Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Л. П. Гинзбург, Обменно-корреляционный потенциал в методе функционала плотности, *ТМФ*, 2006, том 146, номер 2, 329–339

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf2038>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.85.73.92

26 апреля 2023 г., 18:36:51

© 2006 г.

Л. П. Гинзбург*

ОБМЕННО-КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ В МЕТОДЕ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Анализируется уравнение для высшего заполненного состояния в системе невзаимодействующих электронов в методе функционала плотности. Более строго, чем в известных на сегодняшний день работах, показано, что собственное значение уравнения определяет энергию ионизации. При этом существенно уточняется выражение для обменно-корреляционного потенциала.

Ключевые слова: многоэлектронная система, функционал плотности, обменно-корреляционный потенциал, верхнее заполненное состояние, одноэлектронное уравнение Шредингера.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время при изучении N -электронных систем ($N \geq 2$) все большую популярность приобретает (сформулированный еще в 1964 г.) метод функционала плотности (см. работу [1] и ссылки в ней). По всей видимости, привлекательность метода состоит в том, что систему оказывается возможным описать в терминах вообразимой системы невзаимодействующих электронов, подчиненных уравнениям

$$H(DF)\varphi_i(\mathbf{x}) = e_i\varphi_i(\mathbf{x}), \quad (1)$$

где $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$, σ – спин электрона и

$$H(DF) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2)$$

В соотношении (2) (где, как и везде в дальнейшем, использованы атомные единицы: $\hbar = m = e_0^2/(4\pi\epsilon_0) = 1$) $v(\mathbf{r})$ – заданный внешний потенциал, $\rho(\mathbf{r})$ – электронная плотность, связанная с диагональным элементом матрицы плотности соотношением

$$\rho(\mathbf{r}) = N\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = N \sum_{\sigma} \gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}), \quad (3)$$

*Московский технический университет связи и информатики, Москва, Россия. E-mail: italtrade@mtu-net.ru

и v_{xc} – так называемый обменно-корреляционный потенциал, представляющий собой вариационную производную

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (4)$$

где $E_{xc}[\rho]$ – функционал от $\rho(\mathbf{r})$, который должен учитывать все обменно-корреляционные вклады в энергию и который в каждом конкретном случае подлежит определению. Очевидно, успех метода зависит от степени точности определения $E_{xc}[\rho]$ и соответственно $v_{xc}(\mathbf{r})$.

В общем случае приписывать какой-либо смысл собственным состояниям уравнения (1) затруднительно [1]. Важно, однако, то, что они приводят к правильному выражению для $\rho(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}). \quad (5)$$

Последнее обстоятельство заставляет более внимательно посмотреть на то уравнение из набора (1), которое относится к самому высокому заполненному состоянию:

$$H(DF)\varphi_N = e_N \varphi_N. \quad (6)$$

Совершенно очевидно, что при больших r , когда электрон удален от остальной $(N-1)$ -электронной системы (которую мы будем называть остатком), с экспоненциальной точностью должно выполняться соотношение [2]

$$\sum_i \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}) = \varphi_N^*(\mathbf{x}) \varphi_N(\mathbf{x}). \quad (7)$$

Так как согласно выражению (5) в этом случае функция $\varphi_N(\mathbf{x})$ должна определять реальное распределение электронной плотности, то возникает сильное подозрение, что величина e_N в уравнении (6) должна определять энергию ионизации:

$$e_N = E_N - E_{N-1}^0 = -I_0. \quad (8)$$

В соотношении (8) E_N – энергия основного состояния системы, а E_{N-1}^0 – энергия основного состояния остатка. Обосновать соотношение (8) возможно на пути независимого вывода уравнения Шредингера для $\varphi_N(\mathbf{x})$ и сравнения его с (6), (2). При этом (что не менее важно) должно получиться явное выражение для $v_{xc}(\mathbf{r})$. Наиболее последовательно сформулированная задача решалась в работе [2]. На базе (записанного в представлении вторичного квантования) уравнения для основного состояния системы

$$H(N)\Psi(N) = E_N \Psi(N) \quad (9)$$

и разложения

$$\Psi(N) = \sum_s f_s(\mathbf{x}) |N-1, s\rangle, \quad (10)$$

где $|N-1, s\rangle$ – волновая функция s -состояния остатка, в работе [2] в основу анализа положено уравнение

