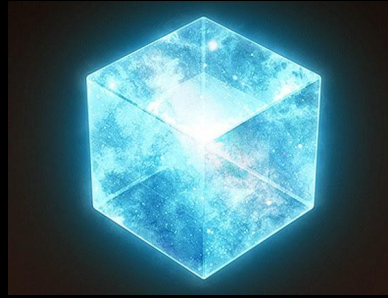


# Теория функционала плотности: война с бесконечностью

Лаборатория компьютерного дизайна материалов  
МФТИ

Олег  
Фея

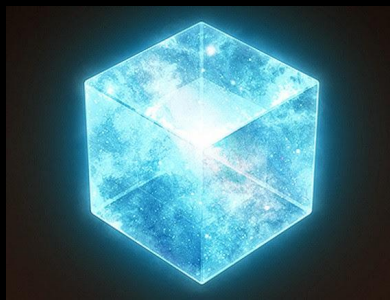
# Путь экспериментатора теоретика



# Путь



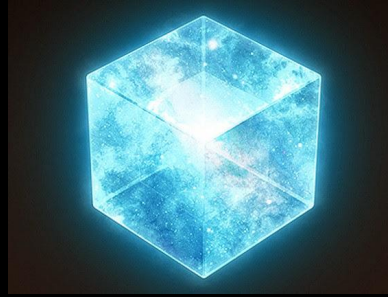
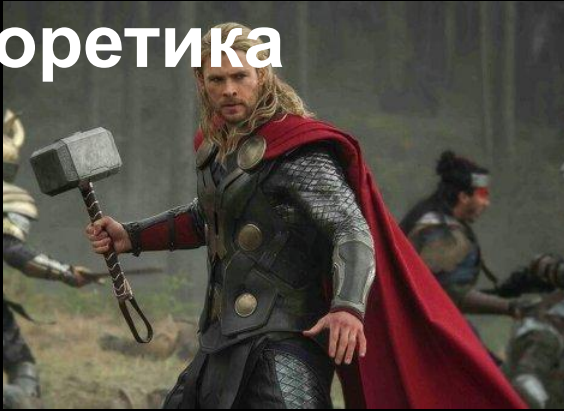
# Путь экспериментатора теоретика



# Путь



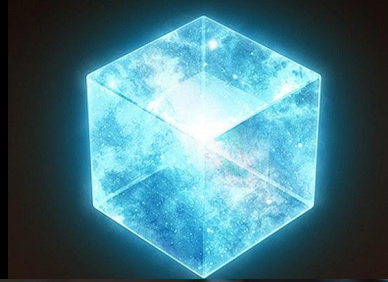
# Путь экспериментатора теоретика



# Путь

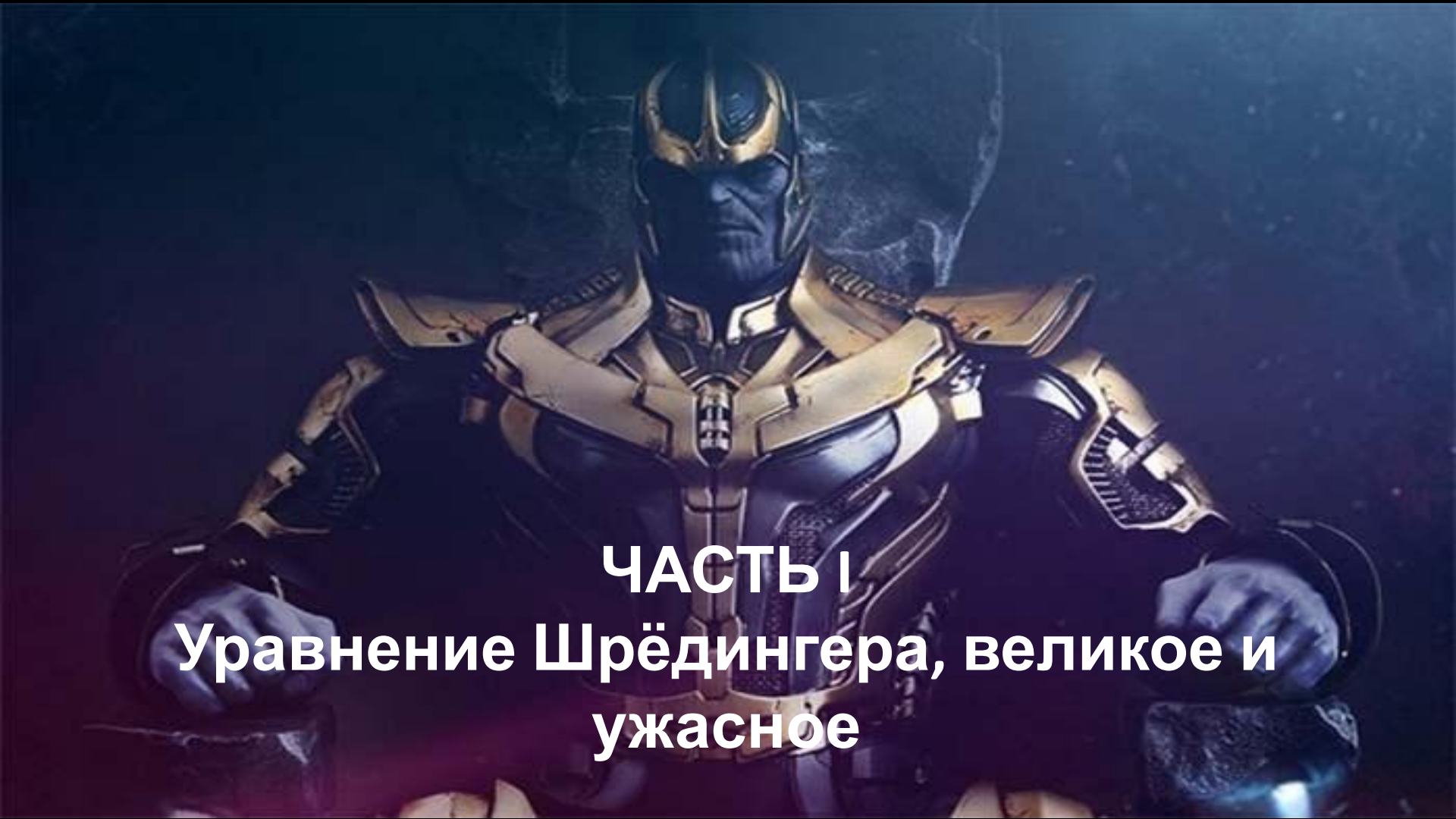


# Путь экспериментатора теоретика



# Путь



A close-up, front-facing view of Thanos in his iconic golden and black armor. He has a stern, somewhat menacing expression. The background is dark and slightly hazy, suggesting a space or industrial setting. The lighting highlights the metallic textures of his armor.

