

第三(四)章、能带理论——前言

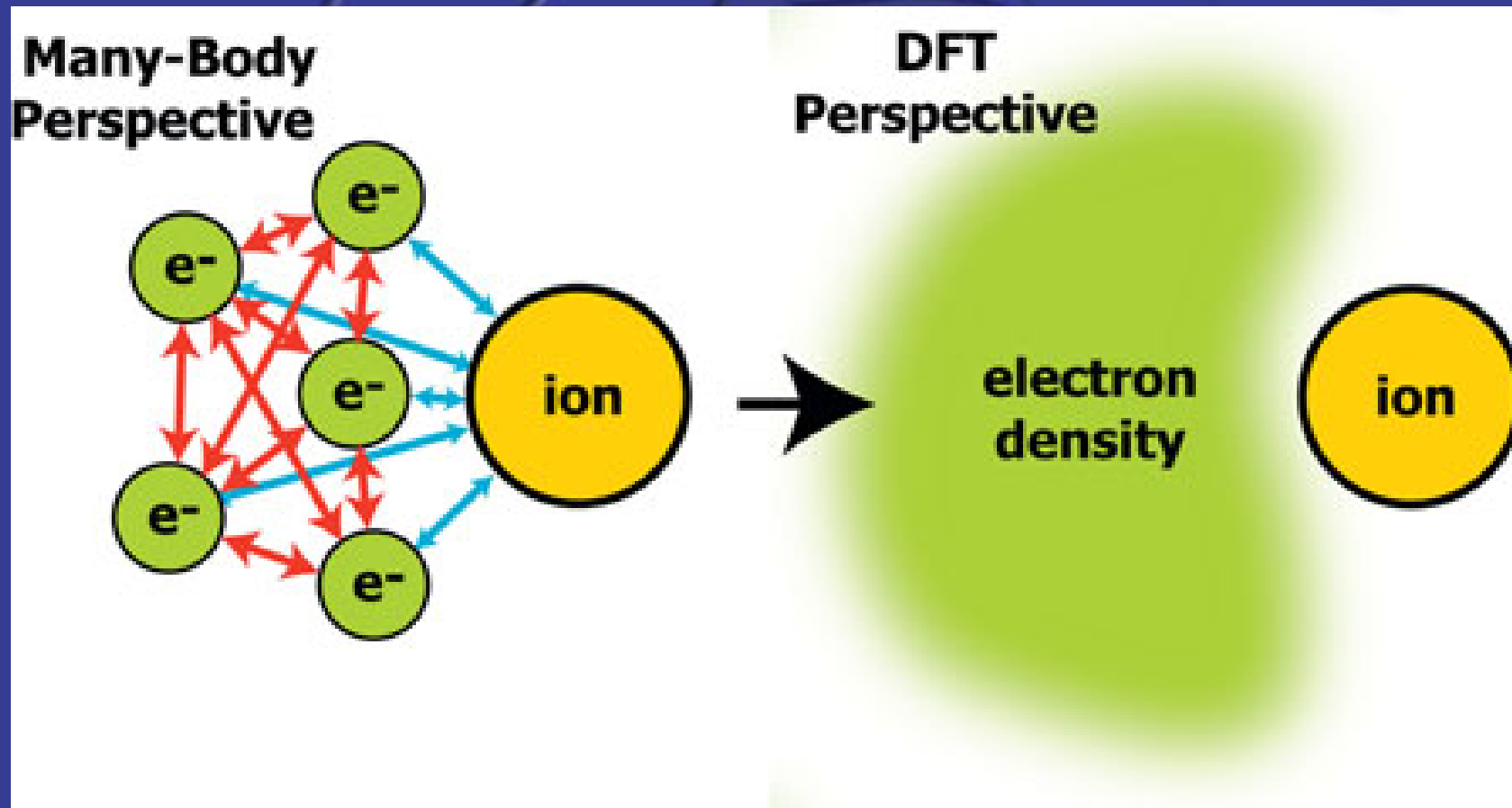
- 是固体物理的核心→其基础是三大近似
 - * 绝热近似、单电子近似、周期性势场近似
- 绝热近似(附录)←原子核比电子重得多，跟不上电子运动；考虑电子运动时，原子核固定
- 周期性势场近似←晶体结构的周期性(第2章)
- 单电子近似←?
 - * 在金属自由电子气中，实际上已用了单电子近似←独立电子近似→电子与电子之间没有相互作用
 - * 现在，需要考虑电子与电子之间的相互作用
 - * 如何考虑多电子问题？
 - # 还需要作些近似处理→单电子近似

本讲目的：强调观念转变带来的...

- 多电子转化为单电子问题的两种处理方法
 - * Hartree-Fock近似
 - # 过程可以清楚地看出多电子问题的困难在哪里？
单电子近似解决了什么，又留下什么问题？
 - * 密度泛函理论
 - # 观念带来的变化，但仍未解决问题，关键何在？
 - # 注意：密度泛函理论不是单电子近似，是其基础
- 观念转变 →
 - # 不是一个一个电子，而是电子密度作为核心物理量来研究多电子体系

本讲要点示意图

- 不具体跟踪一个个电子，而是考虑电子的密度
 - * W. A. Kohn凭此天才想法获1998年诺贝尔化学奖





<http://10.107.0.68/~jgche/>

单电子近似



第13讲、单电子近似(专题二)

1. Hartree-Fock方程(Hartree, 1958, Fock, 1960)

- * 平均场近似→单电子方程
- * Koopman定理

2. 密度泛函理论(1964, W. Kohn)

