۳۸۲

قضایای هوهنبرگ و کهن

قضیهٔ اول: برای دستگاه چند ذره‌ای که در حالت پایهٔ (و تحت تأثیر پتانسیل خارجی موضعی، استاتیک و اسکالر) نا تبهگن قرار دارد

تابع توزیع چگالی الکترونی $n(\vec{r})$ به نحو منحصر بفردی توسط پتانسیل بیرونی $v(\vec{r})$ مشخص می‌شود

قضیهٔ دوم: برای یک $v(\vec{r})$ معین انرژی حالت پایهٔ دستگاه چند ذره‌ای تابع منحصر بفردی از $n(\vec{r})$ مربوط به حالت پایه است.

یعنی اگر تعریف کنیم که

$$E_v[n'] = \int V_{ex}(\vec{r})\, n'(\vec{r})\, d\vec{r} + F[n'(\vec{r})]$$

و

$$F[n] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$$

در آن صورت $E_v[n']$ وقتی می‌نیمم است که $n'(\vec{r}) = n(\vec{r})$ باشد.

در اینجا T انرژی جنبشی و U انرژی پتانسیل را نشان می‌دهند:

$$T + U = H = \sum \frac{P_i^2}{2m} + \frac{1}{2}\sum_{i,j}{}' (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^{-1} - Z\sum_{i\alpha} (r_i - R_\alpha)^{-1}$$

به زبان نظریهٔ میدانهای کوانتومی و کوانتش دوم

$$T+U = H = \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{\sigma}\int \nabla \psi_\sigma^{+}(r)\, \nabla \psi_\sigma(r)\, d\vec{r}$$
$$+ \frac{1}{2}\sum_{\sigma,\sigma'}\iint (\vec{r} - \vec{r}')^{-1}\, \psi_\sigma^{+}(r)\, \psi_{\sigma'}^{+}(r')\, \psi_{\sigma'}(r')\, \psi_\sigma(r)\, d\vec{r}\, d\vec{r}'$$
$$+ \sum_{\sigma\alpha}\int V_{ex}(\vec{r} - \vec{R}_\alpha)\, \psi_\sigma^{+}(\vec{r})\, \psi_\sigma(\vec{r})\, d\vec{r}$$

$$F[n] = \frac{1}{2}\int \frac{n(\vec{r})\, n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\, d\vec{r}\, d\vec{r}' + G[n]$$

انرژی الکترواستاتیک $= \frac{1}{2}\sum_{i,j \atop i\neq j} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$

اثبات قضایای هوهنبرگ و کوهن

هامیلتونی غیرنسبیتی و مستقل از زمان یک دستگاه بس‌فرمیونی به صورت زیر است

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W}$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\sigma} \int d^3r \; \psi_{\sigma}^{\dagger}(r) \, \nabla^2 \psi_{\sigma}(r)$$

$$\hat{V} = \sum_{\sigma} \int d^3r \; \psi_{\sigma}^{\dagger}(r) \; v(r) \; \psi_{\sigma}(r)$$

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int d^3r \, d^3r' \; \psi_{\sigma}^{\dagger}(r) \, \psi_{\sigma'}^{\dagger}(r') \; w(r,r') \; \psi_{\sigma'}(r') \psi_{\sigma}(r)$$

فرض می کنیم برهمکنش دو ذره ای مشخص باشد (مثلاً کولنی) و دستگاه تحت تأثیر پتانسیل خارجی $v(r)$ قرار داشته باشد

$$\mathcal{V} = \{ v \; | \; \text{مجموعه} \}$$ $v \equiv$ یک پتانسیل استاتیک و موضعی تک ذره ای

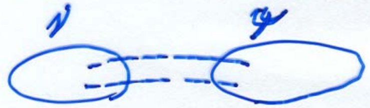
برای یک v معین، حل معادله $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ به حصول حالت پایه ناتبهگن $|\psi_G\rangle$ ی دستگاه N-فرمیونی منجر می شود.

$$H|\psi_G\rangle = E_{gs}|\psi_G\rangle$$

$\Psi = \{$ مجموعه ψ ها یی است که از حل معادله شرودینگر با $v \in \mathcal{V}$ بدست می آید $\}$