**ЧАСТЬ I**  
**Уравнение Шрёдингера, великое и  
ужасное**

# Квантовая механика: джентльменский

## набор

Квант – неделимая порция какой-либо величины в физике

# Квантовая механика: джентльменский

## набор

Квант – неделимая порция какой-либо величины в физике

Квантовая суперпозиция – линейная комбинация взаимоисключающих состояний

она как бы находится одновременно

$$|\Phi\rangle = c_1 |\text{☺}\rangle + c_2 |\text{☹}\rangle$$



# Квантовая механика: джентльменский

## набор

Квант – неделимая порция какой-либо величины в физике

Квантовая суперпозиция – линейная комбинация взаимоисключающих состояний

она как бы находится одновременно

$$|\Phi\rangle = c_1 |\text{☺}\rangle + c_2 |\text{☹}\rangle$$



# Квантовая механика: джентльменский

## набор

Квант – неделимая порция какой-либо величины в физике

Квантовая суперпозиция – линейная комбинация взаимоисключающих состояний

она как бы находится одновременно

$$|\Phi\rangle = c_1|\text{😺}\rangle + c_2|\text{😸}\rangle$$



# Квантовая механика: джентльменский

## набор

**Квант** – неделимая порция какой-либо величины в физике

**Квантовая суперпозиция** – линейная комбинация взаимоисключающих состояний

она как бы находится одновременно

$$|\Phi\rangle = c_1 |\text{☺}\rangle + c_2 |\text{☹}\rangle$$

**Волновая функция** – описывает состояние квантовой системы. Физического смысла не имеет

# Квантовая механика: джентльменский

## набор

**Квант** – неделимая порция какой-либо величины в физике

**Квантовая суперпозиция** – линейная комбинация взаимоисключающих состояний

она как бы находится одновременно

$$|\Phi\rangle = c_1 |\text{☺}\rangle + c_2 |\text{☹}\rangle$$

**Волновая функция** – описывает состояние квантовой системы  
смысла  
не имеет

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

**Уравнение Шрёдингера** – задает эволюцию волновой функции

# Квантовая механика: джентльменский

## набор

**Квант** – неделимая порция какой-либо величины в физике

**Квантовая суперпозиция** – линейная комбинация взаимоисключающих состояний

она как бы находится одновременно

$$|\Phi\rangle = c_1 |\text{☺}\rangle + c_2 |\text{☹}\rangle$$

**Волновая функция** – описывает состояние квантовой системы  
смысла  
не имеет

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

**Уравнение Шрёдингера** – задает эволюцию волновой функции

**Квадрат волновой функции** – вероятность нахождения системы в том или ином состоянии

# Уравнение

## Шрёдингера

нестационарно

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

стационарно

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

$h = 6.62 \cdot 10^{-34}$  Дж•с – постоянная Планка

$\Psi(r,t)$  – волновая функция

$\hat{H}$  - гамильтониан

# Уравнение Шрёдингера:

$\Psi$  - волновая функция

$V$  - внешний потенциал

$T$  - кинетическая энергия

$U$  - электрон-электронное взаимодействие



$\hat{H}$  - гамильтониан

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Уравнение Шрёдингера:  
гамильтониан