- * Kohn-Sham方程→单电子方程
- * 交换关联能

附录、绝热近似→多电子Schoedinger方程

1、Hartree-Fock方程

- 如何描写电子之间的相互作用？

* 多电子Schroedinger方程

$$\left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V(\mathbf{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{1}{r_{ii'}} \right] \psi(\{r_i\}) = \left[\sum_i \hat{H}_i + \sum_{i \neq i'} \hat{H}_{ii'} \right] \psi(\{r_i\}) = E \psi(\{r_i\})$$

* 写成单电子算符和双电子算符

- 如果没有交叉项，问题就很简单

$$\sum_i \hat{H}_i \psi(\{r_i\}) = E \psi(\{r_i\})$$

- 可用单电子波函数的乘积组成多电子波函数，称为Hartree波函数

$$\psi(\{r_i\}) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_N(r_N)$$

- 代入后，令 $E = \sum E_i$ ，分离变量后即可得单电子方程

$$\hat{H}_i \varphi(r_i) = E_i \varphi(r_i)$$

- 形式上这就是单电子方程。可是，如果有交叉项就不可能这样分离变量，但依然可以认为Hartree波函数仍是一个好的近似，或说多电子波函数可用它展开，代入多电子方程

$$E = \sum_i \langle \varphi_i | \hat{H}_i | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ii'} \langle \varphi_i \varphi_{i'} | \hat{H}_{ii'} | \varphi_i \varphi_{i'} \rangle$$

- 用变分法，可得Hartree方程

$$\left[-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \sum_{j(\neq i)} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = E \varphi_i(\mathbf{r})$$

* 已用原子单位，即令

$$e^2 = 1, \hbar = 1, 2m = 1$$

Fock的修正

- 但，电子需满足Pauli不相容原理；电子是费米子，交换反对称！ Hartree波函数没有考虑

$$\psi(\{r_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1), \varphi_2(r_1), \dots, \varphi_N(r_1) \\ \varphi_1(r_2), \varphi_2(r_2), \dots, \varphi_N(r_2) \\ \dots \\ \varphi_1(r_N), \varphi_2(r_N), \dots, \varphi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

- 这就是Fock对此修正：交换行列式任何两行，行列式变号→满足交换反对称。这个行列式称为Slater行列式
- 用这个行列式计算能量的期待值，用变分法，最终可得到Hartree-Fock方程

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\varphi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j(\neq i)} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}) - \sum_{j(\neq i)} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_j(\mathbf{r}) = E\varphi_i(\mathbf{r})$$

思考：什么是关联？看方程形式→

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\varphi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j(\neq i)} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}) - \sum_{j(\neq i)} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi_j(\mathbf{r}) = E\varphi_i(\mathbf{r})$$

- 这就是关联！
 - * 因为第*i*个电子的方程包含另一个电子的指标，*j*，而且以求和的方式与所有其他电子有关，也即依赖于其他所有电子的解，这*N*个电子的解互相关联，需要解*N*个联立方程组

自洽求解

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\varphi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j(\neq i)} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}) - \sum_{j(\neq i)} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi_j(\mathbf{r}) = E\varphi_i(\mathbf{r})$$

- 积分号中含有解，所以一般用自洽求解的方式，就是先假定一个解，得到积分，再解薛定谔方程，得到更好的解
 - * 不断重复这个过程直至这个解在一预先规定的精度内不再变化——达到自洽→自洽解

如要去掉求和号中 $j \neq i$ 的限制

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\varphi_i(\mathbf{r}) + \sum_{j(\neq i)} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}) - \sum_{j(\neq i)} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi_j(\mathbf{r}) = E\varphi_i(\mathbf{r})$$

- 这只需要在第3项增减一项 $j=i$ 即可,

$$\begin{aligned} & \sum_{j(\neq i)} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi_j(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}) = \\ & = \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi_j(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

- * 多出的一项并入第2项, 也成对所有电子求和

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\varphi_i(\mathbf{r}) + \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi_j(\mathbf{r}) = E\varphi_i(\mathbf{r})$$

进一步处理

- 前面第二项是其他电子对*i*电子的库仑相互作用
- 第三项是交换项，如分子分母乘以同样的项

$$-\sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi_j(\mathbf{r}) = -\sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}')\varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r})} \varphi_i(\mathbf{r})$$

* 这样就可以在形式上写成关于第*i*电子的方程

$$\left[-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r}')\varphi_j^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r})} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = E \varphi_i(\mathbf{r})$$

* 但这只是形式上的

平均场近似

- Slater建议再对*i*求平均，即看作单个电子在其他所有电子的平均势场下的运动，即

$$\sum_{j,i'} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_{i'}^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}') \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_{i'}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \sum_{i'} \varphi_{i'}^*(\mathbf{r}) \varphi_{i'}(\mathbf{r})} \varphi_i(\mathbf{r})$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) = E_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \sum_{j,i'} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_{i'}^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}') \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_{i'}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \sum_{i'} \varphi_{i'}^*(\mathbf{r}) \varphi_{i'}(\mathbf{r})}$$

- 这就是平均场或称有效场近似——单电子方程

单电子方程→对所有电子都相同

- 现在这个方程还有电子关联吗？

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \sum_{j,i'} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_{i'}^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r}')\varphi_j^*(\mathbf{r})\varphi_{i'}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \sum_{i'} \varphi_{i'}^*(\mathbf{r})\varphi_{i'}(\mathbf{r})} \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) = E_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