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \left\langle N-1, s \left| \sum_{j \geq 2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \right| N-1, s \right\rangle \right) f_s(\mathbf{x}) + \sum_{s' \neq s} \left\langle N-1, s \left| \sum_{j \geq 2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \right| N-1, s' \right\rangle f_{s'}(\mathbf{x}) = \varepsilon_s f_s(\mathbf{x}), \quad (11)$$

$$\varepsilon_s = E_N - E(N-1, s), \quad (12)$$

$E(N-1, s)$ – энергия s -состояния остатка. Из краткого изложения основных положений работы [2] (см. раздел 2) видно, что соотношение (8), а также выражения

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \left\langle N-1, 0 \left| \sum_{j \geq 2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \right| N-1, 0 \right\rangle - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{1}{r^4} \sum_{s > 0} \frac{|D_{s0}|^2}{\omega_s}, \quad (13)$$

где $s = 0$ соответствует основному состоянию, и

$$D_{ss'} = \left\langle N-1, s \left| \sum_{j \geq 2} r_j \cos \theta_j \right| N-1, s' \right\rangle, \quad (14)$$

$$\omega_s = E(N-1, s) - E_{N-1}^0 \quad (15)$$

получены в работе [2] путем использования ограничений более жестких, чем (7), а именно разложения (17) (см. ниже), а также отбрасывания в гамильтониане величин порядка $O(1/r^n)$, где $n > 4$. По этой причине в разделе 3 настоящей работы предлагается альтернативное обоснование соотношения (8) путем вывода уравнения Шредингера для функции

$$\phi(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{N} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/2}. \quad (16)$$

При этом никакие другие ограничения, кроме (7), не используются. Раздел 4 посвящен сравнению полученного таким путем выражения для $v_{xc}(\mathbf{r})$ и формулы (13). Обнаруживаются определенные расхождения, природа которых обсуждается в разделе 5.

2. ВЫВОД ФОРМУЛЫ ДЛЯ ОБМЕННО-КОРРЕЛЯЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА

В данном разделе рассматриваются основные положения работы [2]. В ней обращается внимание на то, что если в условиях $r > r_j$ воспользоваться соотношением

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{r} + \frac{r_j}{r^2} \cos \theta_j, \quad (17)$$

где θ_j – угол между векторами $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}_j$, то монополярный член вклада в сумму в левой части (11) не дает. Поэтому можно написать

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \left\langle N-1, s \left| \sum_{j \geq 2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \right| N-1, s \right\rangle - \varepsilon_s\right) f_s(\mathbf{x}) = -\frac{1}{r^2} \sum_{s' \neq s} D_{ss'} f_{s'}(\mathbf{x}). \quad (18)$$

Соответственно для основного состояния

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \left\langle N-1, 0 \left| \sum_{j \geq 2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \right| N-1, 0 \right\rangle - \varepsilon_0\right) f_0(\mathbf{x}) = -\frac{1}{r^2} \sum_{s > 0} D_{0s} f_s(\mathbf{x}). \quad (19)$$

Далее в работе [2] констатируется, что согласно выражению (19) асимптотическое (при больших r) поведение функции $f_0(\mathbf{x})$ должно определяться соотношением $e^{-(2\varepsilon_0)^{1/2}r}$. Так как в сумму в правой части выражения (18) входит слагаемое, содержащее $f_0(\mathbf{x})$, то отсюда делается вывод, что все функции $f_s(\mathbf{x})$ при $s > 0$ должны иметь такую же асимптотику, что и $f_0(\mathbf{x})$. Этому требованию можно удовлетворить, если считать, что в пределе больших r выполняется соотношение

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \varepsilon_s\right) f_s(\mathbf{x}) \sim (\varepsilon_0 - \varepsilon_s) f_s(\mathbf{x}). \quad (20)$$

Полагая, что в области рассматриваемых значений r вторым и третьим членами в левой части выражения (18) можно пренебречь по сравнению с $\varepsilon_0 - \varepsilon_s$, мы из соотношений (18), (20) получим

$$(\varepsilon_s - \varepsilon_0) f_s(\mathbf{x}) \sim \frac{1}{r^2} \sum_{s' \neq s} D_{ss'} f_{s'}(\mathbf{x}). \quad (21)$$

Отсюда видно, что каждое слагаемое в правой части при $s' > 0$ будет содержать фактор $\sim 1/r^2$. Поэтому при $s > 0$

$$f_s(\mathbf{x}) \sim -\frac{1}{r^2} \frac{D_{s0}}{\omega_s} f_0(\mathbf{x}). \quad (22)$$