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

потенциал

↓

$$\hat{H} = T + U$$

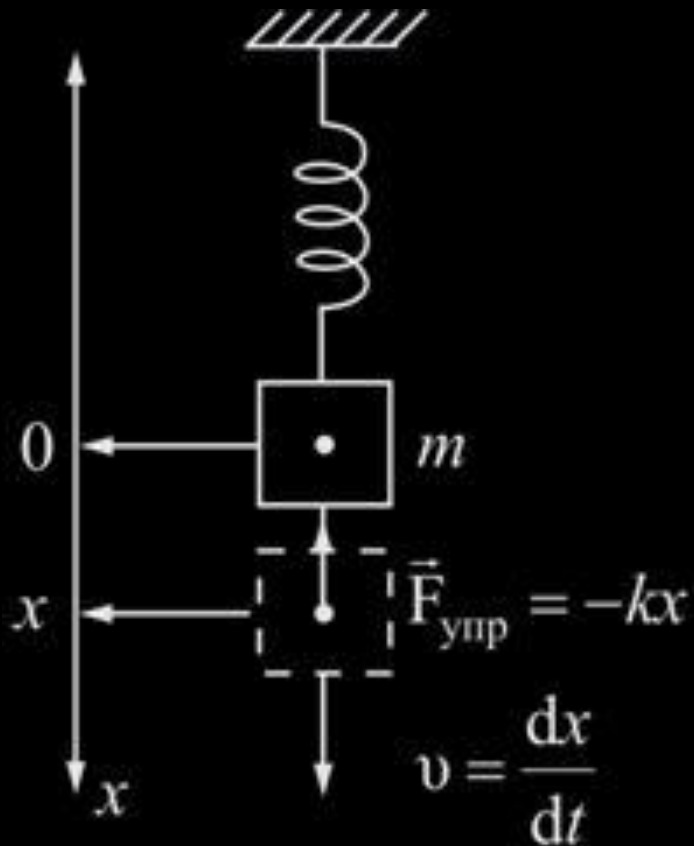
↑

кинетическая  
энергия

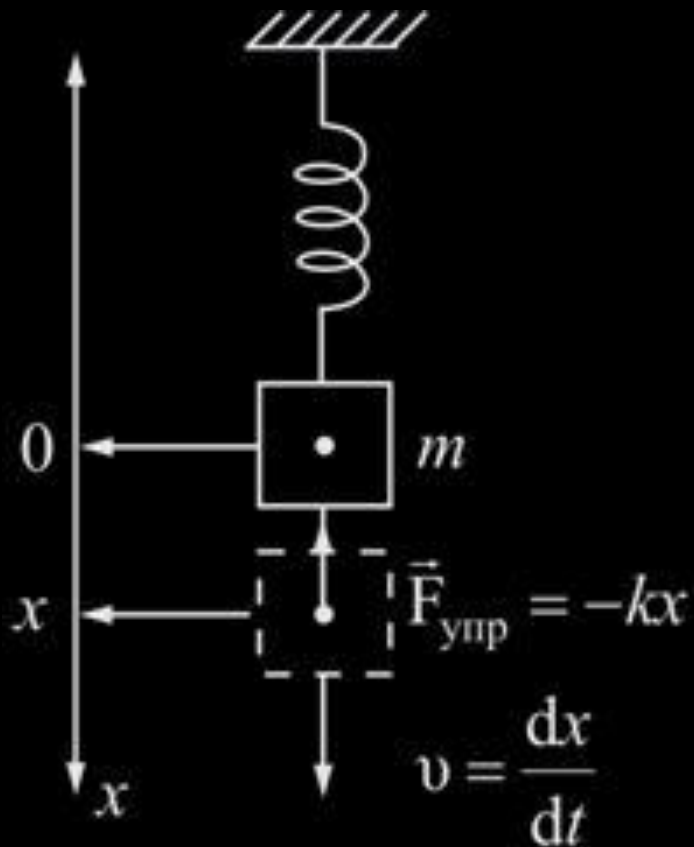
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$



# Уравнение Шрёдингера vs Гармонический



# Уравнение Шрёдингера vs Гармонический



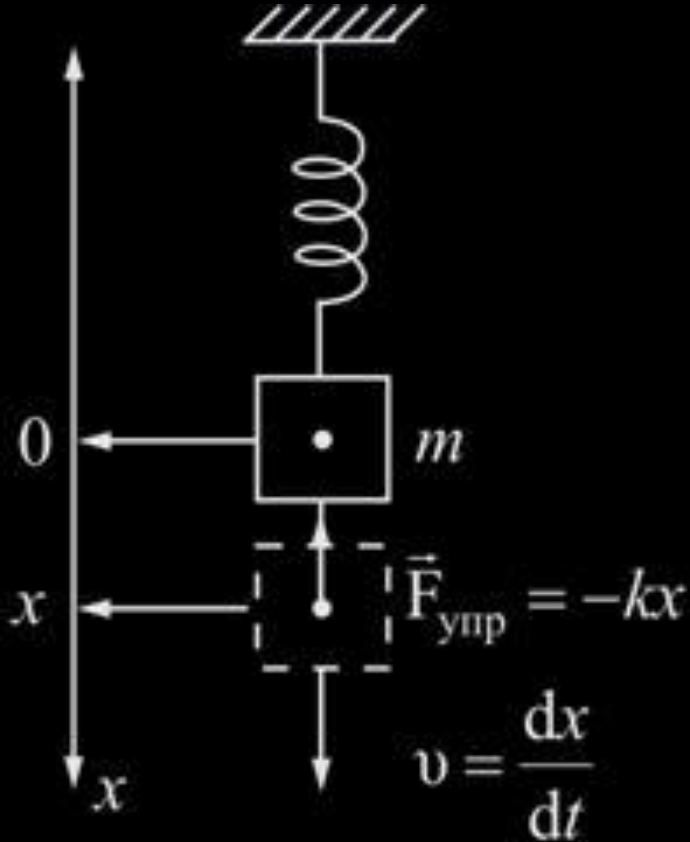
$$F = ma$$

$$F = -kx$$

$$a = \dot{v} = \ddot{x}$$



# Уравнение Шрёдингера vs Гармонический



$$F = ma$$

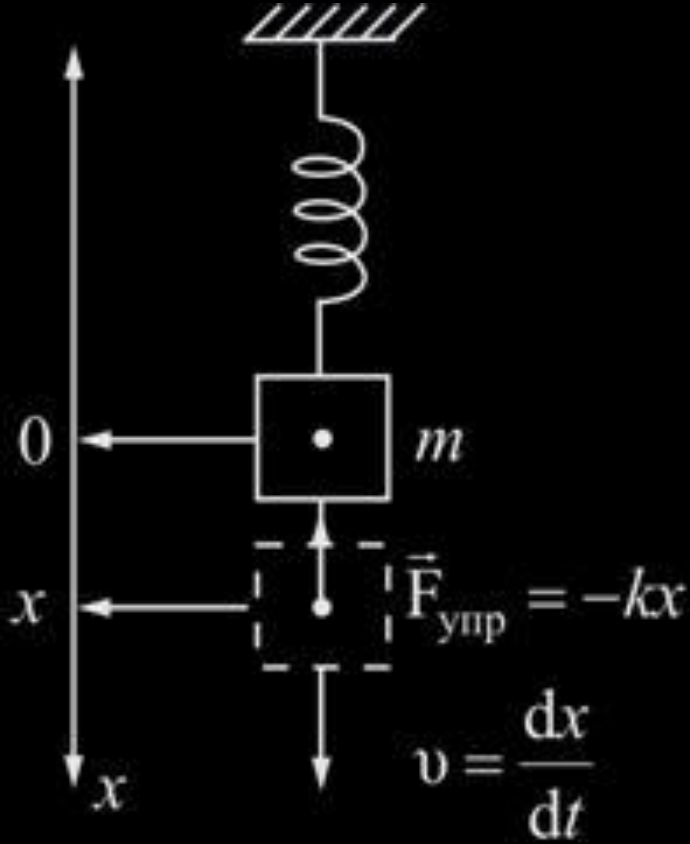
$$F = -kx$$

$$a = \dot{v} = \ddot{x}$$

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0$$



# Уравнение Шрёдингера vs Гармонический



$$F = ma$$

$$F = -kx$$

$$a = \dot{v} = \ddot{x}$$



$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$

## Уравнение Шрёдингера: свободная

ч:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0 \quad \equiv \quad \ddot{x} + \omega_0^2 x = 0$$

