

Density-Functional Theory

1. Wolfram Koch and Max C. Holthausen *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2001 Wiley-VCH Verlag GmbH, ISBN: 3-527-60004-3
2. Robert G. Parr and Weitao Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, 1989, Oxford
3. Aron J. Cohen, Paula Mori-Sanchez, and Weitao Yang, *Challenges for Density-Functional Theory*, Chem. Rev. 112, 289 (2012)

说明

1. DFT主体其实就是两篇文章，Hohenberg-Kohn Theorem那篇文章和Kohn-Sham Scheme那篇文章。为了用DFT，那么讲授模式可能是一次课讲这两个工作是什么？一次课讲一些程序该怎么操作？考虑到本课程的关注点是理论本身，我们不会关注第二点。同时，第二点本身因程序而异，但同时相互之间本质相通，你像动手的话，就装个VASP，看他的Manual，试！
2. 由于我们的关注点是理论怎么发展起来的，我们一个一个过概念，然后按照历史的顺序去讲关键的突破，参考的就是前面提到的三个文献。基本上都是理论化学家写的。
3. 和HF、post-HF、GW等第一性原理方法不同，DFT理论本身和MBPT之间的联系，目前还不明确。这肯定是个有意思的问题，目前我们无法回答。如果今后几年我们在这方面的理解有小小进展的话，对我们来说，那这将是这门课的一个惊喜。

Density → Pair Density → Thomas Fermi Model → Slater's exchange approximation → Hohenber-Kohn Theorem → v-representability → Levy's constrained search approach and N-representability → Kohn-Sham scheme → Functionals

电子密度函数

DFT，最关键的变量自然是密度，和多体波函数相比，它的变量数从 $3N$ 变成了 3 ，这是数学上，问题简化的关键。需要明确的是两点：

1. 类似思想并不是从DFT才开始，只是说到DFT这里，才真正严格化。在它之前的Thomas-Fermi Theory和Slater's approximation to exchange都是这个思路的理论；
2. 密度和波函数不同，它是一个物理学可观测量（X-ray Diffraction）。因此，它除了数学和逻辑上很严格的证明，本身是有物理思想的。

它与多体波函数之间的联系：

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \cdots \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \cdots d\vec{x}_N$$

特征：1. Non-negative；2. 对实空间积分等于 N ；

3. 在原子核附近有cusp；

$$\psi(r) = C_0 + C_1 r + C_2 r^2 + \cdots$$

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(r) &= \left\{ -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{Z}{r} \right\} \psi(r) = \left\{ -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 (C_1 + 2C_2 r + \cdots)) - \frac{Z}{r} (C_0 + C_1 r + C_2 r^2 + \cdots) \right\} \\ &= \left\{ -\frac{C_1}{r} - \frac{Z}{r} C_0 + \cdots \right\} = E\psi(r) \end{aligned}$$

电子密度函数

在原子核附近，波函数不可能无穷大，因此：
$$-\frac{C_1}{r} - \frac{Z}{r}C_0 = 0$$

进而： $C_1 = -ZC_0$ $\psi(r) = C_0 - ZC_0r + C_2r^2 + \dots$

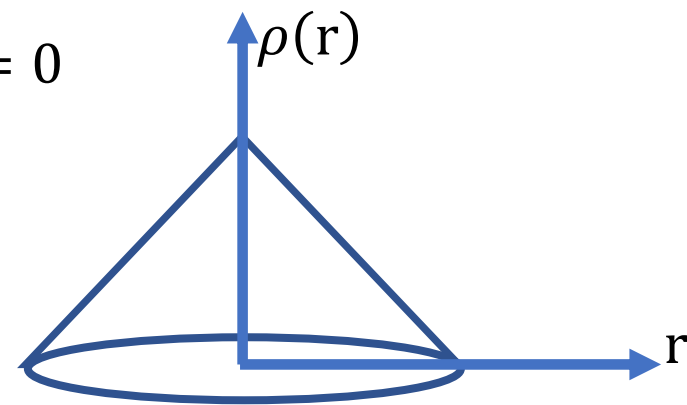
这个波函数，模平方，精度保留到最高次，有：

$$\rho(r) = |C_0|^2$$

$$\frac{d}{dr}\rho(r) = -2Z|C_0|^2 = -2Z\rho(r)$$

Cusp代表一种derivative的不连续，因此有如下cusp condition:

$$\left[\frac{d}{dr} + 2Z \right] \rho(r) = 0$$



电子密度函数

4. 在离原子核很远的真空，势能为零。

$$\hat{H}\psi(r) = \left\{ -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right\} \psi(r) = E\psi(r)$$

对应的本征态解是： $\psi(r) = Ce^{-\sqrt{2E}r}$

相应的密度就正比于： $\rho_E(r) \sim e^{-2\sqrt{2E}r}$

距离很远时，不同本征态里面，肯定是HOMO state的贡献是主导的，因此E对应离化能I。

Electron Pair Density

从密度函数本身，我们其实很难看到多体系统的性质。下面要讨论的概念叫pair density，通过它density关系的分析，多体的一些特性就可以被描述了。

$$\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = N(N-1) \int \cdots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \cdots \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_3 \cdots d\vec{x}_N$$

它描述的是在 $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ 分别发现两个具有自旋 $\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2$ 的电子的几率。由于泡利不相容原理：

$$\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2 = \vec{x}_1) = 0$$

如果我这个系统是一个无相互作用的全同粒子系统，那么它和密度的关系就是：

$$\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{N-1}{N} \rho(\vec{x}_1) \rho(\vec{x}_2)$$

在电子数很大的时候，这个可以近似为（但在分子体系肯定不能这样）：

$$\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_1) \rho(\vec{x}_2)$$

当然，这个只针对无相互作用系统。有相互作用，特别是库仑这种势的时候，要有修正：

$$\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_1) \rho(\vec{x}_2) [1 + f(\vec{x}_1, \vec{x}_2)]$$

这个 $f(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ 就称为correlation factor，它描述的，就是一个粒子的存在对另一个电子的影响。

Electron Pair Density

这个correlation是一个广义的关联，它包含由于波函数交换反对称所带来的效果，通常称为exchange或Fermi correlation，也包含因为电子间相互作用势所带来的correlation，称为Coulomb correlation。

如果把这个式子做个变形： $\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2)[1 + f(\vec{x}_1, \vec{x}_2)]$

写为： $\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_1)[\rho(\vec{x}_2) + \rho(\vec{x}_2)f(\vec{x}_1, \vec{x}_2)]$

定义： $h_{xc}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_2)f(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$

这个量的物理意义就很明确，它代表电子间的相互作用对pair density中第二个电子密度分布的影响。

由于：
$$\iint \rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 = N(N-1) \quad \int \rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2) d\vec{x}_2 = (N-1)\rho(\vec{x}_1)$$

$$\int \rho(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 = \int \rho(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 = N$$

$$\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2) + \rho(\vec{x}_1)h_{xc}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