- 试在上式中变换电子指标, i , 方程不变!
→对所有电子, 都是同一个方程! 不再依赖于其他所有电子的解! 仅剩一个独立的方程
 1. 单个电子满足的方程; 其他所有电子(包括该电子本身, 因求和遍及所有电子) 对该电子作用被平均
 2. 对所有电子都相同, 所以其解也可用于其他电子

Koopmans定理

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) = E_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

- H-F方程中的 E_i 在前面是作为拉格朗日乘子出现的，它有什么物理意义？
- 试将第 i 个电子从系统中移走，因为 10^{29} 数量级的电子，所以从中移走一个电子可以假定不改变其他单电子 $i' \neq i$ 波函数；求能量期待值的变化

$$\Delta E = \langle \phi' | H | \phi' \rangle - \langle \phi | H | \phi \rangle$$

- 前一项就是将波函数行列式的第 i 行第 i 列去掉，只有 i' 和 $i'=i$ 的项被保留

- 所以整理后，可以得到

$$\begin{aligned}
 -\Delta E &= \int d\mathbf{r}_1 \varphi_i^*(\mathbf{q}_1) H_i \varphi_i(\mathbf{q}_1) + \sum_{i'(\neq i)} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{|\varphi_i(\mathbf{q}_1)|^2 |\varphi_{i'}(\mathbf{q}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\
 &\quad - \sum_{i'(\neq i)} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\varphi_{i'}^*(\mathbf{q}_1) \varphi_i(\mathbf{q}_2) \varphi_{i'}^*(\mathbf{q}_2) \varphi_i(\mathbf{q}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = E_i
 \end{aligned}$$

- 式中的 E_i 具有单电子能量的意义。 $-E_i$ 相当于移走一个电子所需要的能量。也即将一个电子从i态移到k态所需能量为 $E_k - E_i$

* 这就是Koopmans定理

评论：Hartree-Fock方程

- 在作平均场近似前
 1. 方程既包括了电子之间的交换作用 ← Slater行列式中交换行或列，都只差一符号
 2. 方程也包含了电子之间的关联作用 ← 每个电子的解是依赖于其他电子的解的，需要解联立方程组
 - 但在固体中，这样的方程组将涉及到 $10^{29}/\text{m}^3$ 量级的方程，无法求解
 - * Slater建议对所有电子对该电子的作用进行平均
 - * 作平均时也包含了该单电子本身的作用
 - * 平均后，没有了电子之间的关联！
- 多电子问题就以这样的方式演变为单电子方程

H-F方程解决了什么问题？

多电子问题！

多电子问题经过平均场近似的处理后，变成了单电子问题！

单电子是指整个体系只有单个电子？

并非整个体系只有单个电子，而是指所有的电子都满足同样的方程——单电子方程！

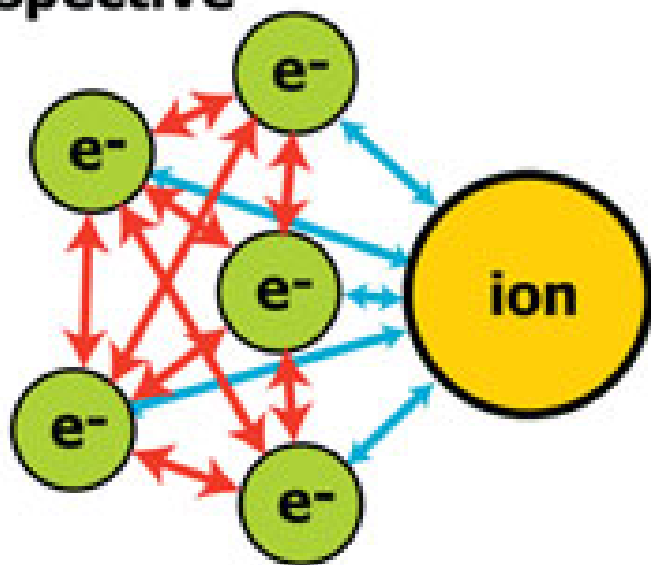
单电子方程被用来处理多电子问题。只不过所有电子都满足同样的方程，因此，只需解一个方程就等于得到所有电子的解了