# Уравнение Шрёдингера: свободная

ч:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0 \quad \equiv \quad \ddot{x} + \omega_0^2 x = 0$$

$$x(t) = a \sin(\omega_0 t + \alpha)$$

$$x(t) = e^{\lambda t}$$

# Уравнение Шрёдингера: свободная

ча

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0 \quad \equiv \quad \ddot{x} + \omega_0^2 x = 0$$

$U=0$  – для свободной

частицы:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0$$

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m}$$

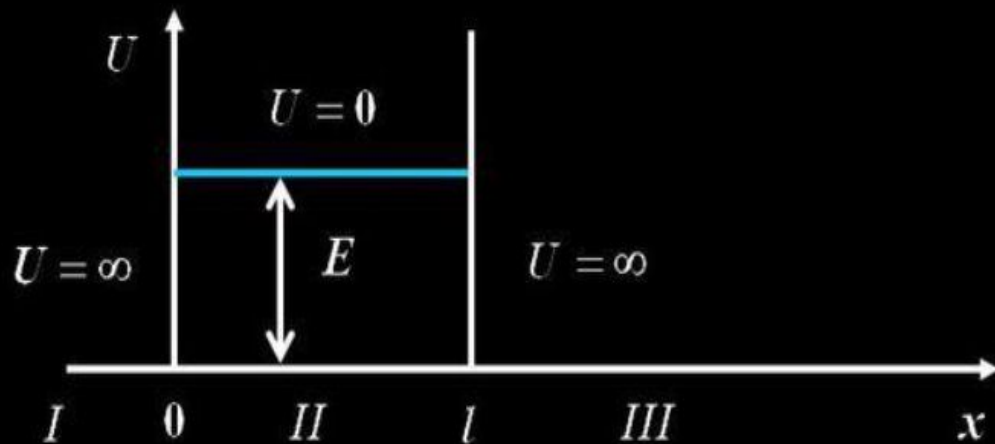
$$x(t) = a \sin(\omega_0 t + \alpha)$$

$$x(t) = e^{\lambda t}$$

Движение свободной  
частицы  
не квантуется!

# Уравнение Шрёдингера: бесконечная потенциальная яма

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$



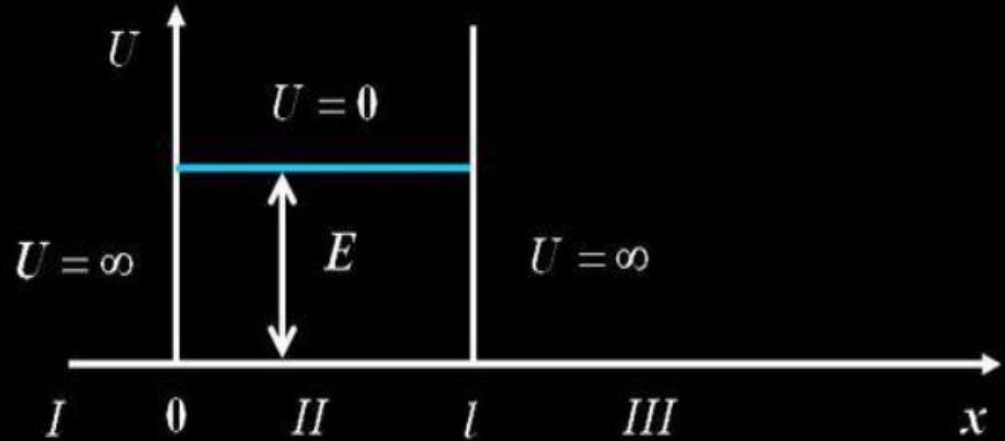


# Уравнение Шрёдингера: бесконечная потенциальная яма

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \omega_0^2 \psi = 0$$

$$\omega_0^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

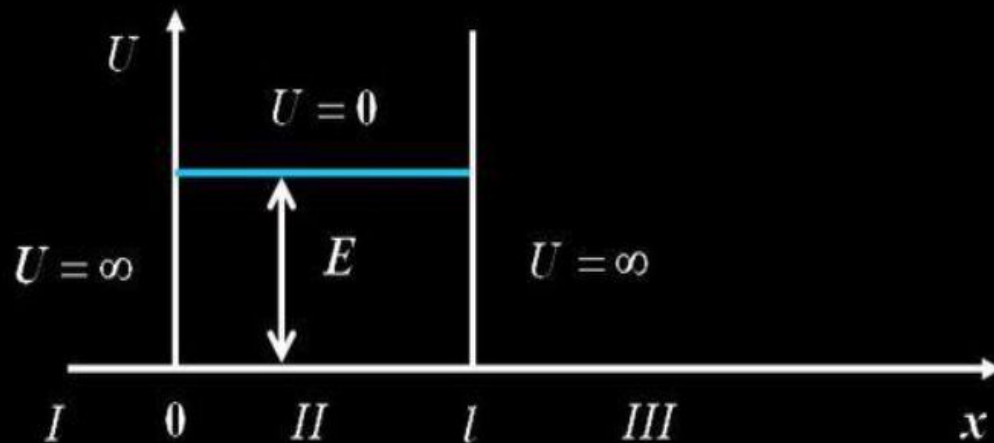


$$I, III \quad \psi \equiv 0$$

$$II \quad 0 \leq x \leq l \quad \psi \neq 0$$

# Уравнение Шрёдингера: бесконечная потенциальная яма

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$



$$\psi(x) = C_1 \sin(\omega_0 x) + C_2 \cos(\omega_0 x)$$

$$x=0: \quad \psi(0) = C_2 \cos(\omega_0 \cdot 0) = 0$$

$$C_2 = 0$$

$$x=l: \quad \psi(l) = C_1 \sin(\omega_0 l) = 0$$

$$\sin(\omega_0 x) = 0$$

## Уравнение Шрёдингера: бесконечная

$$\sin(\omega_0 x) = 0 \quad \omega_0 l = n\pi \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\omega_0 = \frac{n\pi}{l} \quad \omega_0^2 = \frac{n^2 \pi^2}{l^2} \quad \omega_0^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$$