所以： $\int h_{xc}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) d\vec{x}_2 = -1$ 对任意的 $\vec{x}_1$ 成立。它代表的对第二个电子的影响，等同与一个具有结构的空穴，exchange-correlation hole，这个概念在DFT中经常会被用到。

Electron Pair Density

利用这个概念，相互作用电子系统电子间势能的期待值就是：

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{x}_1)h_{xc}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$$

这个exchange-correlation hole，包含两个贡献，一个是由泡利不相容原理带来的，称为exchange或Fermi hole，一个是由电子间相互排斥带来的，称为Coulomb hole，可记为：

$$h_{xc}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = h_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + h_c^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

前面说过： $\int h_{xc}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) d\vec{x}_2 = -1$

这里，分开后，还有： $\int h_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) d\vec{x}_2 = -1$

这个原因很简单，就是在推出exchange-correlation hole对 $\vec{x}_2$ 积分为-1的时候，只用到了Pauli不相容原理。换句话说，即使没有库仑作用，这项也成立。

因此，在exchange-correlation hole的结构中，exchange hole定义的是主结构。Coulomb hole贡献的是紧邻分布的修正。Coulomb作用改变更多的，是相互作用电子系统的动能期待值部分。这部分也是最难求的部分，也是DFT取得成功的关键。

Electron Pair Density

把这些东西总结下来，我们想强调的是这一点。多体系统总能严格意义上，除了表述最为简单的电子原子核库仑势，就两个部分：

$$T + E_{ee}$$

上面这些概念对我们分析 E_{ee} 很有帮助，对 T ，帮助还不大。而多电子系统的主要难点是 T ，但不管怎样，我们先把这几个该准备的准备了。

人们如果不走多体波函数那条路，想基于密度来计算总能，前后经历了Thomas-Fermi Model、Slater Approximation of Hartree-Fock Exchange (X_α 方法)、DFT三个阶段。直到DFT，很多技术上的难点才想清楚。下面，我们就按历史顺序来依次讲解。

Thomas-Fermi Model

这个是最早的尝试，背景是薛定谔方程建立，人们要研究多电子原子，和Hartree差不多。关于它，有四点我们需要首先说明：

1. 它是一个Model，不是Theory；
2. 这个模型里，多电子原子总能有三项，动能项、与原子核作用项、电子间是经典库仑项，其中第一项在量子力学层面处理，后两项是经典的；
3. 在量子的动能项表述过程中，用了一个局域密度近似的思想。

其中，第二、第三点有DFT里面两篇文章讨论的内容的影子。区别是在Thomas-Fermi Model中这个思想是萌芽思想，既不严格又不实用，因此最后的credit就自然都在DFT那里。但人们在讲DFT的时候，从学科发展规律的角度与客观的角度，都是会提Thomas-Fermi Model的。

这里总能是这样描述的：

$$E_{\text{TF}}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2.$$

(作业2)

其中动能项是对每个局域的点，用与之密度相应的无相互作用均匀电子气动能项来近似。

X_α 方法

前面提到Hartree与HF方法虽然在1930年就已提出了，但在实际分子中量化计算方法的发展实际上从上世纪50年代后期才真正开始。

1951年，作为HF方法的一个简化处理，Slater以密度为基本变量，对non-local & complicated的exchange interaction给了一个近似处理。借用前面概念：

$$E_x = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{x}_1) h_x(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$$

因此，只要有一个简单、合理的近似把exchange hole的分布描述出来，HF的总能就可描述。

Slater认为这个Fermi hole是spherically symmetric and centered around the reference electron at $\vec{r}_1$ 。同时，它的density在一个由 $\rho(\vec{x}_1)$ 决定的半径内是均匀的，外面是零。这个半径就是Wigner-Seitz radius：

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho(\vec{r}_1)^{-1/3}$$

X_α 方法

对这个模型来说，由上式定义，交换能等于：

$$E_x[\rho] = C_x \int \rho(\vec{r}_1)^{4/3} d\vec{r}_1$$

前面我们也提到过，HF本身问题也不小。这个方法早期是作为HF的近似引入的，在具体应用中，为了提高计算质量，人们后来还引入了一个可调参数，因此这个方法也叫 X_α 方法，或Hartree-Fock-Slater方法。

$$E_x[\rho] = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \alpha \int \rho(\vec{r}_1)^{4/3} d\vec{r}_1$$

这个方法在一些物理模型的研究中经常被用到，但在需要预测性的化学量计算中，你就不知道怎么调参数了。因此，套用Koch教材原话：...enjoyed a significant amount of popularity among physicists, but never had much impact in chemistry。

Bohr, Kramers.....John C. Slater William Shockley

Slater Determinant, X_α method, APW method ...

Hohenberg-Kohn Theorems

这两个Theorems是DFT第一篇文章做的事情，产生的背景是固体物理基本概念已成熟，跟电子结构相关的比如能带、赝势、缀加平面波都有了。理论化学上，基于波函数的程序也开始发展但Scaling Behaviors很差。Kohn到巴黎作Sabbatical，和Hohenberg一起做了这个工作。他们的本意是想解决凝聚态体系中总能计算的问题，但实际上除了这个，Kohn-Sham Scheme给出的能带（虽然除特殊态外没有严格的单粒子的对应），在目前固体能带计算中的应用反而更加广泛。

这是一个事实，我们讲的时候还是从他们的出发点，总能计算，开始讲。

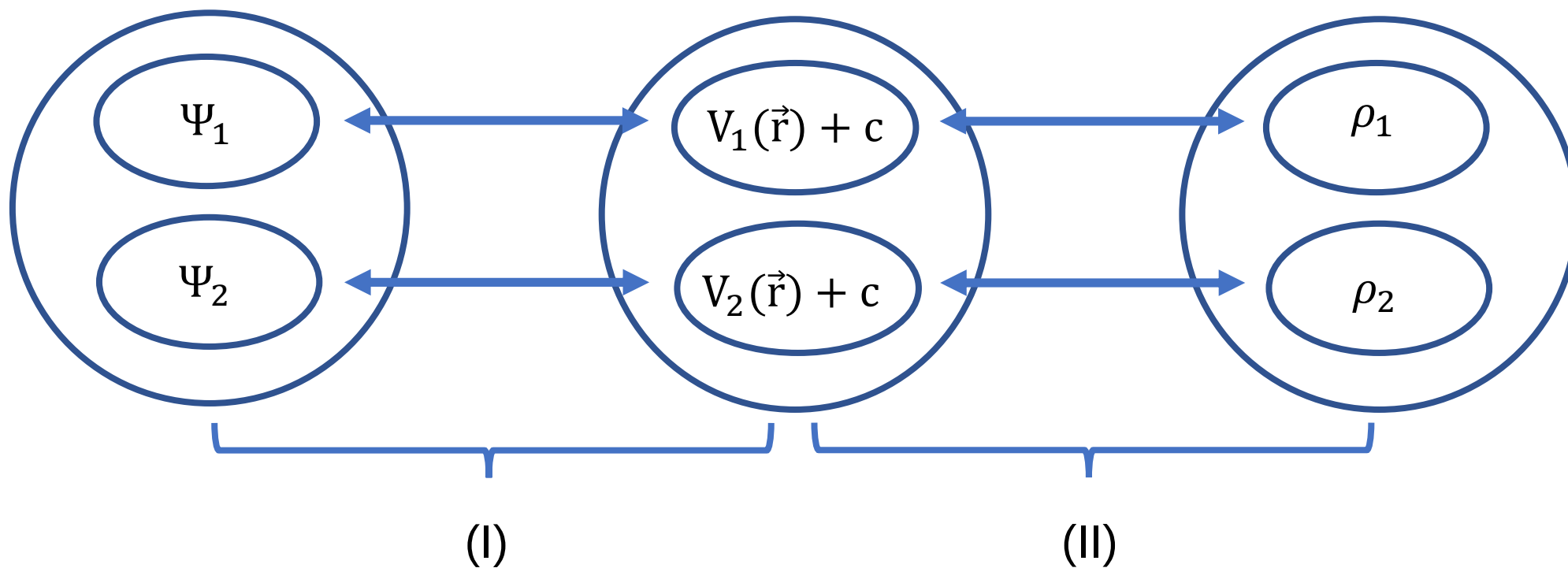
P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. 136, B864 (1964)