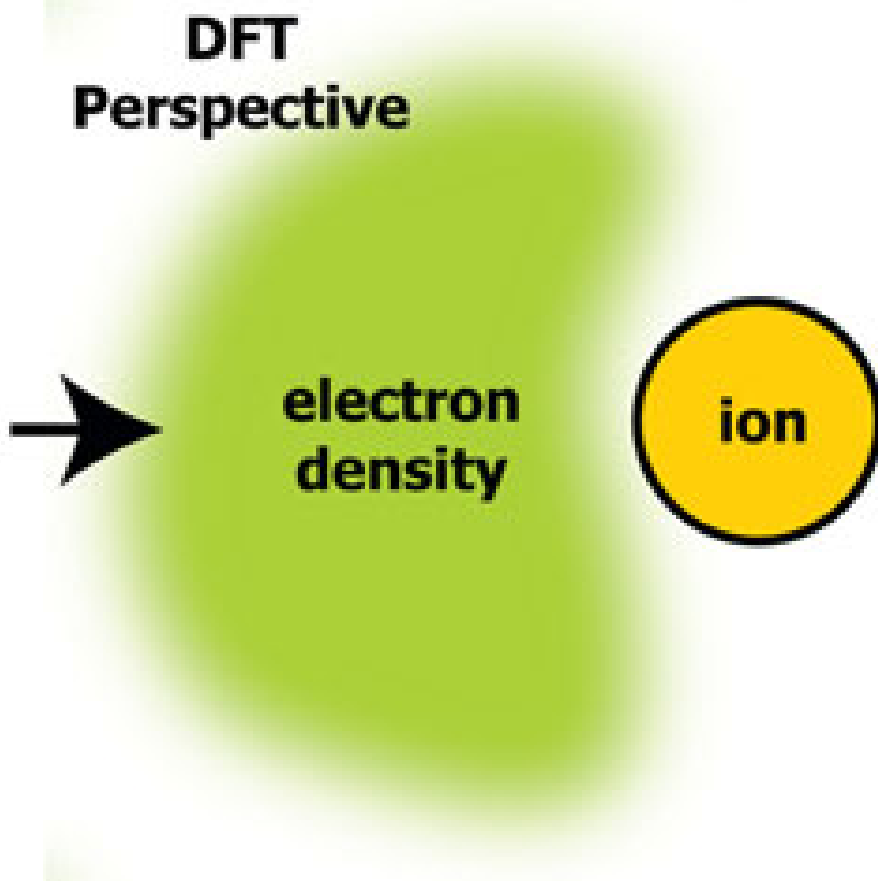
从多电子方程到H-F方程，整个过程
非常繁复，困难来自哪里？

困难在于一个个电子考虑问题！

Many-Body Perspective



DFT Perspective



2、密度泛函理论

- 密度泛函理论的基本思想：把电荷密度当作一个基本物理量。由两个定理组成
 - * **定理1**：多电子系统**基态**的物理性质是由电子密度决定的
 - * **定理2**：电子数不变时，能量泛函对电子密度的变分可以得到系统基态的能量
 - * 这里能量泛函形式为

$$E_G[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho]$$

- * 分别为动能、库仑能、交换关联能泛函

定理一证明

- **定理1:** 多电子系统**基态**的物理性质是由电子密度决定的
- **定理一的核心:** 电子密度函数是决定系统基态物理性质的基本变量。
 - * 即除一附加常数外, $v(\mathbf{r})$ 是电子密度函数的唯一泛函
 - * 电子密度函数定义为, $\Psi(\mathbf{r})$ 是产生、湮灭算符

$$\rho(\mathbf{r}) \equiv \langle \Phi | \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) | \Phi \rangle$$

- 用反证法。假定另外存在一 $v'(\mathbf{r})$ ，也具有同样的电子密度函数，我们需证明这是不可能的

* 即对 $v'(\mathbf{r})$ ，有

$$\begin{aligned} E' &= \langle \Phi' | H' | \Phi' \rangle < \langle \Phi | H | \Phi \rangle \\ &= \langle \Phi | H + V' - V | \Phi \rangle \\ &= E + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \end{aligned}$$

* 而对 $v(\mathbf{r})$ ，有

$$E' < E + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]$$

$$\begin{aligned} E &= \langle \Phi | H | \Phi \rangle < \langle \Phi' | H | \Phi' \rangle \\ &= \langle \Phi' | H' + V - V' | \Phi' \rangle \\ &= E' + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \end{aligned}$$

$$E < E' + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]$$

* 两式相减得， $E + E' < E' + E$ ，矛盾，这是不可能的

定理二证明

- **定理2:** 电子数不变时, 能量泛函对电子密度的变分可以得到系统基态的能量

$$E_G[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho]$$

- 定理2的要点是**规定了得到基态的途径**

* 对给定的 $v(\mathbf{r})$, 能量泛函为

$$E_G[\rho] \equiv \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle$$

- 为了证明, 再定义一个与外场无关的泛函 F

$$F[\rho] \equiv \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle$$

- 根据变分原理，电子数不变时，任意态 Φ' 的能量泛函

$$E_G[\Phi'] \equiv \langle \Phi' | V | \Phi' \rangle + \langle \Phi' | T + U | \Phi' \rangle$$

- 在 Φ' 态为基态 Φ 时取极小值。如 Φ' 是与 v' 相联系的基态，那么

$$\begin{aligned} E_G[\Phi'] &= \langle \Phi' | T + U | \Phi' \rangle + \langle \Phi' | V | \Phi' \rangle = E_G[\rho'] \\ &= F[\rho'] + \int d\mathbf{r} v'(\mathbf{r}) \rho'(\mathbf{r}) > E_G[\rho] \\ &= F[\rho] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

