
- Existují i formulace HF metody pro 'neuzavřené slupky' a spinově polarizované případy.
- $\epsilon_i = H_{ii} + \sum_j (J_{ij} - K_{ij})$ nemají význam jednočásticových energií.
- Celková energie závisí na \mathbf{R}_α , tj. $E(\{\mathbf{R}_\alpha\})$.
Pokud bychom chtěli řešit pohyb jader, musíme k $E(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ ještě přidat člen $\frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}$.
- HF přístup má tedy některé nedostatky, které je možné částečně 'překonat' pomocí teorie funkcionálu hustoty.

- 1 Úvod
- 2 Oddělení pohybu jader a elektronů
- 3 Hartreeho-Fockova teorie
- 4 Teorie funkcionálu hustoty (DFT)

Teorémy Hohenberga a Kohna

- Základ DFT tvoří dva teorémy, které formulovali Hohenberg a Kohn v roce 1964 (*Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)).
- W. Kohn dostal za DFT v roce 1998 Nobelovu cenu za chemii (spolu s J. Poplem).
- V dalším budeme uvažovat systém N elektronů a odpovídajících jader.
 - 'Vnější' potenciál, ve kterém se pohybují elektrony, označíme $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$ (závisí i na jaderných polohách).
 - Náš hamiltonián budeme uvažovat ve tvaru (5) (a nebo obecnější).
 - Základní nedegenerovaný stav elektronového subsystému je $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \{\mathbf{R}_\alpha\})$.
 - Budeme uvažovat nerelativistické přiblížení.
- Teorém I: Mezi potenciálem $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$, vlnovou funkcí základního stavu $\Psi_0(\{\mathbf{r}_i\})$ a elektronovou hustotou $n(\mathbf{r})$ existuje jednoznačná korespondence (až na aditivní konstantu pro potenciál a konstantní fázový faktor pro vlnovou funkci):

$$\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \longleftrightarrow \Psi_0(\{\mathbf{r}_i\}) \longleftrightarrow n(\mathbf{r}). \quad (21)$$

- Z leva do prava je relace (21) triviální, neboť potenciál (s libovolným konstantním posuvem) určuje jednoznačně vlnovou funkci (až na fázový faktor) a ta určuje jednoznačně elektronovou hustotu podle vztahu

$$n(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}_3 \dots \int d\mathbf{r}_N |\Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2. \quad (22)$$

- Při důkazu relace (21) z leva do prava použijeme *reductio ad absurdum*.
- Nejprve předpokládejme, že dva různé potenciály $\hat{V}_{ext}^{(1)}$ a $\hat{V}_{ext}^{(2)}$ vedou na jednu vlnovou funkci Ψ_0 .
- Potom ze Schrödingerovy rovnice dostáváme

$$\left[\hat{H}_0 + \sum_j \hat{V}_{ext}^{(1,2)}(\mathbf{r}_j) \right] \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_{1,2} \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (23)$$

kde $\hat{H}_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$.

Teorémy Hohenberga a Kohna

- Když rovnice pro potenciály $\hat{V}_{ext}^{(1)}$ a $\hat{V}_{ext}^{(2)}$ od sebe odečteme a pokaždé násobíme $\Psi_0(\{\mathbf{r}_i\})$ v bodech, kde není nulová, dostaneme

$$\sum_j [\hat{V}_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}_j) - \hat{V}_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}_j)] = E_1 - E_2. \quad (24)$$

- Když nyní zafixujeme $\mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$, je evidentní, že $\hat{V}_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}_1) - \hat{V}_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}_1)$ musí být konstantní a tím se dostáváme do sporu s předpokladem, že dva různé potenciály (nehledě na aditivní konstantu) vedou na stejnou vlnovou funkci.
- Nyní se zaměříme na relaci $n \rightarrow \hat{V}_{ext}$.
- Předpokládejme obdobně, že existují dva různé potenciály $\hat{V}_{ext}^{(1)}$ a $\hat{V}_{ext}^{(2)}$ (lišící se více než o konstantu), které vedou na stejnou elektronovou hustotu n .
- Dva různé potenciály vedou na různé (normalizované) vlnové funkce, které označíme Ψ_{01} a Ψ_{02} .

- Z variačního principu pak dostaneme

$$\begin{aligned} E_1 < \langle \Psi_{02} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_{02} \rangle &= \langle \Psi_{02} | \hat{H}_0 | \Psi_{02} \rangle + \int d\mathbf{r} \hat{V}_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \\ &= E_2 + \int d\mathbf{r} [\hat{V}_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

a zaměníme-li indexy 1 a 2 dostaneme analogicky

$$E_2 < E_1 + \int d\mathbf{r} [\hat{V}_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}).$$

- Sečtením obou rovnic se pak dostáváme ke sporu

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2. \quad (25)$$

- Elektronová hustota základního stavu jednoznačně určuje potenciál (a tedy i vlnovou funkci).
- HK teorém I můžeme tímto považovat za dokázaný.

Teorémy Hohenberga a Kohna

- Z předchozího vidíme, že (vnější) potenciální energie V je funkcí elektronové hustoty:

$$V[n] = \int d\mathbf{r} \hat{V}_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}). \quad (26)$$

- Obecně funkcionál je v matematice zobrazení (předpis), které funkcím přiřazuje číslo.
- Celkový počet elektronů je také funkcí elektronové hustoty, neboť

$$N[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) = N. \quad (27)$$

- Z prvního HK teorému víme, že n určuje základní stav Ψ_0 při zadaném \hat{V}_{ext} . Z variačního principu tedy můžeme odvodit, že energie základního stavu je také funkcí hustoty

$$E = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \equiv E[n], \quad (28)$$

i když přesný tvar takového funkcionálu (předpis) není vůbec zřejmý.

