

Комп'ютерне моделювання електронних властивостей матеріалів



Лекція 3 Метод Томаса-Фермі та теореми Хоенберга-Кона

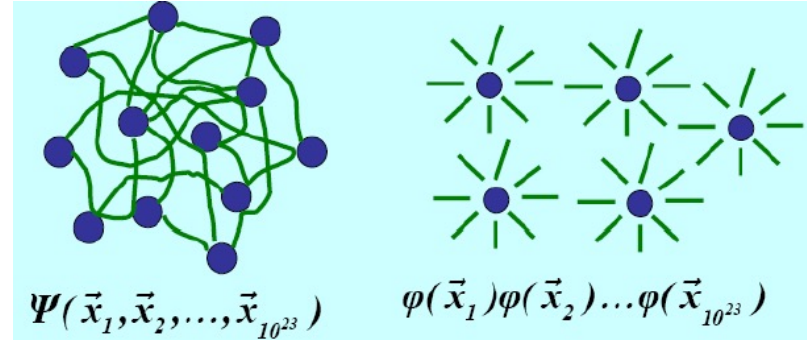
Олег Фея, к.ф-м.н

Спрощення багаточастинкової задачі: метод Гартрі

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E_i \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) .$$

$$\Psi^H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \psi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2) \dots \psi_{\alpha_n}(\mathbf{r}_n)$$

$$\langle \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) | \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) \rangle = \int d\mathbf{r}_i \psi_{\alpha_i}^*(\mathbf{r}_i) \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) = 1 .$$



$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \sum_j' \int d\mathbf{r} \frac{n_{\alpha_j}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} \right] \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + V_H(\mathbf{r}_i) \right] \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_{\alpha_i} \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)$$

Рівняння Гартрі як спроба звести багаточастинкову задачу до ітераційної одночастинкової

Метод Томаса-Фермі

Мета – наближено розв'язати задачу для атома чи йона з N електронами

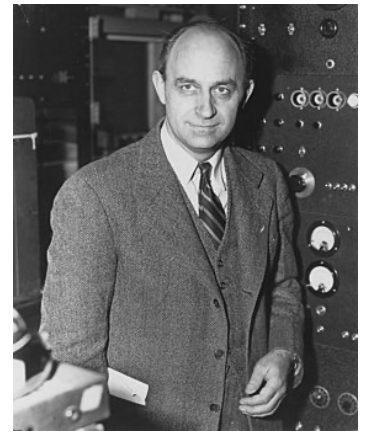
Поведінку електронів наближають електронним газом

Газ знаходиться в полі потенціалу $V(r)$, що асимптотично наближається до нуля при r , що прямує до безкінечності

Кількість електронів N в зоні, обмеженій деякою відстанню r , вважається сталою

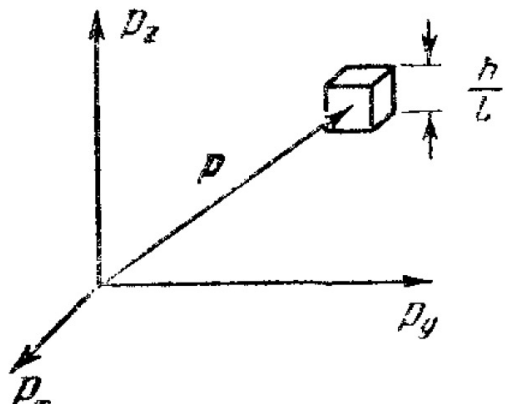


Люелін Томас
1903-1992



Енріко Фермі
1901-1954

Метод Томаса-Фермі: однорідний електронний газ

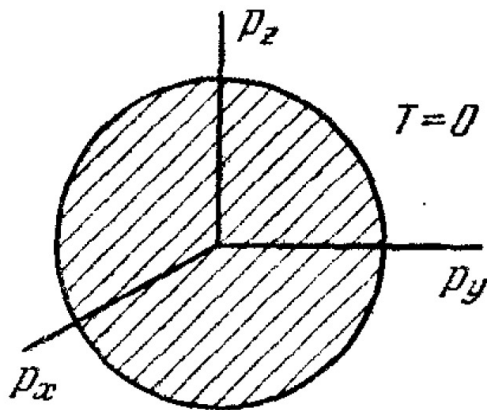


Всі електронні стани до певного моменту p_F – зайняті (статистика Фермі-Дірака)