نگاشت C را در نظر می گیریم

$$C : \mathcal{V} \longrightarrow \Psi$$



For any $\Psi_{gs} \in \Psi \;\; \exists \; v \;\; \ni \; v \in \mathcal{V} \, , \; C(v) = \Psi_{gs}$

این نگاشت surjective است، چراکه به این طریق ساخته شده است. اولاً نگاشت است (هر v به یک Ψ ختم می شود و Ψ ها ناتبهگن اند)

اینک مجموعه چگالی ها را درست می کنیم که به هر یک از Ψ های مجموعه Ψ مربوط می شوند

$$n(r) = \langle \Psi | \hat{n}(r) | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_\sigma \psi^\dagger_\sigma(r) \psi_\sigma(r) | \Psi \rangle$$

$$n(r) = \sum_\sigma \int dx_2 \cdots dx_N \, | \Psi(r\sigma, x_2 \cdots x_N) |^2$$

نگاشت بعدی را ملاحظه کنید

$$D : \Psi \longrightarrow \mathcal{N}$$

$\mathcal{N} = \{$ مجموعه $n(r)$ هایی است که به Ψ_{gs} ها مربوط می شوند $\}$

این نگاشت نیز surjective است یعنی

For any $n \in \mathcal{N} \;\; \exists \; \Psi \in \Psi \;\; \ni \;\; D(\Psi) = n$

لب کلام قضیه هوهنبرگ و کوهن این است که نگاشت های C و D injective (یعنی یک به یک) اند ⇐ نگاشتها bijective هستند. به عبارت دیگر نگاشتها معکوس پذیر اند

اثبات: در مورد نگاشت C، باید نشان داد شود که دو
v و v' مختلف ($v \neq v' + const$) به دو Ψ و Ψ' مختلف
منجر می‌شوند.

$$(T+W+v)|\Psi\rangle = E_{gs}|\Psi\rangle$$

$$(T+W+v')|\Psi'\rangle = E'_{gs}|\Psi'\rangle$$

اگر $|\Psi\rangle = |\Psi'\rangle$ باشد، آنگاه

$$(v-v')|\Psi\rangle = (E_{gs}-E'_{gs})|\Psi\rangle$$

چون $v-v'$ یک عملگر ضربی است

$$v - v' = E_{gs} - E'_{gs} = const$$

فرض بر این است که $|\Psi\rangle$ روی مجموعه‌ای با اندازه مثبت صفر نیست (positive measure). این شرط قاعدتاً برقرار است.

در مورد نگاشت D باید نشان دهیم که اگر $|\Psi\rangle \neq |\Psi'\rangle$ باشد، آنگاه $n(r) \neq n'(r)$ خواهد بود. این کار را با استفاده از برهان خلف انجام می‌دهیم:

$$E_{gs} = \langle\Psi|H|\Psi\rangle < \langle\Psi'|H|\Psi'\rangle \quad \text{(Rayleigh-Ritz)}$$

$$E_{gs} < \langle\Psi'|H' + v - v'|\Psi'\rangle$$

$$E_{gs} < E'_{gs} + \int n'(r)\,[v(r) - v'(r)]\,d^3r$$

اگر برعکس شروع می‌کردیم به رابطه زیر می‌رسیدیم

$$E'_{gs} < E_{gs} + \int n(r)\,[v'(r) - v(r)]\,d^3r$$

اگر $n'(r) = n(r)$ می‌بود، به تناقض $E_{gs}+E'_{gs} < E_{gs}+E'_{gs}$ می‌رسید.