- Celkovou energii elektronového subsystému si můžeme napsat jako součet tří členů (viz hamiltonián (5))

$$E = T + U + V, \quad (29)$$

kde T a U jsou kinetická a (vnitřní) interakční energie.

- Jelikož E a V jsou funkcionaly elektronové hustoty, T a U jsou rovněž funkcionaly hustoty.
- Můžeme tedy psát, že

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n] = F[n] + V[n], \quad (30)$$

kde jsme si označili $F = T + U$.

- Pro $\hat{V}_{ext} = 0$ bychom dostali, že $E[n] = F[n]$, a z toho můžeme usuzovat, že $F[n]$ je 'univerzální' funkcional, který nezávisí na \hat{V}_{ext} a N .

Teorémy Hohenberga a Kohna

- Teorém II: Funkcionál celkové energie $E[n] = F[n] + V[n]$ nabývá svého minima pro hustotu n , která odpovídá základnímu stavu Ψ_0 elektronového subsystému pro zadaný potenciál \hat{V}_{ext} .
- Důkaz 'sporem' opět využívá variačního principu.
- Vezměme testovací hustotu n' , přičemž podle teorému I víme, že n' určuje jednoznačně potenciál \hat{V}'_{ext} a jemu odpovídající základní stav Ψ'_0 .
- Podle variačního principu pak máme

$$\begin{aligned} \langle \Psi'_0 | \hat{H}_0 + \sum_j \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}_j) | \Psi'_0 \rangle &> \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 + \sum_j \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}_j) | \Psi_0 \rangle = \\ &= F[n] + V[n] = E[n], \end{aligned} \quad (31)$$

neboli jakákoli hustota, která neodpovídá základnímu stavu Ψ_0 , nemůže minimalizovat funkcionál $E[n]$.

- Teď už tedy zbývají pouze 'drobnosti', a sice nalézt předpis pro funkcionál $F[n]$ a nějaký postup, jak získat elektronovou hustotu pro zadaný potenciál \hat{V}_{ext} .

- Kohnovy-Shamovy rovnice řeší problém, jak získat hustotu pro zadaný potenciál.
- Základní práce (W. Kohn, L.J. Sham: *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)) byla publikována před téměř 60 lety.
- Funkcionál $E[n]$ si dále přepíšeme do tvaru

$$E[n] = \int d\mathbf{r} \hat{V}_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[n], \quad (32)$$

kde druhý člen na pravé straně, $U_H[n]$, je elektrostatická interakční energie elektronového subsystému a $G[n]$ si zapíšeme jako

$$G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n], \quad (33)$$

přičemž $T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \Phi_0 | \Delta_i | \Phi_0 \rangle$ je kinetická energie neinteragujících elektronů se stejnou hustotou n (základním stavem Φ_0 a potenciálem \hat{V}_s) a $E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + U[n] - U_H[n]$.

- Index 's' v předchozím znamená 'single-particle', tj. bez interakce.

- $E_{xc}[n]$ se nazývá *výměnný-korelační* funkcionál.
- Podobným postupem jako v případě Hartreeho-Fockovy aproximace můžeme odvodit jednočásticové 'Schrödingerovy' rovnice

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} + \phi(\mathbf{r}) + V_{xc}[n(\mathbf{r})] \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (34)$$

kde elektrostatický (coulombický) potenciál výpočteme z elektronové hustoty a \hat{V}_{ext}

$$\phi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \quad (35)$$

a tzv. výměnný-korelační potenciál V_{xc} získáme jako funkcionální derivaci $E_{xc}[n]$

$$V_{xc}(n(\mathbf{r})) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (36)$$

- Rovnice (34) se nazývají *Kohnovy-Shamovy (KS) rovnice*.
- Elektronovou hustotu pak získáme z Kohnových-Shamových orbitalů $n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$.

- Celkovou energii systému můžeme zapsat následovně

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n] - \int d\mathbf{r} V_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}). \quad (37)$$

- Pokud bychom ještě zapsali $E_{xc}[n]$ pomocí výměnné-korelační energie ϵ_{xc} na jeden elektron, tj. $E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})$, předchozí vztah se změní na

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} [\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) - V_{xc}(n(\mathbf{r}))]n(\mathbf{r}). \quad (38)$$

- Nejznámějšími aproximacemi pro E_{xc} jsou aproximace lokální hustoty (LDA=*local density approximation*) a zobecněná gradientní aproximace (GGA=*generalized gradient approximation*).

- Poznámky:

- Funkcionální derivace $\delta A[n]/\delta n$ pro funkcionál $A[n]$ je definována jako

$$\frac{\delta A[n]}{\delta n} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{A[n + \varepsilon f] - A[n]}{\varepsilon}$$

pro libovolnou 'zkušební' funkci f .

- Řešení KS rovnic se hledá tzv. 'self-konzistentní' metodou: startovní hustota (obvykle superpozice atomových hustot) \rightarrow vygenerování potenciálu \rightarrow řešení KS rovnic pro tento potenciál \rightarrow určení nové hustoty, 'mixování' staré a nové hustoty, atd. ... dokud se výsledná hustota liší od předchozí iterace.
- Kohnovy-Shamovy rovnice znamenaly – ve spojení s vhodnými funkcionály E_{xc} – významný pokrok v praktických výpočtech pro PL.
- V důsledku rozvoje numerických metod a výpočetní techniky bylo možné ca od poloviny 80. let (XX. století) počítat různé vlastnosti PL (určené elektronovou strukturou) s rozumnou přesností.
- Takovýmto výpočtům se obvykle říká 'výpočty z prvních principů' (*ab initio, first-principles calculations*).
- V nynější době již existuje mnoho relativně přesných funkcionálů E_{xc} , ale situace začíná být nepřehledná.