Кожен стан об'ємом $(h/L)^3$ займають 2 електрони

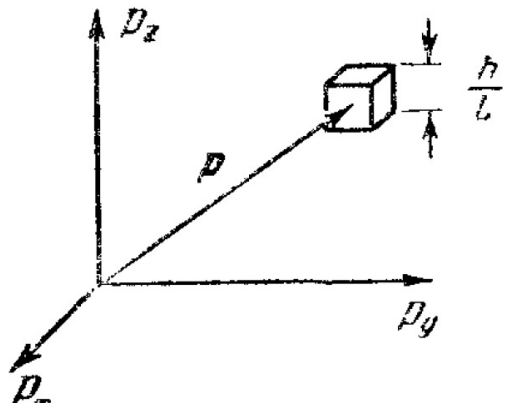
$$\Delta p_x = \frac{h}{L} - \text{невизначеність імпульсу}$$

$$\frac{h^3}{L^3} \approx \frac{h^3}{V} \quad \frac{4}{3} \pi p_F^3$$



$$2 \frac{\frac{4}{3} \pi p_F^3}{h^3/V} = N - \text{кількість електронів}$$

Метод Томаса-Фермі: однорідний електронний газ

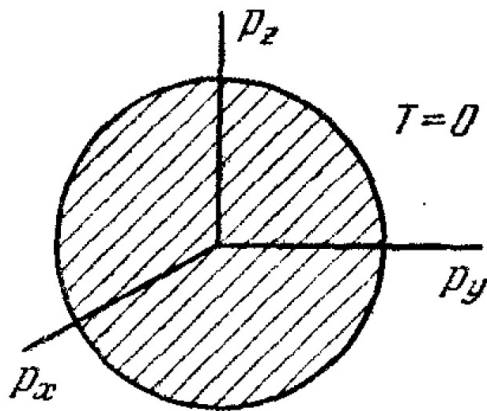


$$2 \frac{\frac{4}{3} \pi p_F^3}{h^3/V} = N \quad \text{- кількість електронів}$$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3h^3} p_F^3 \quad \text{- електронна густина}$$

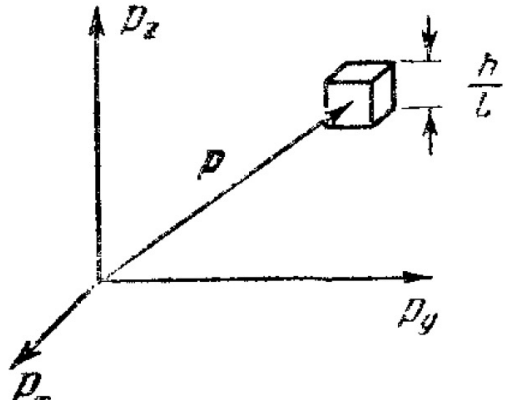


$$p_F = \left(\frac{3h^3}{8\pi} n \right)^{1/3} \longrightarrow E_{\max.} = \frac{p_F^2(\mathbf{r})}{2m} + V(\mathbf{r})$$



$$E_{\max} = \frac{1}{2m} \left(\frac{3h^3}{8\pi} \right) n(\mathbf{r})^{2/3} + V(\mathbf{r})$$

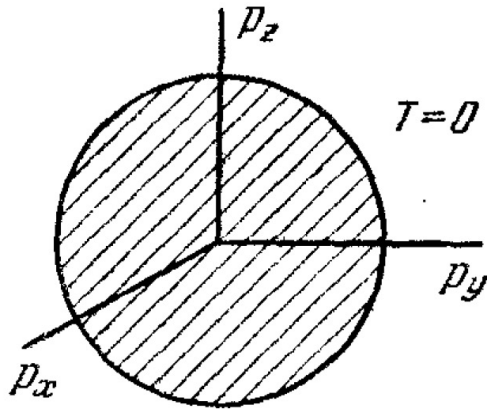
Метод Томаса-Фермі: однорідний електронний газ



$$E_{\max} = \frac{1}{2m} \left(\frac{3h^3}{8\pi} \right) n(\mathbf{r})^{2/3} + V(\mathbf{r}) \quad p_F = \left(\frac{3h^3}{8\pi} n \right)^{1/3}$$