بنابراین عکس نگاشت D ممکن و منحصر بفرد است

$$D^{-1}: \; n(r) \longrightarrow |\Psi[n]\rangle$$

نتیجه این که مقدار انتظاری هر مشاهده پذیر $\hat{O}$ یک تابعی منحصر به فردی از چگالی است

$$\langle \Psi[n] | \hat{O} | \Psi[n] \rangle = O[n]$$

عکس نگاشت $(CD)^{-1}$

$$(CD)^{-1}: \; n(r) \longrightarrow v(r)$$

چگالی حالت پایه پتانسیل خارجی را به نحو منحصر به فردی مشخص می کند

قضیه دوم هوهنبرگ وکوهن درباره خصوصیت وردشی تابعی انرژی است.

$$E_{v_0}[n] := \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} + \hat{V} | \Psi[n] \rangle$$

فرض کنید چگالی حالت پایه دستگاهی با پتانسیل خارجی v_0 برابر $n_0(\vec{r})$ باشد و انرژی حالت پایه آن را با E_0 نشان می دهیم. حالت های $|\Psi[n]\rangle$ که به کمک نگاشت D^{-1} توسط المان های مجموعه $\mathcal{N}$ درست شده اند را در نظر بگیرید. بنابر اصل ریلی - ریتز داریم

$$E_0 < E_{v_0}[n] \quad (n \neq n_0)$$

$$E_0 = E_{v_0}[n_0]$$

بنابراین چگالی حالت پایه یک دستگاه بس-فرمیونی دقیقاً از طریق کمینه سازی تابعی $E_{v_0}[n]$ به دست می آید

$$E_0 = \min_{n \in \mathcal{N}} E_{v_0}[n]$$

توجه کنید که D به پتانسیل خاص بستگی ندارد. بنابراین

$$E_{v_0}[n] = F_{HK}[n] + \int d^3r \, v_0(r)\, n(r)$$

$$F_{HK}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n] \rangle$$

تابعی F_{HK} یک تابعی جهانشمول است، به این معنی که به v_0 بستگی ندارد. بنابراین F_{HK} برای اتم ها، مولکول ها و جامدات به یک شکل است.

مفهوم اساسی قضایای هوهنبرگ و کوهن با سه عبارت

(i) عکس پذیری invertibility

(ii) وردشی variational

(iii) جهانشمول بودن Universality

جمع بندی می شود.

این قضایا برای دستگاه های بوزونی، تبهگن، غیراسکالر، اسپینی، نسبیتی، وابسته به دما، وابسته به زمان ... تعمیم داده شده اند. قبل از مطرح کردن این تعمیم ها، ضرورت دارد با مشکلات این نظریه آشنا شویم.

مشکل v- نمایش پذیری

تعریف: Pure state v-representability (PSV - نمایش پذیری)

تابع $n(r)$ را PSV - نمایش پذیر می نامند هرگاه $n(r)$ چگالی حالت پایه (تبهگن یا ناتبهگن) هامیلتونی $\hat{H} = \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}$ با پتانسیل خارجی و موضعی $v(r)$ باشد.

فرض بر این است که تعداد ذرات، N، و نوع برهمکنش بین ذرات مشخص باشد

به طریقی که ما $F_{HK}[n]$ و $E_{v_0}[n]$ را ساخته ایم، این تابعی ها فقط برای $n(r)$ های PSV - نمایش پذیر معنی دارند. لذا دو سؤال پیش می آید

سؤال اول - فرض کنید یک تابع خوش رفتار غیرمنفی $n(r)$ داشته باشیم. آیا همیشه می توان یک پتانسیل خارجی و موضعی $v(r)$ پیدا کرد که چگالی حالت پایهٔ مربوط به آن همین $n(r)$ باشد؟ به عبارت دیگر آیا کلیه $n(r)$ ها PSV - نمایش پذیرند؟

سؤال دوم: اگر جواب منفی است، آیا می توان حوزه عملکرد تابعی $F_{HK}[n]$ را به چگالی هایی که v - نمایش پذیر نیستند گسترش داد؟

چرا این سؤال ها مهم هستند؟

مشکل در اعمال اصل وردشی نهفته است. دیدیم که

$$E_0 = \min_{n(r) \in \mathcal{N}} E_{v_0}[n]$$

درصورتی که استفاده از کلیه n ها مجاز بود، معادله

$$\frac{\delta}{\delta n(r)}\left[E_{v_0}[n]-\mu\int n(r)\,d^3r\right]=0$$

مسئله ما را حل می‌کرد. اما چنین نیست. لذا مشخص شدن مجموعه n های PSV - نمایش پذیر ضروری است. امید اولیه H-K این بود که کلیه توابع خوش رفتار و غیرمنفی $n(r)$ PSV - نمایش پذیر باشند. اما این امید بسیار خوش‌بینانه بود. در سال‌های بعد نشان داده شد که گروه‌هایی از چگالی‌ها ی v - نمایش ناپذیر وجود دارند