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} n^2$$

# Уравнение Шрёдингера: бесконечная

$$\sin(\omega_0 x) = 0 \quad \omega_0 l = n\pi \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\omega_0 = \frac{n\pi}{l} \quad \omega_0^2 = \frac{n^2 \pi^2}{l^2} \quad \omega_0^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$$

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} n^2$$

$$\psi(x) = C_1 \sin\left(\frac{n\pi}{l} x\right)$$

$$\int_0^l \psi^2 dx = 1 \quad C_1 \int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi}{l} x\right) dx = 1$$

$$C_1 = \sqrt{2/l}$$

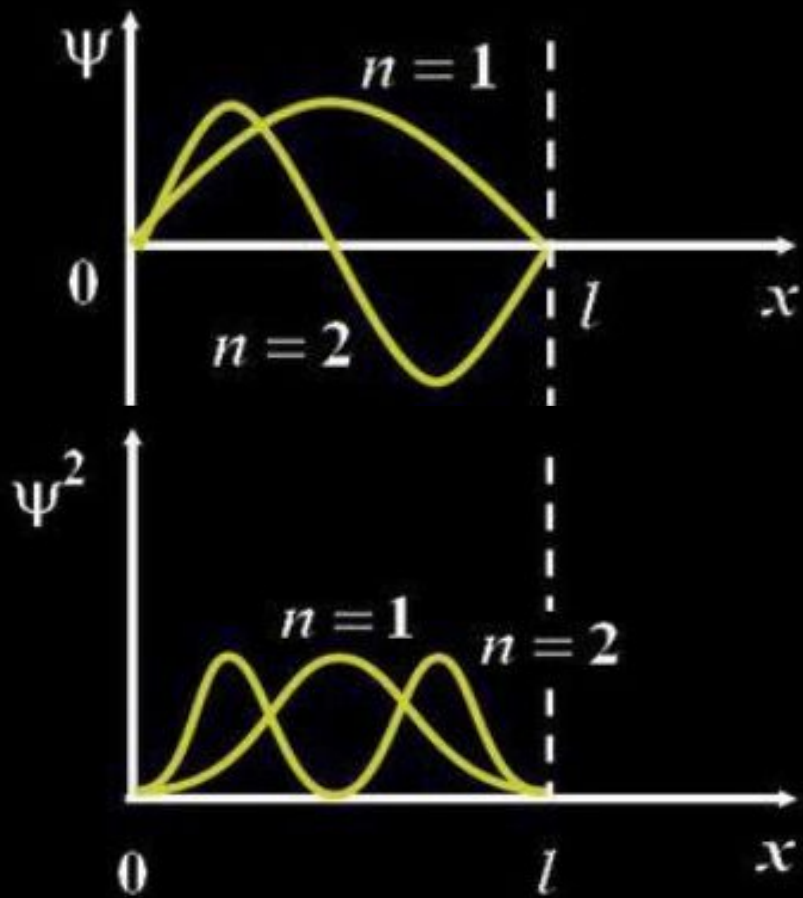
$$\psi(x) = \sqrt{2/l} \sin\left(\frac{n\pi}{l} x\right)$$

# Уравнение Шрёдингера: бесконечная потенциальная яма



$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} n^2$$

# Уравнение Шрёдингера: бесконечная

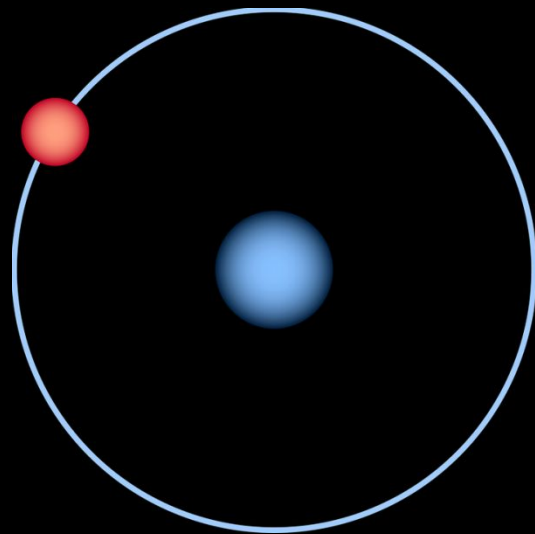
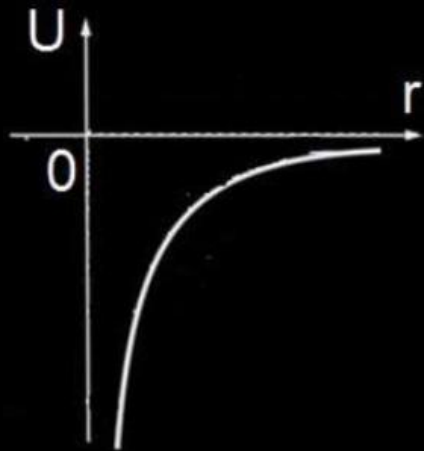


$$\psi(x) = \sqrt{2/l} \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right)$$