Hamilton operator and thus all properties of the system. The proof originally given by Hohenberg and Kohn in their 1964 paper is disarmingly simple, almost trivial and one may wonder why it took about 40 years after Thomas and Fermi first used the density as a basic variable before their approach was put onto a firm physical foundation. Quoting

Wolfram Koch and Max C. Holthausen *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2001 Wiley-VCH Verlag GmbH, ISBN: 3-527-60004-3

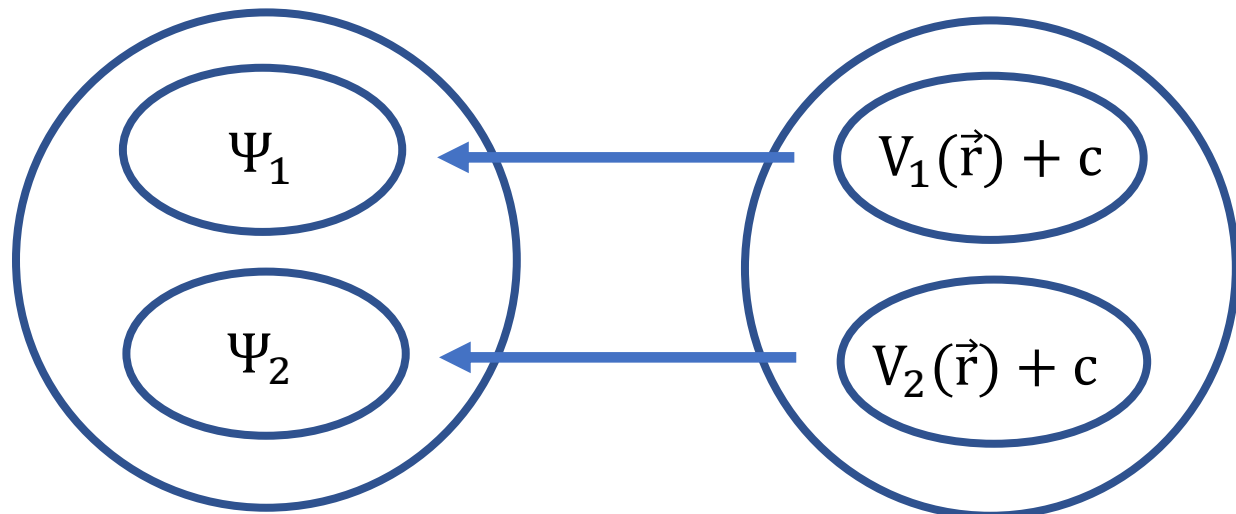
Hohenberg-Kohn Theorem I: Density as the Basic Variable

基态波函数、外势（相差不是常数）、密度分布函数三者一一对应。证明过程中，外势（相差不是常数）处在中间的位置，将两者连接。方法会用到反证，简并先不考虑。



Hohenberg-Kohn Theorem I: Density as the Basic Variable

先看左边这两个框，它们间从右到左的决定关系是很直接的，因为势决定哈密顿量，进而决定波函数。当然，波函数允许兼并。关键是看从右到左的决定关系。



这个时候，我假设右边决定不了左边，有一个基态波函数，对应两个外势。那么，就会有：

$$\left. \begin{aligned} H[v_1]\Psi[v_1] &= E[v_1]\Psi[v_1] \\ H[v_2]\Psi[v_2] &= E[v_2]\Psi[v_2] \end{aligned} \right\} \Psi[v_1] = \Psi[v_2]$$

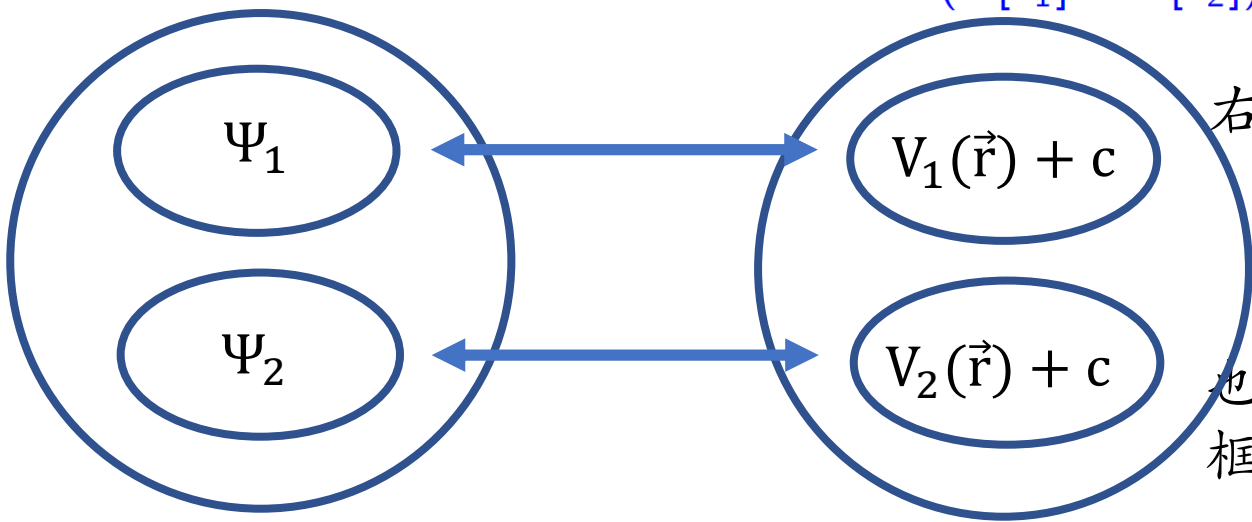
上式减下式，有：

$$(H[v_1] - H[v_2])\Psi[v_1] = \sum_i [v_1(\mathbf{r}_i) - v_2(\mathbf{r}_i)] \Psi[v_1] = (E[v_1] - E[v_2]) \Psi[v_1]$$