Levy و Lieb (۱۹۸۲) به طور مستقل چنین پیشنهاد کردند: دستگاهی در نظر بگیرید با q حالت پایهٔ تبهگن

$$|\Psi_1\rangle \cdots |\Psi_q\rangle$$

سپس ماتریس چگالی آماری فن نویمن را درست کنید

$$\hat{D}=\sum_{i=1}^{q} d_i\,|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \qquad d_i^*=d_i\geq 0$$

$$\sum_i d_i=1$$

بنا به تعریف ensemble density (چگالی آنسامبل) عبارتست از:

$$n_D(r)=\mathrm{Tr}\left[\hat{D}\,\hat{n}(r)\right]=\sum_{i,j}\langle\Psi_j|d_i|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\hat{n}(r)|\Psi_j\rangle$$

$$=\sum d_i\,\langle\Psi_i|\hat{n}(r)|\Psi_i\rangle$$

$$n_D(r)=\sum d_i\,n_i(r)$$

لوی و لیب در مقالات جداگانه‌ای نشان دادند که نمی‌توان دستگاهی با حالت‌های پایهٔ تبهگن (یا ناتبهگن) پیدا کرد که به چگالی آنسامبلی فوق‌الذکر منجر شود. یعنی $n_D(r)$ نمی‌تواند PSV نمایش پذیر باشد

توابع $n_D(r)$ را توابع آن سامبل نمایش پذیر می نامند (EV-نمایش پذیر) تعمیم قضیه دوم هوهنبرگ-کوهن و اعمال اصل وردش در مورد این دسته از توابع براحتی صورت می گیرد.

به جای زیرفضای Ψ_V، $V \in \mathcal{V}$، مجموعه ماتریس های چگالی زیر را در نظر بگیرید

$$\mathcal{D}_V = \left\{ \hat{D} = \sum_{i=1}^{q} d_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \, , \, d_i^* = d_i \geq 0 \, , \, \sum_{i=1}^{q} d_i = 1 \right\}$$

به مجموعه چگالی های EV-نمایش پذیر $\mathcal{N}_V$ می نگریم و استدلال های قبلی را تکرار می کنیم. اگر $V - V' \neq const$ باشد مجموعه های $\mathcal{N}_V$ و $\mathcal{N}_{V'}$ disjoint (مجزا از هم) خواهند بود

با گسترش تابعی هوهنبرگ-کوهن به تابعی که چگالی های EV-نمایش پذیر را نیز در بر می گیرد به تعریف زیر می رسیم

$$F_{EHK}[n] = Tr\left\{ \hat{D}[n] \left(\hat{T} + \hat{W} \right) \right\} = \sum_i d_i \langle\Psi_i|\hat{T}+\hat{W}|\Psi_i\rangle$$

$D[n]$ می تواند هر یک از ماتریس های چگالی فوق الذکر باشد که به پتانسیل منحصر بفرد $V[n]$ مربوط است.

بنابراین تابعی انرژی کل در اینجا دارای همان خواص وردشی است که قبلاً به آن اشاره شد.
ممکن است حدس بزنیم که کلیه توابع خوش رفتار غیرمنفی EV-نمایش پذیرند. اما این امید نیز کاملاً درست نیست.
مثال های ناقض این نظر توسط English-English ارائه شده است

$$n(x) = \left(a + b|x|^{\alpha + \frac{1}{2}} \right)^2 \qquad a, b > 0 \, , \, 0 \leq \alpha \leq \frac{1}{2}$$

تابعی جانشول Levy و Lieb

دیدیم که کلیه چگالی‌ها لزوماً PSV - نمایش پذیر نیستند. اما می‌توان نشان داد که کلیه چگالی‌ها N - نمایش پذیر هستند. N - نمایش پذیری به این معنی است که همیشه می‌توان به ازای یک چگالی معین توابع موج N - ذره‌ای پادمتقارنی پیدا کرد که آن چگالی را به ما می‌دهد.