- 所以，对于所有与 v' 联系的密度函数来说， $E_G[\rho]$ 为极小值。也就是说，如果得到了基态密度函数，也就确定了能量泛函的极小值

讨论

$$E_G[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho]$$

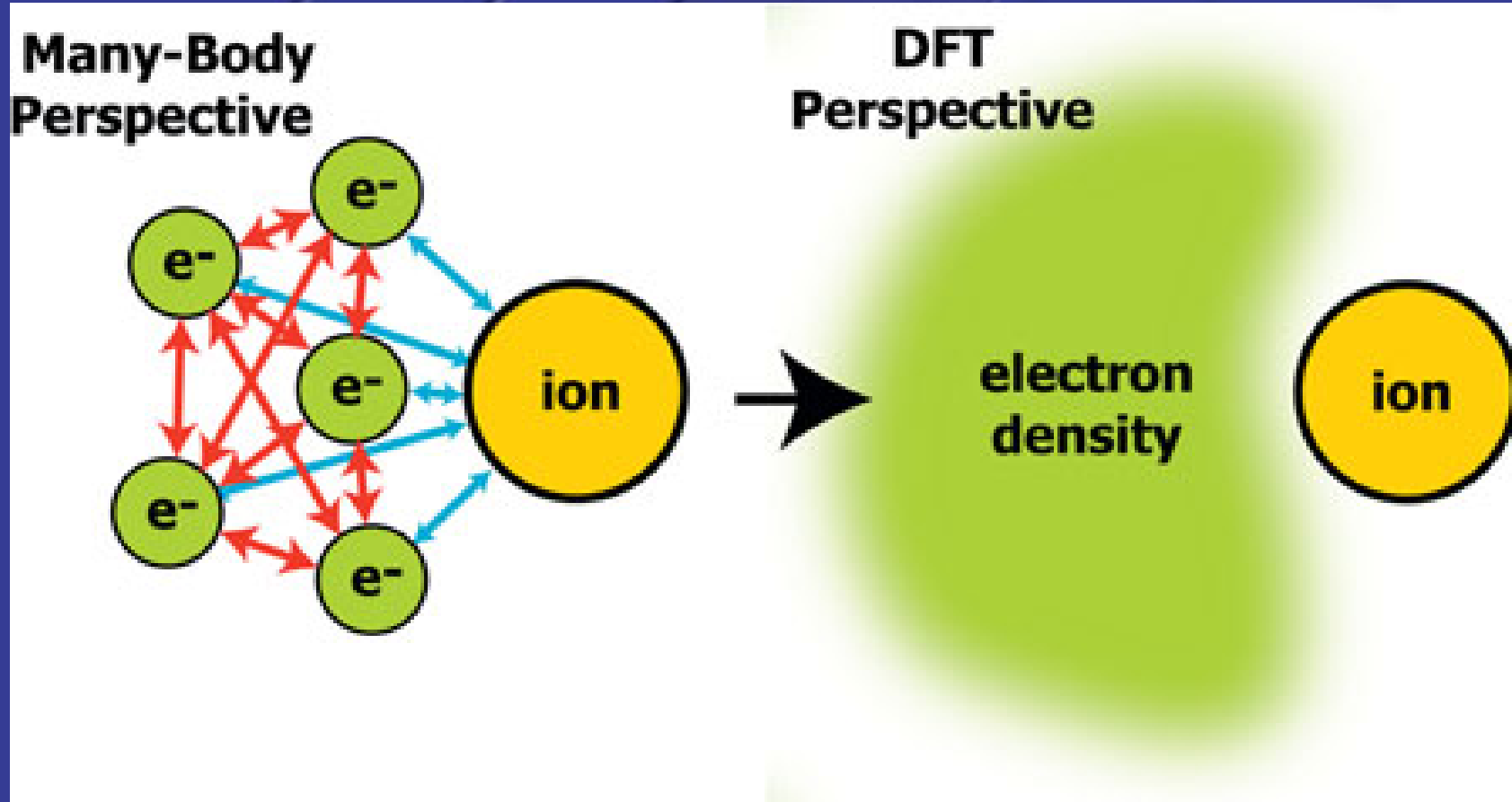
- 只定义了基态!
- 第一、二项可分别与无相互作用电子的动能项和库仑排斥项对应
- 第三项称为交换关联相互作用，代表了所有未包含在无相互作用模型中的相互作用，包含了多电子全部复杂性。但是，它仍是未知的

DFT非常漂亮！但问题解决了吗？或者问，DFT究竟带来了什么？！

但仍然存有三个问题是未知的：

$$\rho(\mathbf{r}), \quad T[\rho], \quad E_{xc}[\rho]$$

- 可见用密度作为基本物理变量时，多体问题实际上就已经大大简化。可是因为没有有效数学手段进一步处理密度，密度泛函理论只是形式上简化，没有解决问题，但却给出了解决多体问题的方向→以物理问题出现的数学问题



Kohn-Sham方程

- 电子密度函数和动能项仍然用**无相互作用的单电子波函数**组成

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

$$T[\rho] = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) (-\nabla^2) \psi_i(\mathbf{r})$$

* DFT不是单电子近似，这才是单电子近似

- **问**：是否能用**无相互作用单电子波函数**代替？

* 可以，不相符的部分可以归入交换关联项

- 用变分法可得单电子方程

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{KS}}[\rho(\mathbf{r})] \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r})$$

* 其中

$$V_{\text{KS}}[\rho(\mathbf{r})] \equiv V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$$



电荷密度的构造上已经回到一个个电子
考虑问题

评论: $E_{xc}[\rho]$ 近似?

- 密度泛函理论看上去什么都没做! 因为它把所有困难留给了交换关联项! E_{xc} 仍然不知!
- 但观念变了, 基本物理量变成了电子的密度
- 但如果不能将 E_{xc} 简单地表达出来, 那只是形式上解决问题而已
- 现有两类基本的近似方案(形式有多种)
- **LDA (Local Density Approximation)**
 - * 被化学界认为是经验的方法
- **GGA (Generalized Gradient Approximation)**
 - * 90年代后, 渐为化学界所接受, Kohn因此1998年获诺贝尔化学奖

The logo of the Surface Physics Lab at Fudan University is a circular emblem. It features the Chinese characters '表面物理' (Surface Physics) at the top and '復旦大學' (Fudan University) in the center. The English text 'SURFACE PHYSICS LAB' and 'FUDAN UNIVERSITY' is written around the bottom half of the circle.