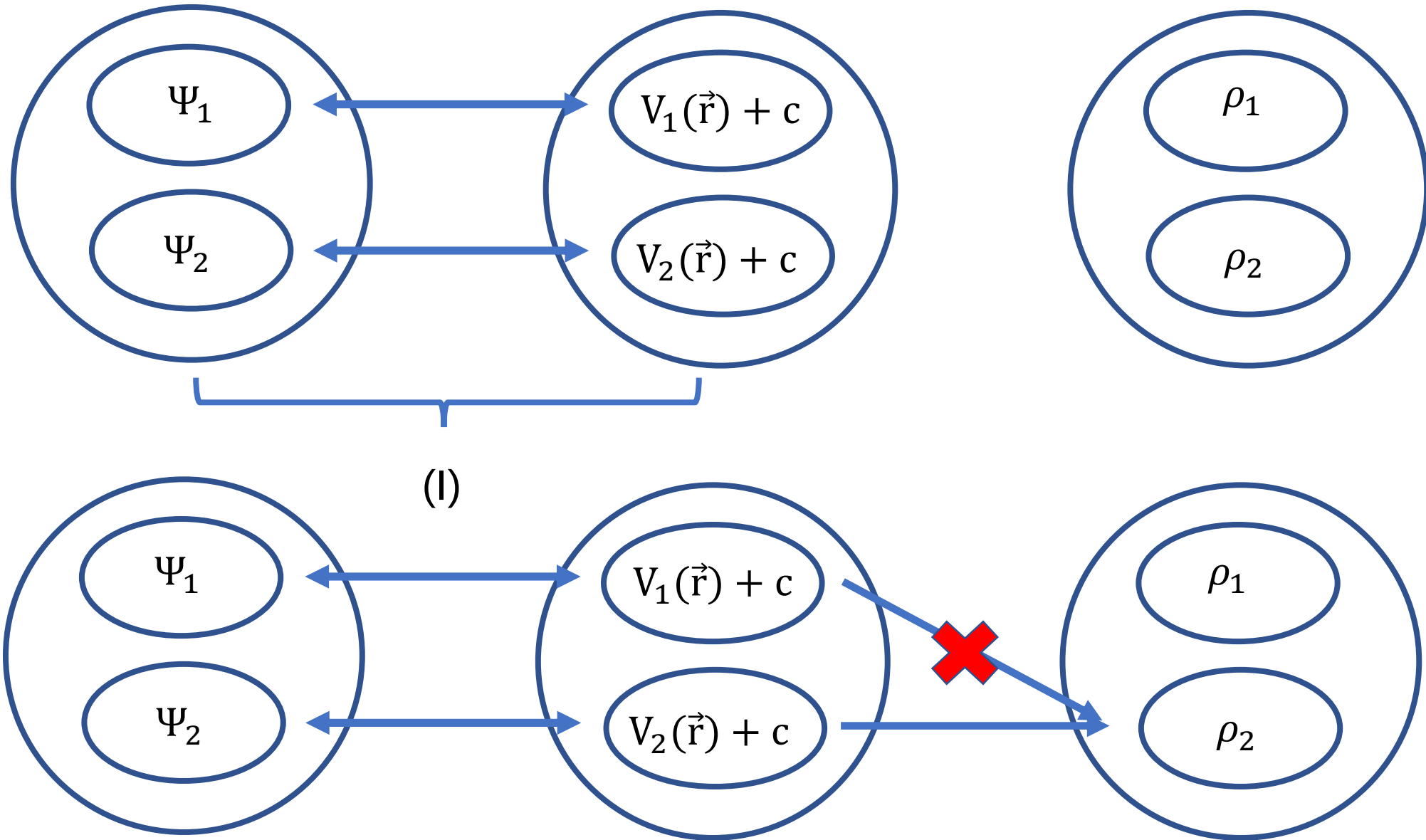
右边两部分都是multiplicative operator，去掉：

$$\sum_i [v_1(\mathbf{r}_i) - v_2(\mathbf{r}_i)] = E[v_1] - E[v_2]$$

也就是说那两个框里面，右边框也可以决定左边框，进而有左边图示。



Hohenberg-Kohn Theorem I: Density as the Basic Variable



Hohenberg-Kohn Theorem I: Density as the Basic Variable

Therefore Ψ and Ψ' , respectively, are different, and we can use Ψ' as trial wave function for $\hat{H}$. We must then have by virtue of the variational principle

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (4-1)$$

or, because the two Hamilton operators differ only in the external potential

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{\text{ext}} | \Psi' \rangle \quad (4-2)$$

which yields

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) \{V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}}\} d\vec{r} . \quad (4-3)$$

Interchanging the unprimed with the primed quantities and repeating the above steps of equations (4-1) to (4-3) we arrive at the corresponding equation

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) \{V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}}\} d\vec{r} . \quad (4-4)$$

Hohenberg-Kohn Theorem I: Density as the Basic Variable

After adding equations (4-3) and (4-4), this leaves us with the clear contradiction

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \text{ or } 0 < 0. \quad (4-5)$$

This concludes the proof that there cannot be two different V_{ext} that yield the same ground state electron density, or, in other words, that the ground state density uniquely specifies the external potential V_{ext} . Using again the terminology of Section 1.2 we can

原文原话:

Inhomogeneous Electron Gas*

P. HOHENBERG†

École Normale Supérieure, Paris, France

AND

W. KOHN‡

*École Normale Supérieure, Paris, France and Faculté des Sciences, Orsay, France
and*