Подставив соотношение (22) в выражение (19), получим уравнение

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \left\langle N-1, 0 \left| \sum_{j \geq 2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \right| N-1, 0 \right\rangle - \frac{1}{r^4} \sum_{s > 0} \frac{|D_{s0}|^2}{\omega_s}\right) f_0(\mathbf{x}) = \varepsilon_0 f_0(\mathbf{x}). \quad (23)$$

Согласно формулам (10) и (22), для зависящей от спина диагональной матрицы плотности можно написать

$$\gamma(x, x) = \sum_s f_s^*(x) f_s(x) \cong f_0^*(\mathbf{x}) f_0(\mathbf{x}) \left(1 + \frac{1}{r^4} \sum_{s > 0} \frac{|D_{s0}|^2}{\omega_s^2}\right). \quad (24)$$

Сравнивая выражение (24) с (5) и (7), можно сделать вывод, что

$$\left(\frac{1}{N}\right)^{1/2} \varphi_N(\mathbf{x}) = f_0(\mathbf{x}) \left(1 + 0\left(\frac{1}{r^4}\right)\right). \quad (25)$$

Подставив в уравнение (23) вместо функций $f_0(\mathbf{x})$ функцию $\varphi_N(\mathbf{x})$ и сравнив полученное уравнение с (6) и (2), а также с (12), приходим к соотношениям (8) и (13).

3. АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ВЫВОД УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЭНЕРГИИ ИОНИЗАЦИИ

В работах [3], [4] выведено точное одноэлектронное уравнение

$$(H_1 + E_{N-1}(\mathbf{r}))\phi(r) = E_N\phi(\mathbf{r}), \quad (26)$$

в котором $\phi(\mathbf{r})$ определяется формулой (16).

Уравнение (26) получено посредством применения к уравнению (9) факторизации

$$\Psi(N) = \phi(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{X}_{N-1}) \equiv \phi(\mathbf{r})\Phi(N-1). \quad (27)$$

В результате в уравнении (26)

$$H_1 = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{1}{2}\sum_{\sigma}\int d\mathbf{X}_{N-1}\nabla\Phi^*(N-1)\nabla\Phi(N-1) + v(\mathbf{r}) + \langle U(\mathbf{r}) \rangle, \quad (28)$$

$$\langle U(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{\sigma}\int d\mathbf{X}_{N-1}\Phi^*(N-1)\sum_{j\geq 2}\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|}\Phi(N-1), \quad (29)$$

$$E_{N-1}(r) = \sum_{\sigma}\int d\mathbf{X}_{N-1}\Phi^*(N-1)H(N-1)\Phi(N-1), \quad (30)$$

где $H(N-1)$ – гамильтониан остатка и $\mathbf{X}_{N-1} = (\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, так что

$$\int d\mathbf{X}_{N-1} = \int d\mathbf{x}_2 \dots \int d\mathbf{x}_N, \quad \int d\mathbf{x}_j = \sum_{\sigma}\int d\mathbf{r}_j. \quad (31)$$

Введем обозначение

$$\sum_{\sigma}\sum_{s>0}|\langle N-1, s|\Phi(N-1)\rangle|^2 = \theta(\mathbf{r}). \quad (32)$$

Учитывая, что [3], [4]

$$\sum_{\sigma}\langle\Phi(N-1)|\Phi(N-1)\rangle \equiv \sum_{\sigma}\int d\mathbf{X}_{N-1}\Phi^*(N-1)\Phi(N-1) = 1, \quad (33)$$

будем иметь

$$\sum_{\sigma}|\langle N-1, 0|\Phi(N-1)\rangle|^2 = 1 - \theta(\mathbf{r}). \quad (34)$$

Принимая во внимание соотношение

$$H(N-1)|N-1, s\rangle = |N-1, s\rangle E(N-1, s) \quad (35)$$

и воспользовавшись разложением

$$\Phi(N-1) = \sum_s \langle N-1, s|\Phi(N-1)\rangle |N-1, s\rangle, \quad (36)$$