思考：Kohn-Sham方程与Hartree-Fock方程有什么本质的区别？

主要区别

- H-F方程

- * 基态和激发态
 - # 由Koopmans定理确定
 - # 激发能由移走电子能量改变定义
- * 考虑了交换相互作用——Slater行列式，但没有关联相互作用

- Kohn-Sham方程

- * 基态和激发态
 - # H-K定理仅对基态成立
 - # 准粒子激发能勉强用费米统计定义
- * 形式上有交换、关联相互作用，但并没有给出具体结果

交换关联能(exchange-correlation)

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$$

- 如写成上式，那么交换关联势就为，

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho}$$

- 用局域密度近似(local density approximation)

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \cong \frac{d}{d\rho(\mathbf{r})} \{ \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \} = \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{d\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{d\rho(\mathbf{r})}$$

- 通常，将交换关联分成两部分：交换、关联

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$$

交换

$$V_{ex}(\mathbf{r}) = - \sum_{j(\neq i)} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_j(\mathbf{r})$$

- 如果用自由电子的解平面波作为Hartree-Fock方程的解，而自由电子的库仑项与原子核的库仑项相互抵消，只有动能与交换能，可得

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{2e^2 k_F}{\pi} F\left(\frac{k}{k_F}\right)$$

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|$$

- $F(x)$ 在 $0 < x < 1$ ，从1~1/2变化。Slater对其取平均

$$F_{\text{平均}} = \int_0^1 x^2 F(x) dx / \int_0^1 x^2 dx = \frac{3}{4}$$

$$V_{ex}^{\text{Slater}}(r) = - \frac{3}{2} \frac{e^2}{\pi} k_F = - \frac{3}{2} \frac{e^2}{\pi} [3\pi^2 \rho(r)]^{1/3}$$

- 交换项用电子密度函数 $\rho(\mathbf{r})$ 表示→

关联

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) = E_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

- 什么是关联?
- H-F方程通过Fock以Slater行列式代替Hartree的单电子波函数乘积后包含交换相互作用, 即如果交换行列式的任意两行, 函数差一符号

$$\rho_i^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_{i' \neq i} \frac{\varphi_{i'}^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}') \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_{i'}(\mathbf{r})}{\varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r})}, \quad \int \rho_i^{\text{HF}} d\tau' = -1$$

- 但是, 单电子是处于所有电子的平均势场作用下, 其中还包括这个单电子本身, 这就是关联。即平均势应该把这个单电子本身排除在外
- 目前一般拟合用多体的Monte-Carlo方法计算均匀电子气的结果得到关联势的具体数值形式

$$\varepsilon_c(r_s) = \begin{cases} -0.2846 / (1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s) & r_s \geq 1 \\ -0.0960 + 0.0622 \ln r_s - 0.0232r_s + 0.0040r_s \ln r_s & r_s \leq 1 \end{cases}$$

3、关联→单电子问题举例

- 以He原子为例，形式上，两个电子满足

$$\left[-\nabla_1^2 - \nabla_2^2 + V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2) + V'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

* 分离变量后 $\Rightarrow \begin{cases} \left[-\nabla_1^2 + V(\mathbf{r}_1) + V_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \varphi(\mathbf{r}_1) = E \varphi(\mathbf{r}_1) \\ \left[-\nabla_2^2 + V(\mathbf{r}_2) + V_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \varphi(\mathbf{r}_2) = E \varphi(\mathbf{r}_2) \end{cases}$

- * 因为V不同，两个方程互相关联，即依赖于另一解

- 单电子方程就是以某种方式改写方程

$$\Rightarrow \begin{cases} \left[-\nabla_1^2 + V(\mathbf{r}_1) + \bar{V}(\mathbf{r}_1) \right] \varphi(\mathbf{r}_1) = E \varphi(\mathbf{r}_1) \\ \left[-\nabla_2^2 + V(\mathbf{r}_2) + \bar{V}(\mathbf{r}_2) \right] \varphi(\mathbf{r}_2) = E \varphi(\mathbf{r}_2) \end{cases} \Rightarrow \left\{ -\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} \varphi(\mathbf{r}) = E \varphi(\mathbf{r})$$

- * 不同电子的方程就完全一样，去掉形式上区分电子的下标，所以只需解一个方程

一个电子方程得的解也可是另一电子的解

与电子自旋有关仍保持关联

- 电子自旋也可以认为是一种强关联体系
- 自旋向上、自旋向下电子满足各自的方程，其中

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \left[\varepsilon_{xc} + \rho \frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial \rho^{\sigma}} - \nabla \left(\rho \frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial \nabla \rho^{\sigma}} \right) \right]_{\mathbf{r}, \sigma}$$

- * 在这一点上已跳出单电子近似！可称为双电子方程
- * 自旋之间的关联，即自旋向上与自旋向下电子的互相依赖关系在这种近似下已经被充分考虑了

$$\begin{cases} \left\{ -\nabla^2 + V_{\text{eff}}^{\uparrow}[\rho^{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho^{\downarrow}(\mathbf{r})] \right\} \varphi^{\uparrow}(\mathbf{r}) = E \varphi^{\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \left\{ -\nabla^2 + V_{\text{eff}}^{\downarrow}[\rho^{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho^{\downarrow}(\mathbf{r})] \right\} \varphi^{\downarrow}(\mathbf{r}) = E \varphi^{\downarrow}(\mathbf{r}) \end{cases}$$

- * 不同自旋的电子感受到的是不同的势

评论：密度泛函理论

- 所面对的多体困难，既是物理的，也是数学的
 - * 因为物理所使用的微积分对这种多体问题效率太低
- 自然科学中数学虽然只扮演工具的角色，但很多时候，自然科学领域的突破往往取决于数学
 - * 对此，密度泛函理论是有启发的。把电子整体分布，而不是每个电子波函数作为决定物理性质的变量，仅此一个观念变化，多电子问题就被大大简化
 - * 但是，密度泛函理论只是形式上使多体问题简化；其代价是把困难留给了交换关联能泛函，因为实际上，交换关联的具体形式在以电子密度作为变量时，仍然是不知道的，所以还是没有根本解决问题