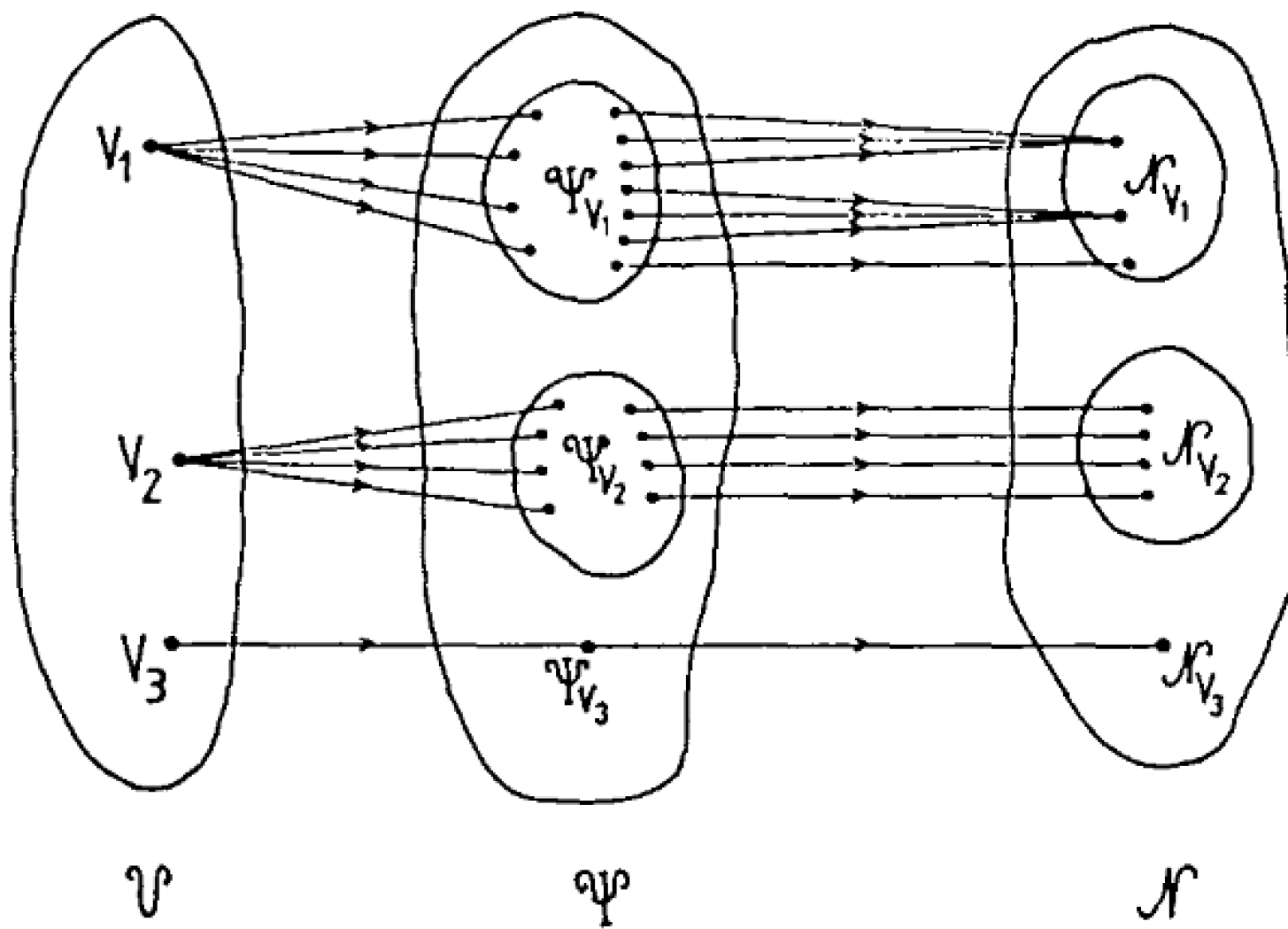
University of California at San Diego, La Jolla, California

(Received 18 June 1964)

Thus $v(\mathbf{r})$ is (to within a constant) a unique functional of $n(\mathbf{r})$; since, in turn, $v(\mathbf{r})$ fixes H we see that the full many-particle ground state is a unique functional of $n(\mathbf{r})$.

Hohenberg-Kohn Theorem I: Density as the Basic Variable

作业3. 按照前面的逻辑, 根据下图, 讨论有简并的时候的情况。



Hohenberg-Kohn Theorem II: The Variational Principle

只要密度和波函数一一对应关系建立起来，那么是波函数泛函的东西就很自然的也是密度泛函了。这样的化，我们可以说总能的三部分：电子系统动能、电子系统相互作用势能、电子外势相互作用势能，就都是密度泛函。写出来就是：

$$E_0[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + T[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho]$$

在HK的文章里，后两项是写在一起的，记为 $F_{\text{HK}}[\rho]$ 。

这里的变分原理说的是对于符合限制条件： $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ 与 $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$ ，且 $\tilde{\rho}(\vec{r})$ 可以由某一外势对应的基态波函数产生。最后一句是关键，叫v-representability。这个v-representability保证的化，就可以用波函数的变分定理了，因为 $\tilde{\rho}(\vec{r})$ 一定对应某多电子波函数 Ψ' ， Ψ' 和这个真实的外势下的基态波函数 Ψ 相比，它对应的能量期待值一定高，因此：

$$E[\tilde{\rho}] = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle > \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E_0[\rho]$$

这也就是说，为了得到基态能量，我的density要遍历所有外势产生的density。

Hohenberg-Kohn Theorems: The v -representability

Let us pause briefly at this point to scratch at a more formal, theoretical problem. The attentive reader might have noticed that we smuggled in the condition ‘and which are associated with some external potential V'_{ext} ’ as a restriction for densities to be eligible in the variational procedure. This restriction marks the so-called V_{ext} -*representability* problem of electron densities. It is the problem that among the many densities one may think of, not all are eligible in the context of the Hohenberg-Kohn theorem. Only those should be considered which are associated with an antisymmetric wave function and a Hamilton operator with some kind of external potential (not necessarily restricted to the kind of potentials we have met so far). Intimately connected is the question of how such densities can be recognized. While this is an important problem in some of the more theoretical aspects of density functional theory (for example, it is not known so far, which conditions densities must obey in order to be V_{ext} -representable), it is only of minor relevance from an application’s point of view. Most importantly, as we will show in the following section this requirement can be replaced by the much weaker condition that the density must stem from an antisymmetric wave function without the explicit connection to an external potential. Such densities are called *N-representable*. Since virtually all practical applications are in one way or the other related to wave function techniques all densities that occur in these applications trivially satisfy this condition. In any case, in spite of representing an exciting intellectual challenge, V_{ext} - or N-representability problems will not bother us any further, since they belong into the domain of theoretical physics rather than computational chemistry.



N-representability

Hohenberg-Kohn Theorems: The v-representability

问题总结:

1. Many “reasonable” densities have been shown to be not v-representable.

[M. Levy, Electron densities in search of Hamiltonians, Phys. Rev. A 26, 1200 (1982)]

[E. H. Lieb, Density functional for Coulomb systems, Int. J. Quantum Chem. 24, 243 (1982)]

2. 在什么情况下，电子密度是v-representable的？是个open question。

[W. Kohn, v-representability and density functional theory, Phys. Rev. Lett. 51, 1596 (1983)]

[J. T. Chayes, L. Chayes, and M. B. Ruskai, Density functional approach to quantum lattice systems, J. Statist. Phys. 38, 493 (1985)]

3. 我们怎么走遍v-representable的density?

4. $F_{\text{HK}}[\rho]$ 的形式是什么?

部分解决方案:

实际计算中，我们会采用Levy constrained-search formulation，在这个formulation，对密度的要求变为它是N-representable。N-representable的density，虽然我们还不知道它怎么处理，但它至少和波函数联系起来了，更直观。同时，这个formulation也为Hohenberg-Kohn Theorems针对非简并基态情况的描述提供了另一种思路。最后，它和后面要讲的Kohn-Sham Scheme也有一定联系。

Levy constrained-search formulation and N-representability

1. 什么是N-representability?

v-representability是说这个density要能够由某个外势所对应的多电子系统的基态产生。

N-representability是说这个density要能够由多电子系统波函数求得，因此，它和后面要讲的Kohn-Sham Scheme存在一定联系。

2. 什么是constrained -search?