из выражений (30), (34) получим

$$\begin{aligned}
 E_{N-1}(\mathbf{r}) &= \sum_{\sigma} \sum_s E(N-1, s) |\langle \Phi(N-1) | N-1, s \rangle|^2 = \\
 &= E_{N-1}^0 \sum_{\sigma} |\langle \Phi(N-1) | N-1, 0 \rangle|^2 + \\
 &\quad + \sum_{\sigma} \sum_{s>0} E(N-1, s) |\langle \Phi(N-1) | N-1, s \rangle|^2 = \\
 &= E_{N-1}^0 + (E_{N-1}^* - E_{N-1}^0) \theta(\mathbf{r}),
 \end{aligned} \tag{37}$$

где

$$E_{N-1}^* = \frac{1}{\theta(\mathbf{r})} \sum_{\sigma} \sum_{s>0} E(N-1, s) |\langle \Phi(N-1) | N-1, s \rangle|^2. \tag{38}$$

Поэтому, если принять во внимание равенство [4]

$$\langle U(\mathbf{r}) \rangle = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \tag{39}$$

где $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – функция распределения ферми-кулоновской дырки [1], [5], то, подставив выражения (37), (39) в уравнение (26), мы получим уравнение

$$\begin{aligned}
 &\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int d\mathbf{X}_{N-1} \nabla \Phi^*(N-1) \nabla \Phi(N-1) + v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \right. \\
 &\quad \left. + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + (E_{N-1}^* - E_{N-1}^0) \theta(\mathbf{r}) \right\} \phi(\mathbf{r}) = (E_N - E_{N-1}^0) \phi(\mathbf{r}).
 \end{aligned} \tag{40}$$

Согласно соотношениям (3), (5), (7), (16) в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием

$$\phi^*(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \varphi_N^*(\mathbf{x}) \varphi_N(\mathbf{x}) = \varphi_N^*(\mathbf{r}) \varphi_N(\mathbf{r}). \tag{41}$$

Поэтому, сравнивая уравнение (40) с (6) и (2), убеждаемся в справедливости соотношения

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int d\mathbf{X}_{N-1} \nabla \Phi^*(N-1) \nabla \Phi(N-1) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \theta(\mathbf{r}) (E_{N-1}^* - E_{N-1}^0). \tag{42}$$

4. СРАВНЕНИЕ ОБМЕННО-КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Как отмечалось, при выводе соотношений (40), (42) никаких дополнительных ограничений, кроме (7), не накладывалось (в отличие от работы [2]). В этом смысле соотношение (42) является более точным, чем (13). Поэтому представляется важным получить тот вид формулы (42), который она приобретает при использовании ограничений, рассматриваемых в работе [2] (основные из них – отбрасывание в гамильтониане всех величин, которые малы как $O(1/r^n)$, где $n > 4$, и использование (17) (см. раздел 2)).

Прежде всего учтем, что согласно соотношениям (3), (24)

$$\frac{1}{N}\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} f_0^*(\mathbf{x})f_0(\mathbf{x}) \left(1 + \frac{1}{r^4} \sum_{s>0} \frac{|D_{s0}|^2}{\omega_s^2}\right). \quad (43)$$

С другой стороны, на основании выражений (10), (27)

$$f_s(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{r})\langle N-1, s|\Phi(N-1)\rangle. \quad (44)$$

Поэтому из формулы (43) следует, что

$$\frac{1}{N}\rho(\mathbf{r}) = \phi^*(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) \sum_{\sigma} |\langle N-1, 0|\Phi(N-1)\rangle|^2 \left(1 + \frac{1}{r^4} \sum_{s>0} \frac{|D_{s0}|^2}{\omega_s^2}\right). \quad (45)$$

Приняв во внимание выражение (16), получим

$$\sum_{\sigma} |\langle N-1, 0|\Phi(N-1)\rangle|^2 \left(1 + \frac{1}{r^4} \sum_{s>0} \frac{|D_{s0}|^2}{\omega_s^2}\right) = 1. \quad (46)$$

Отсюда, согласно (34),

$$\theta(\mathbf{r}) = \frac{1}{r^4} \sum_{s>0} \frac{|D_{s0}|^2}{\omega_s^2} \left(1 + \frac{1}{r^4} \sum_{s>0} \frac{|D_{s0}|^2}{\omega_s^2}\right)^{-1} = \frac{1}{r^4} \sum_{s>0} \frac{|D_{s0}|^2}{\omega_s^2}, \quad (47)$$

где отброшены величины $\sim 1/r^8$. Теперь учтем, что из формул (29), (39) следует, что

$$\int d\mathbf{r}' \frac{\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{X}_{N-1} \Phi^*(N-1) \sum_{j\geq 2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \Phi(N-1) - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (48)$$