# Уравнение Шрёдингера: атом водорода

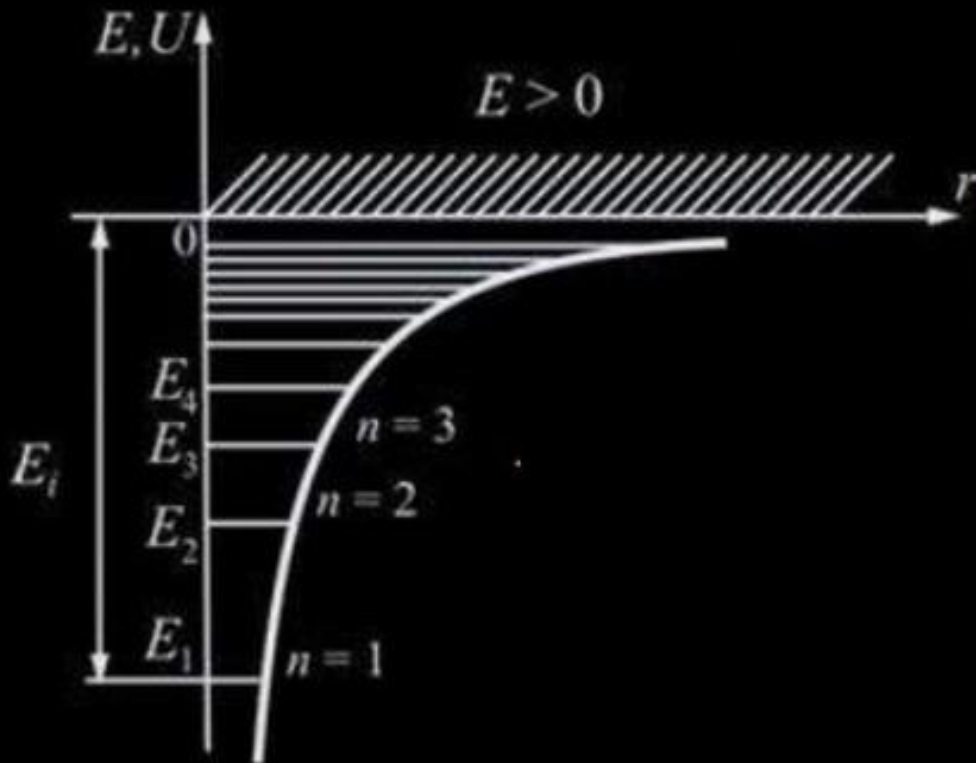
$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0$$

$U = -\frac{ke^2}{r}$  - кулоновский потенциал



# Уравнение Шрёдингера: атом водорода

$$E_n = -\frac{m_e \cdot e^4}{8h^2 \varepsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$





# Уравнение Шрёдингера: атом водорода

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

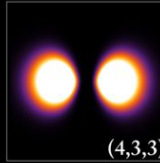
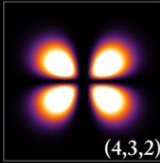
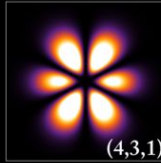
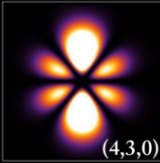
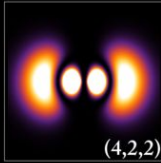
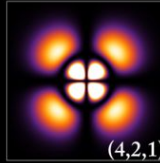
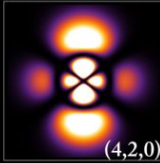
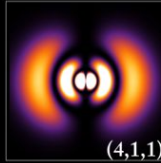
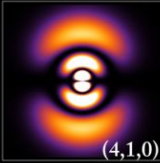
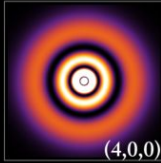
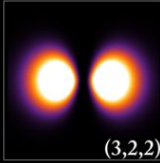
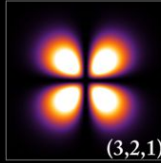
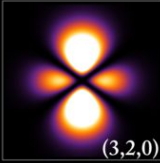
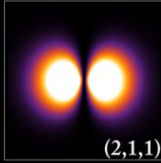
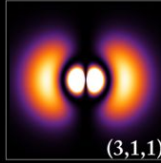
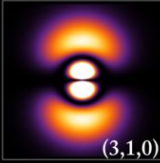
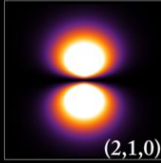
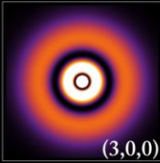
# Уравнение Шрёдингера: атом водорода

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$



# Уравнение Шрёдингера: атом

## водорода



### Hydrogen Wave Function

Probability density plots.

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$



## Уравнение Шрёдингера: еще больше

ε

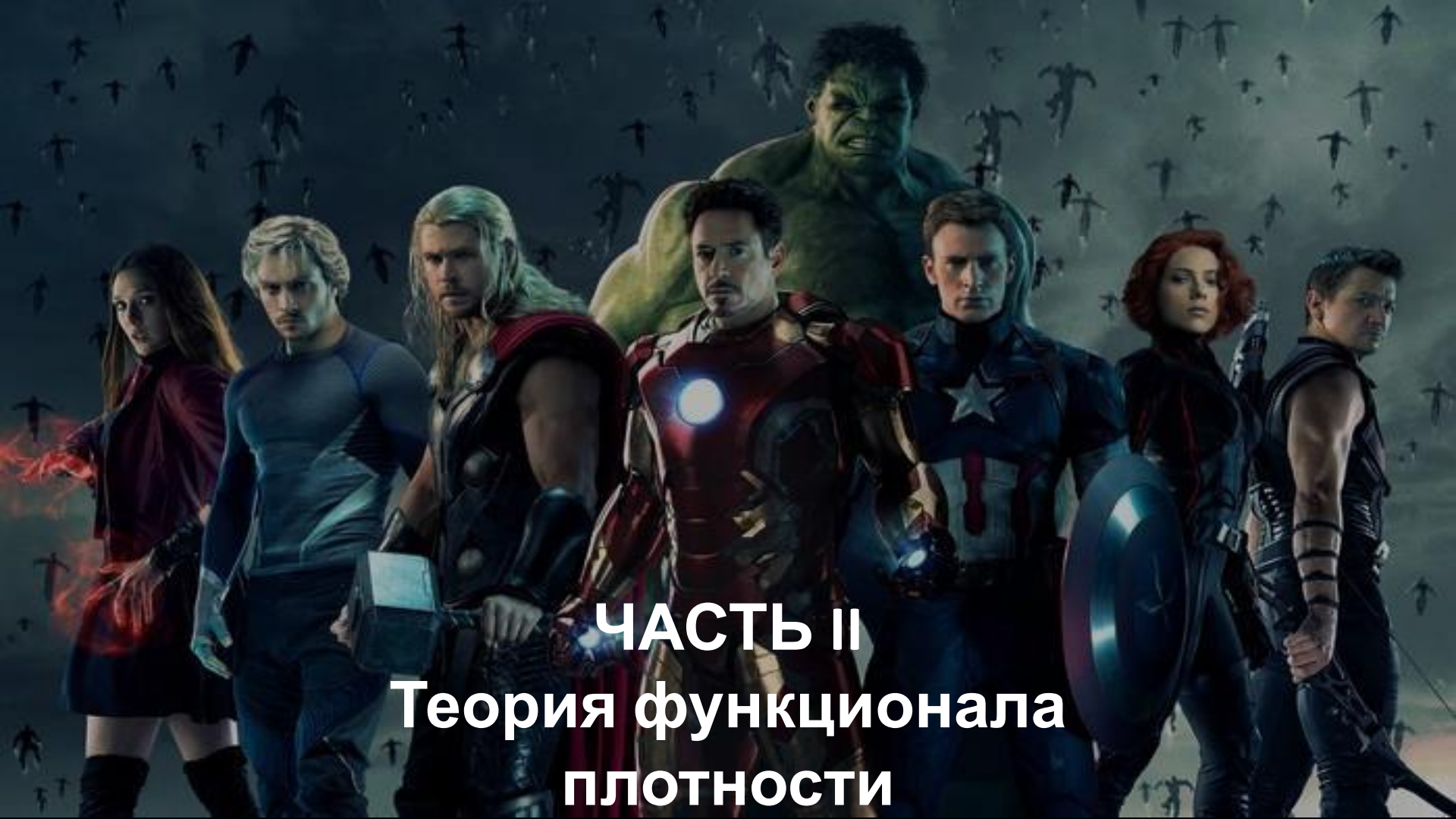
$$\left[ \sum_i^N \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