$E_0[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{\text{HK}}[\rho]$ 1964年HK说的是search density的时候，在v-representable的density进行search。

Levy说的是什么呢？我们分两步来理解。第一步，针对基态density，有很多多体波函数可以产生。但变分原理告诉我们只有真正的基态对应最低能量期待值，即：

$$\langle \Psi_{\rho_0} | \hat{H} | \Psi_{\rho_0} \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$$

这个式子的左边代表的是对多体波函数的变分。这些多体波函数，对应同一个 ρ_0 。这个 ρ_0 只要是由波函数产生的，就是N-presentable。

Levy constrained-search formulation and N-representability

第二步，是要认识到对多体波函数针对 $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ 作变分给出的是 E_0 ，可以分两步得到。先把多体波函数 Ψ ，是可以按其产生的 ρ 分类，在对每个 ρ 内部的波函数变分。这样的化，所有的 ρ 都是N-representable的。

$$E_0 = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \right\}$$

其中：

$$\min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{E}_{\text{ee}} | \Psi \rangle$$

定义： $F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{E}_{\text{ee}} | \Psi \rangle$

那么基态能量就是：

$$E_0 = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_{\rho} \left\{ \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho] \right\}$$

这个 $F[\rho]$ 和HK的 $F_{\text{HK}}[\rho]$ 的关系是： $F[\rho_0] = F_{\text{HK}}[\rho_0]$ 。对其它密度，它们并不相等。这样，在基态能量对密度变分的时候，由于密度是有多体波函数产生的，那它的要求就变为N-representable。

Levy constrained-search formulation and N-representability

关于简并问题的理解，逻辑就成了这样一个逻辑：如果你的基态是简并的，没关系。每个简并的基态多体波函数会对应一个密度分布。在我们搜寻的时候，我们无非是对简并的密度分布发现了相同的能量期待值而已。

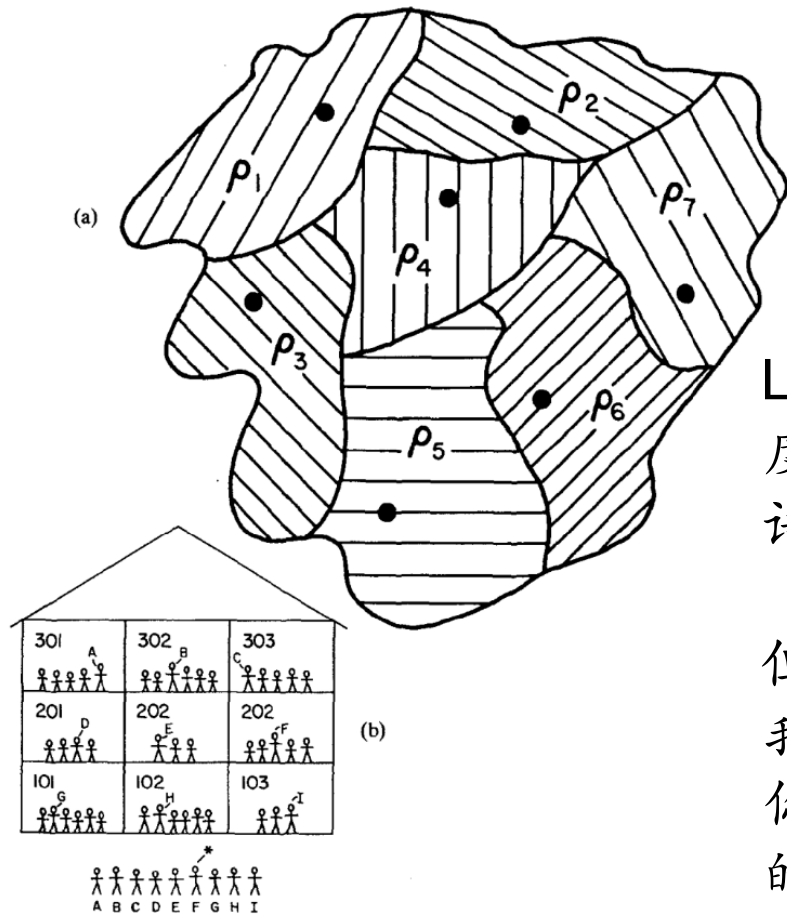


Figure 3.1(a) Percus partition of the N -electron Hilbert space. Each shaded area shown is the set of all Ψ that integrate to a particular ρ . The minimization in (3.4.5) for a particular ρ is constrained to the shaded area associated with this ρ , and is realized by only one point (denoted by $\bullet$) in this shaded area. The minimization in (3.4.8) is over all such points.

Figure 3.1(b) An analogous constrained-search problem. To identify the tallest child in a school, one does not have to line up all of the children in the schoolyard. Instead, one can simply ask the tallest child from each room to come to the schoolyard.

Levy-constrained Search提供了另一个理解HK的思路，由于密度与波函数连接起来了，因此在后期方法发展中，经常利用这个语言来讨论问题。

但就数学严谨性而言，要遍历所有N-representable的density，我们也不知道怎么做？ $F[\rho]$ 什么形式，我们也不知道。因此，你可以说这个formulation提供的只是我们自以为的严谨。它更大的价值，在于for practical reason为交换关联泛函近似的进一步发展尝试提供了思路。

Kohn-Sham Scheme

为了实用性地利用密度泛函这个思想来求解相互作用电子系统基态能量问题，我们需要对 $F[\rho]$ 的基本形式进行一个分析。基于此分析，推出一个对密度求变分的有效方式。

KS scheme起的是这样一个作用。HK在1964年提出之后，Kohn和Sham在1965年即提出了KS scheme。当时，人们对HK的认识还停留在对v-representable的density求变分：

$$E_0 = \min_{\rho} \left\{ \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{\text{HK}}[\rho] \right\}$$

W. Kohn and L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)

但人们不知道 $F_{\text{HK}}[\rho]$ 的样子是什么？人们也不知道v-representable的density怎么处理？

KS在1965年做这篇文章的初衷，就是想利用一组类似于Hartree或HF的自洽方程，针对HK functional表述的总能，提出一个自洽求解的方案。

他们提出这个基于轨道的自洽方程的概念，原因是他们已经认识到在面对多电子原子的电子结构求解的时候，纯基于密度的方法（比如Thomas-Fermi Model）给出的结构比Hartree和HF差很多。其根本原因是在相互作用体系动能项时TF方法的误差太大。基于此认识，他们想借用HF的概念，引入一个系列无相互作用的Fictitious Particles。要求它们的总密度等于相互作用电子体系的真实密度。当然，他们也不知道这个真实密度是什么？但他们至少可以提出一系列自洽方程组进行求解。

Kohn-Sham Scheme

当然，那个时候像v-representable、N-representable这些问题人们还没认识清楚。KS只是for practical reason提出了一个自洽的求解方案，求解 $F_{\text{HK}}[\rho]$ 。现在看，里面有三点很关键：