Используя соотношения (34), (36), (47), можно записать

$$\sum_{\sigma} \int d\mathbf{X}_{N-1} \Phi^*(N-1) \sum_{j\geq 2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi(N-1) = \langle N-1, 0 \left| \sum_{j\geq 2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \right| N-1, 0 \rangle - L(\mathbf{r}), \quad (49)$$

где

$$\begin{aligned} L(\mathbf{r}) = & \frac{1}{r^4} \sum_{s>0} \frac{|D_{s0}|^2}{\omega_s^2} \langle N-1, 0 \left| \sum_{j\geq 2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \right| N-1, 0 \rangle - \\ & - \sum_{\sigma} \sum_{s>0} \sum_{s'>0} \langle \Phi(N-1) \left| N-1, s \right\rangle \times \\ & \times \langle N-1, s \left| \sum_{j\geq 2} \frac{1}{\mathbf{r} - \mathbf{r}_j} \right| N-1, s' \rangle \langle N-1, s' \left| \Phi(N-1) \right\rangle. \end{aligned} \quad (50)$$

Для оценки $L(\mathbf{r})$ используем равенство (17). Приняв во внимание соотношения (32), (47), легко убедиться в том, что монополярный член не дает вклада в $L(r)$. Поэтому, согласно (14),

$$L(\mathbf{r}) = \frac{D_{00}}{r^6} \sum_{s>0} \frac{|D_{s0}|^2}{\omega_s^2} - \frac{1}{r^2} \sum_{\sigma} \sum_{s>0} \sum_{s'>0} \langle \Phi(N-1) | N-1, s \rangle D_{ss'} \langle N-1, s' | \Phi(N-1) \rangle. \quad (51)$$

На основании формул (16), (22), (43), (44)

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma} \sum_{s>0} \sum_{s'>0} \langle \Phi(N-1) | N-1, s \rangle D_{ss'} \langle N-1, s' | \Phi(N-1) \rangle = \\ = \frac{N}{\rho(\mathbf{r})} \frac{1}{r^4} \sum_{\sigma} f_0^*(\mathbf{x}) f_0(\mathbf{x}) \sum_{s>0} \sum_{s'>0} \frac{D_{0s} D_{ss'} D_{s'0}}{\omega_s \omega_{s'}} \approx \frac{1}{r^4} \sum_{s>0} \sum_{s'>0} \frac{D_{0s} D_{ss'} D_{s'0}}{\omega_s \omega_{s'}}. \end{aligned} \quad (52)$$

Из (51), (52) следует, что при больших r

$$|L(r)| = O\left(\frac{1}{r^6}\right). \quad (53)$$

Такие члены в схеме, предложенной в работе [2], отбрасываются. Таким образом, в рамках приближений работы [2] из соотношений (48), (49), (53) следует

$$\int d\mathbf{r}' \frac{\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \left\langle N-1, 0 \left| \sum_{j \geq 2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \right| N-1, 0 \right\rangle - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (54)$$

что совпадает с первыми двумя членами выражения (13). Однако в соотношении (42) присутствуют еще два члена. Согласно формуле (47), последний член в соотношении (42) имеет такую же асимптотику, что и последний член выражения (13), но у них разные знаки. Что же касается первого члена соотношения (42), то в схеме, предложенной в работе [2], он не может появиться ни в каком приближении. Действительно, разложим функцию $|\Phi(N-1)\rangle$ по плоским волнам:

$$|\Phi(N-1)\rangle = \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | \Phi(N-1) \rangle |\mathbf{k}\rangle, \quad (55)$$

где

$$|\mathbf{k}\rangle = \left(\frac{1}{\Omega}\right)^{1/2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (56)$$

и Ω – объем всей системы. Используя выражения (55), (56), а также равенство

$$\nabla e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = i\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (57)$$

мы будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int dX_{N-1} \nabla \Phi^*(N-1) \nabla \Phi(N-1) = \\ = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int d\mathbf{X}_{N-1} \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \mathbf{k} \mathbf{k}' \langle \Phi(N-1) | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k}' | \Phi(N-1) \rangle e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (58)$$

Интегрируя выражение (58) по объему Ω и принимая во внимание, что

$$\frac{8\pi^3}{\Omega} \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad (59)$$

получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \sum_{\sigma} \int d\mathbf{X}_{N-1} \nabla \Phi^*(N-1) \nabla \Phi(N-1) = \\ = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int d\mathbf{X}_{N-1} \sum_k k^2 |\langle \Phi(N-1) | \mathbf{k} \rangle|^2 = \frac{1}{2} (k^2)_{\text{эфф}}, \end{aligned} \quad (60)$$

где принято во внимание равенство (33). Очевидно, что $(k^2)_{\text{эфф}} \sim 1/r^2$. При больших r $\Omega \sim r^3$. Поэтому асимптотика первого члена в соотношении (42) может быть оценена, как $O(1/r^5)$. Из анализа, приведенного в разделе 2, следует, что каждое последующее приближение в используемой в работе [2] схеме приводит к появлению фактора $1/r^2$. Например, следующее приближение в оценке $f_s(\mathbf{x})$, $s > 0$, согласно соотношениям (21), (22) будет иметь вид

$$f_s(x) = \left(-\frac{1}{r^2} \frac{D_{s0}}{\omega_s} + \frac{1}{r^4} \sum_{s'} \frac{D_{ss'} D_{s'0}}{\omega_s \omega_{s'}} \right) f_0(x). \quad (61)$$

В выражении (13) при этом появится поправка $\sim 1/r^6$, т.е. член $\sim 1/r^5$ в схеме, применяемой в работе [2], отсутствует.

5. ПРИРОДА РАСХОЖДЕНИЙ

На наш взгляд, расхождения между формулами (13) и (42) связаны с тем, что в работе [2] не вполне оправданно приравниваются функции $f_0(\mathbf{x})$ и $\varphi_N(\mathbf{x})$. Эти функции относятся к разным системам и имеют различный физический смысл. С помощью выражений (9), (10), (12) и соотношения

$$H(N) = H(1) + H(N-1), \quad (62)$$

где

$$H(1) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \sum_{j \geq 2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|}, \quad (63)$$

несложно установить, что уравнение (11) есть уравнение (9), переписанное в представлении оператора $H(N-1)$. Отсюда вытекают два следствия. Во-первых, уравнение (11) и все получаемые из него соотношения (в частности, уравнение (23)) должны, как и $\Psi(N)$, относиться к системе взаимодействующих электронов. Во-вторых, функция $f_0(\mathbf{x})$ представляет собой зависящую от $\mathbf{r}$, σ амплитуду условной вероятности того, что если вся система находится в состоянии $\Psi(N)$, то остаток оказывается в состоянии $s = 0$. Поэтому уравнение (23) – это на самом деле не уравнение Шредингера для внешнего электрона. Это уравнение для остатка, в котором указанный электрон фигурирует как возмущающий фактор.

По нашему мнению первое из отмеченных следствий ответственно за то, что в схеме, используемой в работе [2], принципиально не может появиться член, подобный первому члену в соотношении (42). Действительно, в системе взаимодействующих электронов кинетическая энергия должна определяться равенством

$$T = \left\langle \Psi(N) \left| -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \right| \Psi(N) \right\rangle. \quad (64)$$

В работе [5] показано, что в такой системе обменно-корреляционный функционал определяется соотношением

$$E'_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \left[\rho(\mathbf{r}) \frac{\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right]. \quad (65)$$

В случае системы невзаимодействующих электронов, которая описывается уравнениями (1), (6), вместо равенства (64) мы будем иметь

$$T_s[\rho] = \sum_{\sigma} \sum_i \int d\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i(\mathbf{x}), \quad (66)$$

поэтому

$$E_{xc}[\rho] = E'_{xc}[\rho] + T - T_s[\rho]. \quad (67)$$

Разность $T - T_s[\rho]$ представляет собой так называемую корреляционную кинетическую энергию [5]. Последняя, согласно (4), должна давать вклад в $v_{xc}(r)$, что и учитывает первый член в соотношении (42). Из сказанного выше ясно, что в случае системы взаимодействующих электронов подобный член появиться не может.

Конечно, в рамках приближений, использованных в работе [2], асимптотика первого члена в соотношении (42) ($\sim 1/r^5$) позволяет не обращать на него внимания. Но остается вопрос о знаке последних членов в выражениях (42) и (13). Здесь важно обратить внимание на второе из отмеченных следствий из смысла уравнения (11). По нашему мнению, это следствие делает некорректной (см. (25)) простую подстановку функции $\varphi_N(\mathbf{x})$ вместо $f_0(\mathbf{x})$. Такой подход на самом деле означает навязывание $\varphi_N(\mathbf{x})$ уравнения, которому эта функция подчиняться не обязана.