густина кінетичної енергії

$$T = \int t(\mathbf{r}) \mathbf{dr} \quad \text{- кінетична енергія електронів}$$



$$\begin{aligned} t &= \frac{T}{V} = \frac{1}{V} \int \frac{p^2}{2m} dN = \frac{1}{V} \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} \cdot \frac{4\pi p^2 \cdot V \cdot 2}{h^3} dp \\ &= \frac{8\pi}{2mh^3} \int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{8\pi}{2mh^3} \cdot \frac{p_F^5}{5} \end{aligned}$$

Метод Томаса-Фермі

$$T[n] \approx T^{LDA}[n] \approx T_s^{LDA}[n] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(\mathbf{r})^{5/3}$$

Функціонал кінетичної енергії електронів, що рухаються в зовнішньому полі
LDA – Local density approximation, наближення локальної густини

$$U[n] \approx U_H[n] = \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

Функціонал енергії взаємодії електронів, наближено – енергія Гартрі

$$E_v[n] = T[n] + U[n] + V[n] = T[n] + U[n] + \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})$$

Повна енергія системи

Метод Томаса-Фермі

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n] \approx E_{TF}[n] = T_S^{LDA}[n] + U_H[n] + V[n]$$

$$E_{TF}[n] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(\mathbf{r})^{5/3} + \frac{q^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})$$

Порівняння методів

TABLE I. Atomic energies using various Thomas–Fermi-type models, compared with literature and Hartree–Fock results. The literature results for Ne are taken from TF (exact formula), TFD, TFDW [Tomishima and Yonei (Ref. 5)], TFD λ W [Yang (Ref. 8)], and the HF values from Clementi and Roetti (Ref. 29).

	TF	TFD	TFD $\frac{1}{9}$ W	TFD $\frac{1}{5}$ W	TFDW	HF
H	-0.7491	-1.0224	-0.6664	-0.5666	-0.2618	-0.5000
He	-3.8234	-4.6093	-3.2228	-2.8184	-1.4775	-2.8617
Li	-9.8414	-11.3465	-8.2515	-7.3227	-4.1054	-7.4327
Be	-19.2464	-21.6413	-16.1631	-14.4841	-8.4922	-14.5730
B	-32.3865	-35.8191	-27.2876	-24.6284	-14.9258	-24.5291
C	-49.5281	-54.1558	-41.9052	-38.0332	-23.6568	-37.6886
N	-70.9520	-76.8929	-60.2622	-54.9428	-34.9084	-54.4009
O	-96.8564	-104.2472	-82.5798	-75.5765	-48.8831	-74.8094
F	-127.4524	-136.4158	-109.0592	-100.1345	-65.7674	-99.4094
Ne	-162.9263	-173.5801	-139.8865	-128.8014	-85.7343	-128.5471
Ne (lit)	-165.61	-176.3	-139.91	-128.83	-86.43	