1. 将 $F_{\text{HK}}[\rho]$ 分为几部分处理，轨道的引入使得电子动能项的主体被抓住；
2. 推出的自洽方程；
3. 用non-interacting v-representable的density来替代interacting v-representable的density来做变分。

在上世纪70年代末、80年代初v-representable、N-representable差不多搞清楚后，用v-representable的密度针对 $F_{\text{HK}}[\rho]$ 的处理很自然的推广至用N-representable的密度针对 $F[\rho]$ 的处理。

基于这个原因，在后期关于DFT中KS scheme的讲解中，人们可以直接跳过用v-representable的密处理 $F_{\text{HK}}[\rho]$ 而直接用N-representable的密度处理 $F[\rho]$ 。我们也采用这个路子。

Kohn-Sham Scheme

明确了这个，我们就可以想我们要处理的总能是：

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left\{ \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho] \right\}$$

动能是个单体算符，但相互作用会影响单体的动能。相互作用势能可以有经典的库仑项，也可以有非经典的贡献。因此， $F[\rho]$ 可分为：

$$F[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho]$$

如果借鉴HF的概念，引入一系列无相互作用的粒子，它们总密度等相互作用电子体系密度，那么 $T[\rho]$ 至少可分为两项。也就是无相互作用系统动能项和相互作用对其修正项。即：

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho]$$

那么，总的 $F[\rho]$ 就等于：

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + T_c[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho]$$

在这个公式里，前两项形式很简单： $T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle$ $J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{x}_1)\rho(\vec{x}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$

把 $T_c[\rho] + E_{\text{ncl}}[\rho]$ 合计为 $E_{\text{xc}}[\rho]$ ，那么 $F[\rho]$ 就等于：

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad \dots \text{其中只有 } E_{\text{xc}}[\rho] \text{ 未知。}$$

Kohn-Sham Scheme

这样的话说到底，我们就是对：

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \{E[\rho]\} = \min_{\rho \rightarrow N} \left\{ \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \right\}$$

而 $E[\rho]$ ，借用无相互作用体系轨道的概念，是可以写成：

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{x}_1) \rho(\vec{x}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{\text{xc}}[\rho]$$

这个时候，结合 $\rho(\vec{x}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{x})|^2$ ，重复我们对Hartree、HF的变分处理，我们是可以得到这里的单粒子轨道需要满足的方程的：

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r})$$

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + V_{\text{xc}}(\vec{r}) + V_{\text{ext}}(\vec{r})$$

$$V_{\text{xc}}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho}$$

自洽

作业4

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{x}_1) \rho(\vec{x}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 + E_{\text{xc}}[\rho] - \int \rho(\vec{r}) V_{\text{xc}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

LDA, GGA and Hybrid Functionals

在这个scheme里面，所有我们不知道的东西，都被放到了 $E_{xc}[\rho]$ 里面，它包含了所有多体相互作用的信息。

在1965年KS文章出来的时候，他们提出了Local Density Approximation (LDA)，假设每个KS orbital上的fictitious电子，在一个坐标 $\vec{r}$ 下感受到的 $V_{xc}[\rho]$ ，等同于它看到的其他位置的电子都具有和这个位置相同的密度，也就是系统处在一个具有 $\rho(\vec{r})$ 的密度的全同电子气 (Homogeneous Electron Gas, HEG) 状态的 $V_{xc}[\rho]$ 。也就是说这个电子本身是短视的。

即使有了类似明确近似的提出，在上世纪60-70年代，基于DFT的实际计算一直没有兴起。当时人们关心DFT，关心的其实都是这个理论本身本质的问题，比如v-representability、比如能量在里面是否是一个广延量、比如如何把它推到有限温度（如Mermin、Levy、Lieb）。

引用无法兴起的原因很简单，就是即使在LDA下， $V_{xc}[\rho]$ 的形式也不知道。更具体得说，就是HEG交换相互作用有Dirac exchange energy functional来表述：

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r}$$

P. A. M. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26, 376 (1930)

但 $E_c^{\text{LDA}}[\rho]$ 的形式，人们不知道。

LDA, GGA and Hybrid Functionals

直到上世纪80年代初，人们基于QMC可以作不同密度下HEG的关联能计算，此问题才解决：

D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).....(CA)

S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys. 58,1200 (1980).....(VWN)

J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B. 23, 5048 (1981) (PZ, 有SIC)

J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992) (PW92)

之后，DFT在具体材料中的应用（特别是固体物理关心的问题中的应用）就瞬间兴起了。

在化学中的应用，就是Generalized Gradient Approximation (GGA)密切相关了。

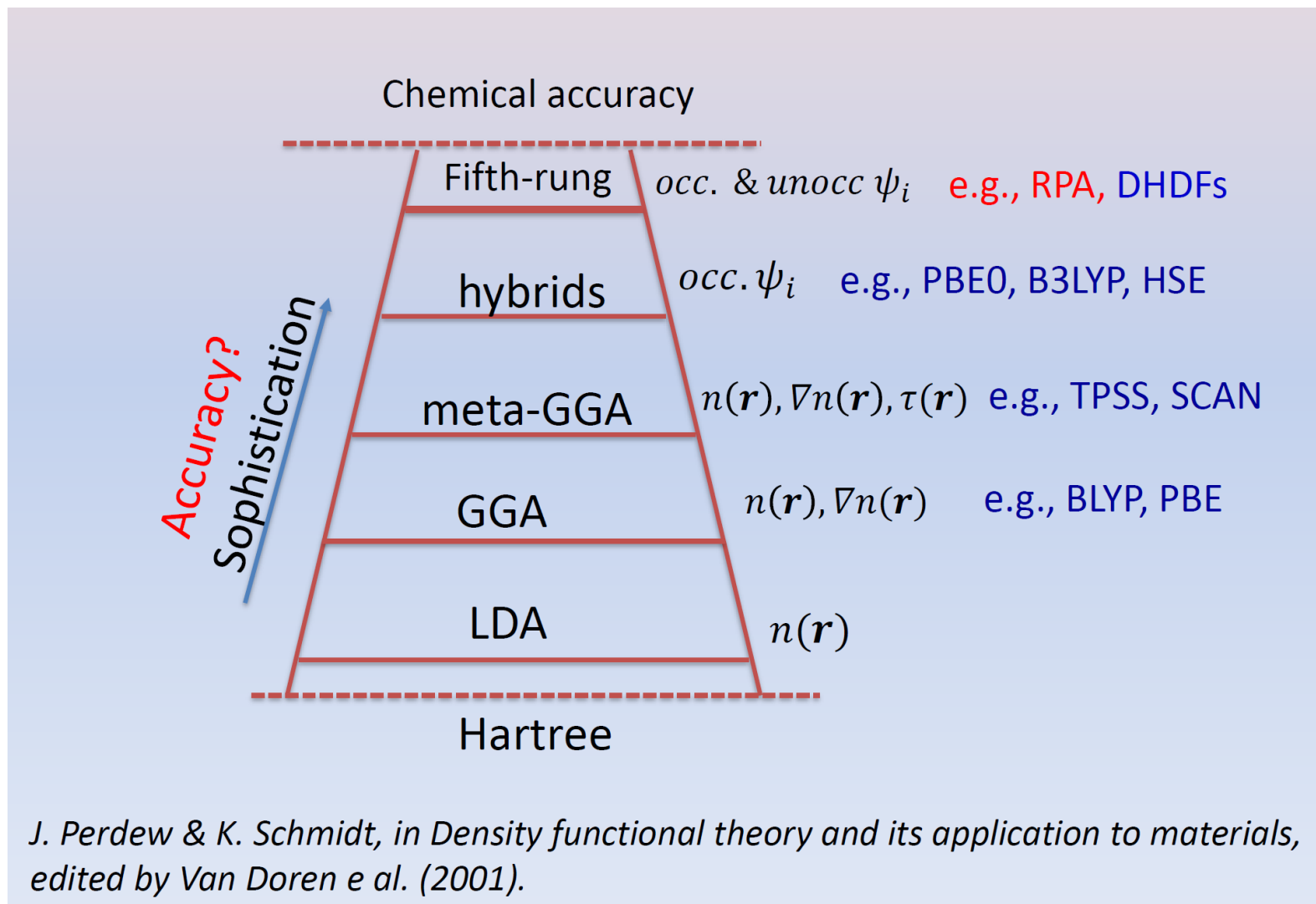
context. One of the first great challenges for DFT in chemistry was to provide an accurate description of geometries and binding energies of simple molecules. DFT was widely used in the solid-state physics community for many years before it was adopted by the computational chemistry community. This is largely due to the fact that the simplest functional, the local density approximation (LDA), did not perform well in many areas of chemistry. Although LDA gives good geometries, it massively overbinds molecules. The seminal work of Becke, Perdew, Langreth, and Parr in the 1980s, which introduced the first derivative of the density in the form of the generalized gradient approximation (GGA), was the first step enabling chemists to use DFT