Согласно (44) функция $f_s(\mathbf{x})$ (при любых s) должна определяться соотношением

$$f_s(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{r}) g_s(\mathbf{x}), \quad (68)$$

где

$$g_s(\mathbf{x}) = \langle N-1, s | \Phi(N-1) \rangle. \quad (69)$$

Если справедливо уравнение (23), то, подставив в него соотношение (68), мы будем иметь

$$\begin{aligned} g_0(\mathbf{x}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) \right) - \nabla g_0(\mathbf{x}) \nabla \phi(\mathbf{r}) + \phi(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 g_0(\mathbf{x}) \right) + \\ + \left[v(\mathbf{r}) + \langle N-1, 0 | \sum_{j \geq 2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} | N-1, 0 \rangle - \frac{1}{r^4} \sum_{s > 0} \frac{|D_{s0}|^2}{\omega_s} \right] \phi(\mathbf{r}) g_0(\mathbf{x}) = \\ = \varepsilon_0 \phi(\mathbf{r}) g_0(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (70)$$

Функция $\phi(\mathbf{r})$ подчиняется точному уравнению (40), которое при учете выражений (15), (32), (38), (54) и в пренебрежении первым членом соотношения (42) приобретает вид

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \phi(\mathbf{r}) - \left[v(\mathbf{r}) + \langle N-1, 0 | \sum_{j \geq 2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} | N-1, 0 \rangle - \right. \\ \left. - \sum_{s > 0} \omega_s \sum_{\sigma} |\langle N-1, s | \Phi(N-1) \rangle|^2 \right] \phi(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (71)$$

Согласно формулам (32), (47)

$$\sum_{s>0} \omega_s \sum_{\sigma} |\langle N-1, s | \Phi(N-1) \rangle|^2 = \frac{1}{r^4} \sum_{s>0} \frac{|D_{s0}|^2}{\omega_s}. \quad (72)$$

Подставляя в уравнение (70) соотношение (71) и учитывая (72), получим

$$-\nabla g_0(\mathbf{x}) \nabla \phi(\mathbf{r}) - \phi(\mathbf{r}) \frac{1}{2} \nabla^2 g_0(\mathbf{x}) = 2 \frac{1}{r^4} \sum_{s>0} \frac{|D_{s0}|^2}{\omega_s}. \quad (73)$$

Согласно соотношениям (5), (16), в условиях (7), (41) можно сделать замену $\phi(\mathbf{r}) \rightarrow \varphi_N(\mathbf{r})$. Поэтому, подставив выражение (73) в уравнение (70), после деления на $g_0(\mathbf{x})$ получим

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \left\langle N-1, 0 \left| \sum_{j \geq 2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \right| N-1, 0 \right\rangle + \frac{1}{r^4} \sum_{s>0} \frac{|D_{s0}|^2}{\omega_s} \right) \varphi_N(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \varphi_N(\mathbf{r}). \quad (74)$$

Таким образом, в рамках приближений работы [2] верны оба уравнения (23) и (74). Но с точки зрения смысла функций $f_0(\mathbf{x})$ и $\varphi_N(\mathbf{r})$ обменно-корреляционный потенциал должен, по нашему мнению, определяться выражением

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \left\langle N-1, 0 \left| \sum_{j \geq 2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \right| N-1, 0 \right\rangle - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{r^4} \sum_{s>0} \frac{|D_{s0}|^2}{\omega_s}. \quad (75)$$

Список литературы

- [1] В. Кон. УФН. 2002. Т. 172. № 3. С. 336–348.
- [2] C.-O. Almbladh, U. von Burth. Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 6. P. 3231–3244.
- [3] M. Levy, J.P. Perdew, V. Sahni. Phys. Rev. A. 1984. V. 30. № 5. P. 2745–2748;
G. Hunter. The exact Schrödinger equation for the electron density. In: Density Matrices and Density Functionals. Proc. of the A. John Coleman Symposium. Eds. R. Erdahl, V.H. Smith. Jr. Dordrecht: Reidel Publ., 1987. P. 583–596.
- [4] Л.П. Гинзбург. ТМФ. 1999. Т. 121. № 3. С. 450–463.
- [5] V. Sahni. Phys. Rev. A. 1997. V. 55. № 3. P. 1846–1856.

Поступила в редакцию 17.I.2005 г.