评论：Kohn-Sham方程

- 因为数学工具的缺乏，还是只能用无相互作用的单电子波函数，K-S方程又回到了起点
 - * 因为密度泛函理论不能操作，所以现在能达到的结果，相对于H-F方程，可以说没有实质性的改进
- K-S方程能做的也仍然是单电子近似类似的方案：用无相互作用的单电子波函数构造的电子密度函数，用无相互作用的单电子的动能泛函
 - * 又回到了单电子近似，只不过并非以平均所有电子之间交换相互作用的方式，因为H-F方程中以单电子波函数为标记的交换相互作用形式在以密度泛函理论中根本就不出现；因为在密度泛函理论中根本不区分电子，出现的变量只有电子密度
 - * 全部复杂性全都隐含(塞进)在交换关联能泛函中了

评论：后续发展

- 很快就发现，有一类所谓的强关联体系，基于密度泛函理论的局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)不适用，或会给出荒唐的结果
 - * 因此试图改造交换关联能的努力一直没有停止过
- 但是，从前面简单的例子就可以看到，只要在单电子框架下，只要所有电子都遵循同一方程，可以断言，任何这方面的努力都是徒劳的
 - * 单电子近似必然导致：这个电子有没有占据某一能级与后续电子占据情况无关
 - * 这就是说，对于强关联体系，单电子近似是不适用的，在单电子近似上作改进，是没有指望的！

准粒子近似

- Hybertsen和Louie提出用准粒子近似解决LDA的困难。准粒子能量和波函数有与LDFT相似的形式, Phys. Rev. B 34, 5390 (1986)

$$[T + V_{\text{ext}} + V_{\text{Coul}}] \psi_{nk}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{nk}) \psi_{nk}(\mathbf{r}') = E_{nk} \psi_{nk}(\mathbf{r})$$

* 其中的 Σ 是非局域、非厄密的自能算符

- 注意, 该方程与 E_{nk} 有关

* 因此, 虽然这个方程只是形式上还与Kohn-Sham方程类似, 本质已经完全不同了 \rightarrow 每个电子的方程不再相同, 依赖于 E_{nk} !

本讲要点

- Hartree-Fock方程
 - * 考虑交换相互作用，但作平均场近似后不再含有关联相互作用→单电子近似
- 密度泛函理论
 - * 电子密度函数作为一个决定体系基态性质的物理量
 - # 形式上考虑了交换关联，没有具体形式，但指出了解决问题的方向
 - † 形式上避免了跟踪一个电子
 - # 但是由于不能操作，具体仍需用单电子波函数来构造密度函数

概念要点

- 电子密度是决定体系基态物理性质的基本物理量
- 多电子方程组
- 单电子近似

习题

13. 面心立方结构与简单立方一样，同属立方晶胞，晶胞内共有4个原子。

- ① 证明面心立方结构对应的所有倒格点中，与简单立方对应的倒格点的结构因子或者是4，或者是0；
- ② 证明如果去除所有结构因子等于0的倒格点，剩余的倒格点形成体心立方结构，这个体心立方倒格子的边长为 $4\pi/a$ 。
- ③ 这说明什么？

附录、绝热近似→多电子薛定谔方程

$$\hat{H}\Psi(\{r_i\},\{R_J\}) = E\Psi(\{r_i\},\{R_J\})$$

$\{r_i\}$ 电子坐标

$\{R_J\}$ 核坐标

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_N + \hat{H}_{el-N}$$

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} V_{el}(r_i - r_{i'})$$

$$\hat{H}_N = \sum_J \frac{\hat{P}_J^2}{2M_J} + \frac{1}{2} \sum_{J,J'} V_N(R_J - R_{J'})$$

$$\hat{H}_{el-N} = -\frac{1}{2} \sum_{i,J} V_{el-N}(r_i - R_J)$$

绝热近似

$$(\hat{H}_e + \hat{H}_N + \hat{H}_{e-N})\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_J\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_J\})$$

- 基本事实：原子核比电子重得多
- 绝热近似：考虑电子运动时可不考虑原子核得运动。原子核固定在它的瞬间位置

$$R_J \longrightarrow R_J^0$$

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \chi(\{\mathbf{R}\})\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_J^0\})$$

$$[\hat{H}_N(\{\mathbf{R}\}) - E_N]\chi(\{\mathbf{R}\}) = 0$$

$$[\hat{H}_e(\{\mathbf{r}_i\}) + \hat{H}_{e-N}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_J^0\}) - E_{el}(\{\mathbf{R}_J^0\})]\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_J^0\}) = 0$$

- 可证(附录)绝热近似对能级影响在 10^{-5}eV
 - * 大多数情况可以略去，晶格振动能级在 10^{-3}eV 量级

$$\left[\hat{H}_e(\{\mathbf{r}_i\}) + \hat{H}_{e-N}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_J^0\}) - E_{el}(\{\mathbf{R}_J^0\}) \right] \Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_J^0\}) = 0$$

- * 这里， $\{\mathbf{r}_i\}$ 是电子坐标， 10^{29} 量级/ m^3
- 自由电子气是如何处理的？
 - * 多电子→单电子
- **Hartree-Fock**近似
 - * 单电子在所有电子的平均势场作用下运动——包含了Pauli不相容原理——考虑了交换相互作用
- 密度泛函理论
 - * 电子密度作为基本物理量，形式上是严格的，引入了交换关联项，但是并未给出具体形式
 - * **Kohn-Sham**方程→单电子近似