satisfactorily. The next major advance came with the inclusion of a fraction of Hartree–Fock exact exchange (HF) in the functional, as described by Becke in the early 1990s. This work lead to the development of B3LYP,^{18,19} the most widely used of all the functionals. B3LYP has enjoyed a remarkable performance over a wide range of systems. Although new ideas have been introduced into more recent functionals of different complexity, B3LYP is still the most popular. Developing functionals that improve upon B3LYP will clearly provide a significant advance for DFT.

Aron J. Cohen, Paula Mori-Sanchez, and Weitao Yang, *Challenges for Density-Functional Theory*, Chem. Rev. 112, 289 (2012)

Jacob's Ladder

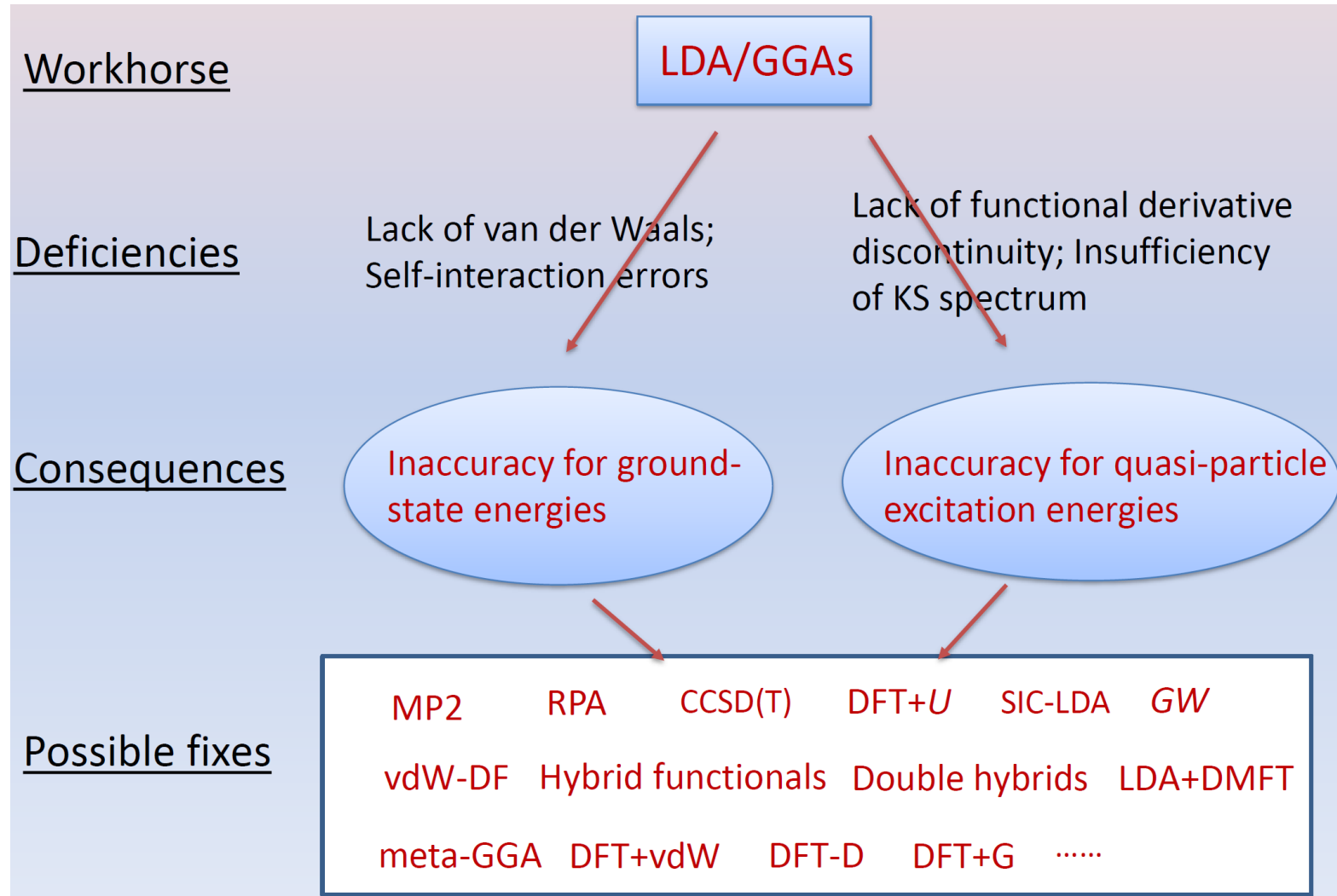
更多改进:



取自中国科技大学任新国老师报告。

Current Status

目前总体应用情况:



取自中国科技大学任新国老师报告。

作业

目前，KS eigenvalue和单粒子激发能之间的联系我们还没有说。对于总能计算方法，这个是我们前面提到的Koopmans Theorem关心的内容。

作业5:

根据前面讲的内容，说出KS eigenvalue与单粒子激发能有关系吗？是什么样的关系？为什么？

作业要求:

作业1：编程，听小伟同学安排（小伟同学批改）。

作业2-5：每个按论文形式写，用最清晰的语言给我讲明白（我批改）。