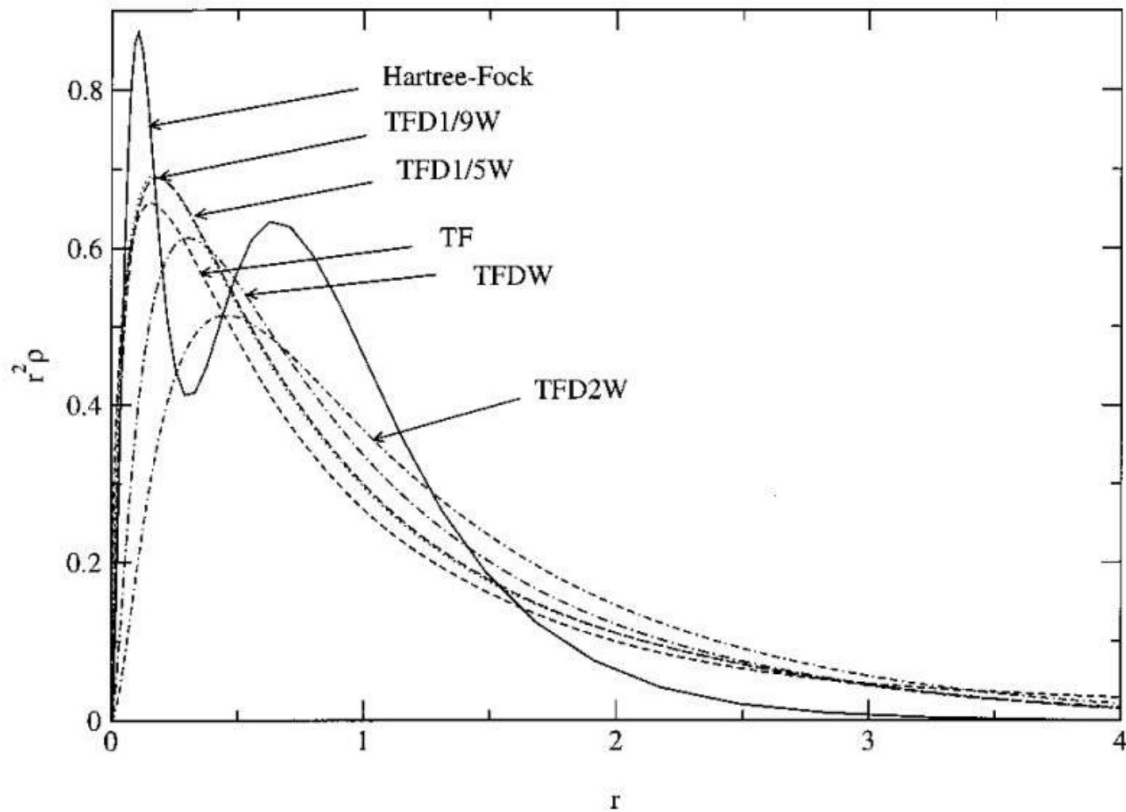


FIG. 4. Radial density $r^2\rho$ with various Thomas–Fermi-type models.

Теорема Хоенберга-Кона

- 1) *Електронна густина основного стану однозначно відповідає багатоелектронній хвильовій функції основного стану*
- 2) *Повна енергія основного стану багатоелектронної системи може бути розрахована як функціонал електронної густини*



П'єр Хоенберг
1934-2017



Вальтер Кон
1923-2016



Хімія, 1998

Теорема Хюенберга-Кона

- 1) *Електронна густина основного стану однозначно відповідає багатоелектронній хвильовій функції основного стану*

Нехай $v_{ext}(r)$ – зовнішній потенціал для деякої системи, для якої визначені:

$n(r)$ – електронна густина основного стану

N – кількість електронів

ψ – хвильова функція основного стану

E – енергія основного стану

H – гамільтоніан

Розглянемо другу систему з потенціалом $v'_{ext}(r) \neq v_{ext}(r) + C$ і відповідними параметрами

Теорема Хоенберга-Кона

- 1) Електронна густина основного стану однозначно відповідає багатоелектронній хвильовій функції основного стану

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \int [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})] n'(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$H = \hat{T}_{\mathbf{r}} + V_{\mathbf{r}} + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad = \quad E' + \int [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})] n'(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$H' = \hat{T}_{\mathbf{r}} + V_{\mathbf{r}} + \int v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad E < E' + \int [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})] n'(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$E' < E + \int [v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v_{\text{ext}}(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$E + E' < E + E' + \int [v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})] [n'(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$$

Теорема Хоенберга-Кона

2) *Повна енергія основного стану багатоелектронної системи може бути розрахована як функціонал електронної густини*

$$E_0[n] = \min_{\Psi \rightarrow \tilde{n}} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow \tilde{n}}, \min_{\tilde{n} \in N} E[n]$$

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n] = T_s[\{\varphi_i(n)\}] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n]$$

$E_{xc}[n]$ - функціонал обмінно-кореляційної енергії

Його точний вигляд невідомий!

Обмін та кореляція

кінетична енергія однієї частинки

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n]$$

«кореляційний» член

електростатична взаємодія зарядів
з електронною густиною

$$U[n] = U_H[n] + U_x[n]$$

«обмінний» член

Теорема Хоенберга-Кона