绝热近似所引起的误差

- 对系统哈密顿中 \mathbf{R}^0 ，现改为变量；因此，原解应为

$$\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n \chi_n(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

- 意为分离变量解的线性组合；而解电子方程时， \mathbf{R} 一样作为一个参量，不变，即

$$H_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R}) \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

- 这里 H_0 是电子哈密顿； \mathbf{R} 在这里只作为参量出现。现引入 $\kappa = (m/M_0)^{1/4}$

* 表示微扰程度，就是电子质量与核质量之比，并用 $\kappa u = \mathbf{R} - \mathbf{R}^0$ 表示原子相对于平衡位置的偏离

- 类似地，将核动能算符表成，以此 κ 来定微扰级别，

$$T_N(\mathbf{R}) = -\kappa^2 \sum_J (M_0/M_J)(\hbar^2/2m)\nabla_{\mathbf{u}_J}^2$$

- 同时，也将电子波函数按 κu 展开成与有关的不同级别近似

$$\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}^0 + \kappa \mathbf{u}) = \Phi_n^{(0)} + \kappa \Phi_n^{(1)} + \kappa^2 \Phi_n^{(2)}$$

- 将此代入电子的Schroedinger方程，

$$[T_N(\mathbf{R}) + E_n(\mathbf{R}) + \hat{C}_n(\mathbf{u})]\chi_n(\mathbf{R}) + \sum_{n'(\neq n)} \hat{C}_{nn'}(\mathbf{u})\chi_{n'}(\mathbf{R}) = \mathcal{E}\chi_n(\mathbf{R})$$

- 其中算符

$$\hat{C}_{nn'}(\mathbf{u}) = -\kappa^2 \sum_i (M_0/M_i)(\hbar^2/2m) \int d\mathbf{r} \Phi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{u}) [\nabla_{\mathbf{u}_i} \Phi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{u}) \nabla_{\mathbf{u}_i} + \nabla_{\mathbf{u}_i}^2 \phi_{n'}(\mathbf{r}, \mathbf{u})]$$

$$\hat{C}_n(\mathbf{u}) = -\kappa^2 \sum_i (M_0/M_i)(\hbar^2/2m) \int d\mathbf{r} \Phi_n^*(\mathbf{r}, \mathbf{u}) \nabla_{\mathbf{u}_i}^2 \phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{u})$$

- 因为 $\Phi^{(v)}$ 是 u 的 v 次导数，所以 C_{nn} 的前一项是 κ 的三阶小量，后一项是 κ 的四阶小量，用微扰法，可先令 C_{nn} 为零，解

$$[T_N(\mathbf{R}) + E_n(\mathbf{R}) + \hat{C}_n(\mathbf{R})]\chi_{n\mu}(\mathbf{R}) = \varepsilon_{n\mu}\chi_{n\mu}(\mathbf{R})$$

- 这是核运动方程的解， μ 为振动量子数；并且，它的解只与电子系统的第 n 个量子状态有关，而核运动对电子没有影响，对应的系统波函数现在为，

$$\Psi_{n\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi_{n\mu}(\mathbf{R})\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

- 上式表示的就是绝热近似；两个函数乘积第一个函数因子描写核运动，第二函数因子描写电子运动；电子运动时，核固定在它的瞬时位置；显然 C_{nn} 是将核运动和电子运动耦合在一起的算符

- 简单估计绝热近似下的能量和波函数的误差
 - * 为此, 将 C_{nn} 作为微扰, 核运动波函数作为零级波函数,

$$\chi_n(\mathbf{R}) = \sum_{\mu} a_{n\mu} \chi_{n\mu}(\mathbf{R})$$

- 用微扰法可得

$$\sum_{n''(\neq n'), \mu''} \left\{ \sum_{n'(\neq n), \mu'} \frac{\langle n\mu | \hat{C}_{nn'} | n'\mu' \rangle \langle n'\mu' | \hat{C}_{n'n} | n''\mu'' \rangle}{\varepsilon_{n''\mu''} - \varepsilon_{n'\mu'}} + [\varepsilon_{n\mu} - \varepsilon] \delta_{n\mu n''\mu''} \right\} a_{n''\mu''} = 0$$

- 有解的条件是其系数行列式为零, 即

$$\det \left| \sum_{n'(\neq n), \mu'} \frac{\langle n\mu | \hat{C}_{nn'} | n'\mu' \rangle \langle n'\mu' | \hat{C}_{n'n} | n''\mu'' \rangle}{\varepsilon_{n''\mu''} - \varepsilon_{n'\mu'}} + [\varepsilon_{n\mu} - \varepsilon] \delta_{n\mu n''\mu''} \right| = 0$$

- 如只保留对角项的贡献，即 $\mu''n'' = \mu n$ ，可得

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{n\mu} + \sum_{n'(\neq n), \mu'} \frac{\langle n\mu | \hat{C}_{nn'} | n'\mu' \rangle \langle n'\mu' | \hat{C}_{n'n} | n\mu \rangle}{\mathcal{E}_{n\mu} - \mathcal{E}_{n'\mu'}}$$

- C_{nn} 是 κ 三阶小量，所以上式第二项为六阶小量。相应的波函数展开系数为

$$a_{n\mu} = \frac{\langle n\mu | \hat{C}_{n'n} | n'\mu' \rangle}{\mathcal{E}_{n'\mu'} - \mathcal{E}_{n\mu}}$$

- 这是 κ 的三阶小量。因此，采用绝热近似，晶体波函数的误差在 $O(\kappa^2)$ 量级；能量误差在 $O(\kappa^5)$ 量级。对于大多数半导体和金属来说，都是足够好的近似