# Уравнение Шрёдингера: еще больше

ε

$$\left[ \sum_i^N \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$





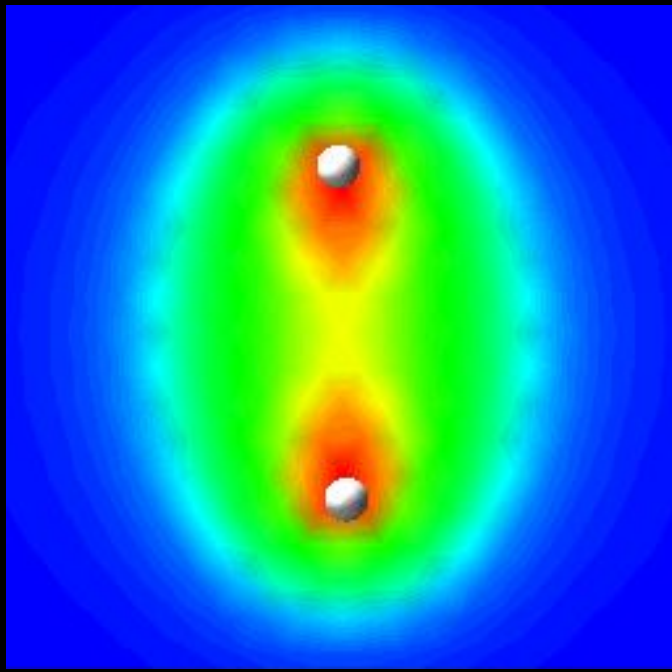
**ЧАСТЬ II**  
**Теория функционала**  
**плотности**

# Электронная

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

3N координат в 3

координаты



# Теоремы Хоэнберга-Кона



Пьер  
Хоэнберг  
1934-2017



Вальтер  
Кон  
1923-2016



Химия,  
1998



# Теоремы Хоэнберга-

## Кона

- 1) *Электронная плотность основного состояния однозначно соответствует многоэлектронной волновой функции основного состояния*
- 2) *Полная энергия основного состояния многоэлектронной системы может быть рассчитана как функционал электронной плотности*

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n]$$

# Обмен и

# корреляция

Кинетическая энергия одной  
частицы

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

«корреляционный»  
член



# Обмен и корреляция

Кинетическая энергия одной частицы

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

«корреляционный»  
член

электростатическое взаимодействие зарядов с электронной плотностью

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

«обменный»  
член



# Обмен и корреляция

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

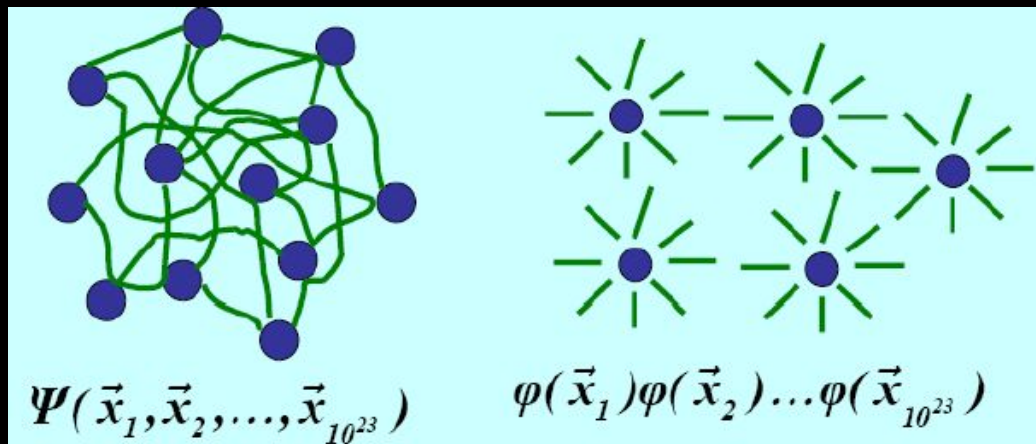
$E_{xc}[n]$  - функционал обменно-корреляционной энергии

Его точный вид неизвестен!



## Уравнения Кона-

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N)$$



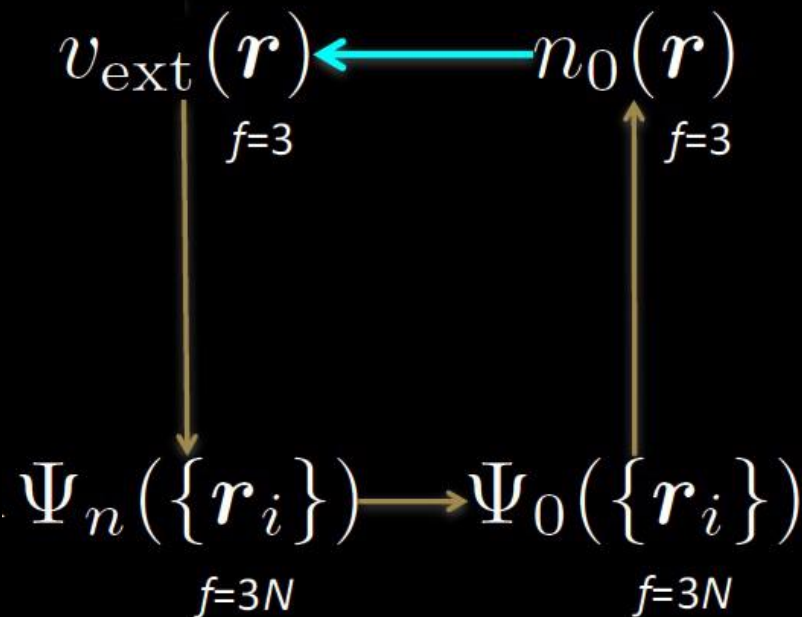
## Уравнения Кона-

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N)$$

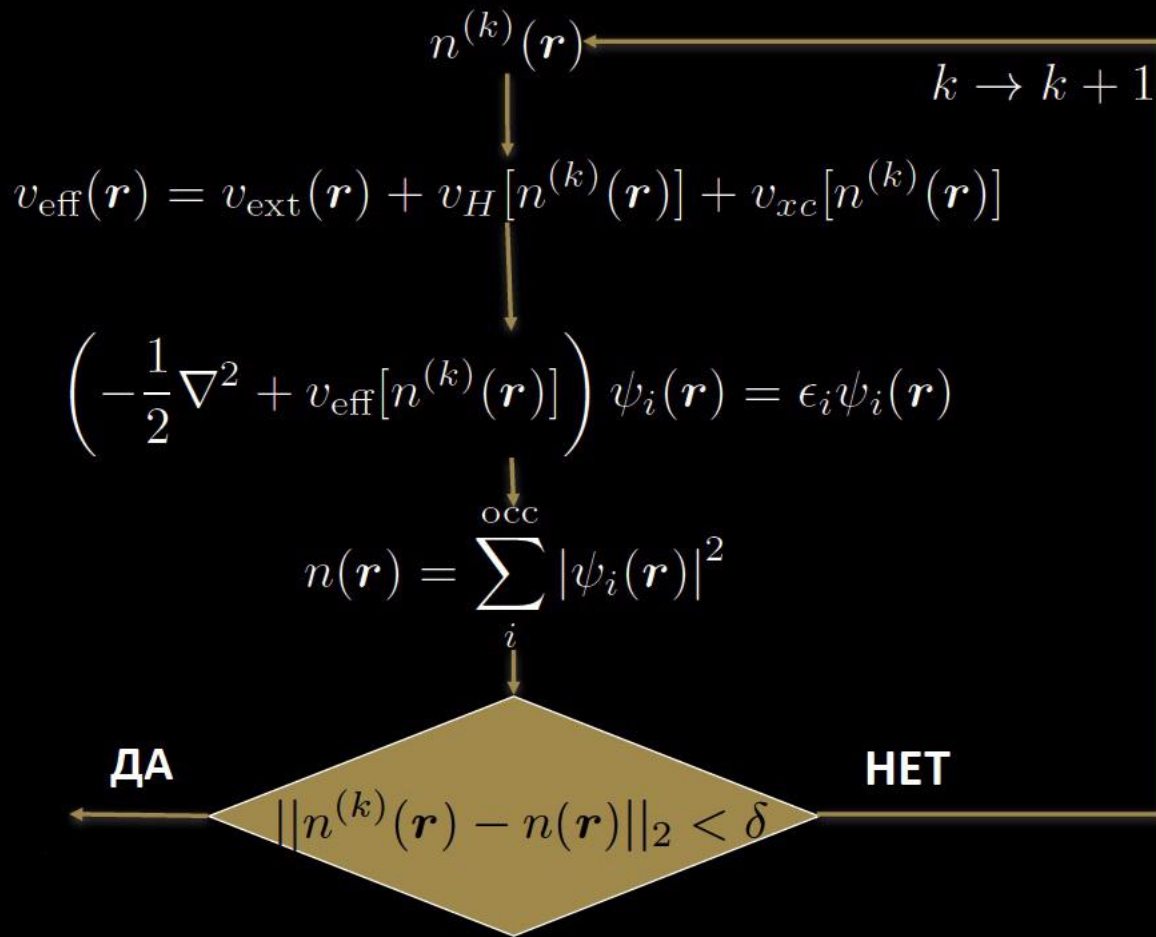
$$n(\mathbf{r}) \equiv n_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

$$v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v_s(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$$



# Уравнения Кона-Шэма



Получаем  
энергию,  
силы и т.д.

# Приближения обменно-корреляционной энергии

LDA – приближение локальной плотности

GGA – обобщенное градиентное приближение

PBE, BLYP, HSE, GW – функционалы в рамках GGA



# Приближения обменно-корреляционной

## Density functional theory is straying from the path toward the exact functional

Michael G. Medvedev<sup>1,2,3,\*†</sup>, Ivan S. Bushmarinov<sup>1,\*†</sup>, Jianwei Sun<sup>4,‡</sup>, John P. Perdew<sup>4,5,†</sup>, Konstantin A. Lyssenko<sup>1,†</sup>

+ See all authors and affiliations

*Science* 06 Jan 2017:  
Vol. 355, Issue 6320, pp. 49-52  
DOI: 10.1126/science.aah5975

**Article**

Figures & Data

Info & Metrics

eLetters

 PDF

### Whither the density in DFT calculations?

The continuing development of density functional theory (DFT) has greatly expanded the size and complexity of molecules amenable to computationally tractable simulation. The conventional metric of success for new functionals has been the accuracy of their calculated

# Приближения обменно-корреляционной энергии

## История DFT с точки зрения электронной плотности