تعریف تابعی جانشول لوی ولیب

$$F_{LL}[n] = \inf_{|\Psi\rangle \to n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle$$

$\inf \equiv$ greatest lower bound

در اینجا infimimum به همان معنی مینیمم Min است.

اگر $n(r)$ ها PSV - نمایش پذیر باشند، بدیهی است که

$$F_{LL}[n] = F_{HK}[n] = \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n] \rangle$$

$$= \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n] \rangle \geqslant \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{W} | \Psi_0 \rangle$$

$|\Psi_0\rangle$ بردار حالت پایه دستگاه با چگالی $n_0(r)$ است

برای آن که نشان دهیم $F_{LL}[n]$ تعمیم منطقی برای $F_{HK}[n]$ است باید ثابت کنیم که تابعی انرژی کل

$$E_{v_0}[n] = F_{LL}[n] + \int n(r)\, v_0(r)\, d^3r$$

تنها در صورتی مینیمم می‌شود که n برابر چگالی حالت پایه ($n_0(r)$ مربوط به $v_0(r)$) باشد

اصل ریلی - ریتز می‌گوید

$$E_0 = \inf_{\text{کلیه } \Psi \text{ های پادمتقارن}} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}_0 | \Psi \rangle$$

inf را دو مرحله می‌کنیم

$$E_0 = \inf_{n(r)} \left[\inf_{\Psi \to n} \langle \Psi | T + W + V_0 | \Psi \rangle \right]$$

$$= \inf_{n(r)} \left\{ \inf_{\Psi \to n} \left[\langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \right] + \int n(r) v_0(r) d^3r \right\}$$

$$E_0 = \inf_{n(r)} \left[F_{LL}[n] + \int n(r) v_0(r) d^3r \right]$$

که تعمیمی است بر

$$E_0 = \inf_{n(r)} \left[F_{HK}[n] + \int n(r) v_0(r) d^3r \right]$$

$$E_0 = \min_{n(r) \in \mathcal{N}} E_{v_0}[n]$$

برای اطلاعات بیشتر در مورد v-نمایش پذیری و N-نمایش پذیری
می توان به مقاله

E. S. Kryachko, E. V. Ludeña
PRA, Vol 43, 2179 (1990)

و نیز به کتابی که Ludeña در دهه 90 نوشته است
مراجعه کرد.

Kohn - Sham Equations

A heuristic argument

From $\delta(E_{el} - \mu N)$ one obtains

$$\mu = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta n(\vec{r})} + V_H(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}$$

This eq. says that an electron moves in an effective potential

$$v_{eff}[n] = V_H(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}$$

The corresponding schrödinger eq. is

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r})\right]\psi_p(\vec{r}) = \epsilon_p \psi_p(\vec{r})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{p} |\psi_p(\vec{r})|^2$$

occupied states

These set of eqs have been used for atoms molecules, clusters and solids

The results are better than HF calculations

فرمولبندی کوهن - شم

در این فرمولبندی به جای استفاده مستقیم از اصل وردشی مورد استفاده توسط هوهنبرگ-کوهن (HK) برای تعیین دقیق چگالی حالت پایه یک دستگاه بس ذره‌ای معین از روش تعیین اوربیتال‌ها استفاده می‌شود. این روش که اول بار توسط کوهن و شم (KS) در سال ۱۹۶۵ مطرح شد است در عمل روش خودسازگار اصلی برای کاربرد نظریه تابعی چگالی (DFT) بوده است.

در اینجا یک دستگاه کمکی N ذره‌ای بدون برهمکنش را در نظر می‌گیریم که با هامیلتونی

$$H_s = \hat{T} + \hat{V}_s$$

توصیف می‌شود. طبق قضیه هوهنبرگ کوهن یک تابعی منحصر به فرد انرژی

$$E_s[n] = T_s[n] + \int v_s(r)\, n(r)\, d^3r$$

وجود دارد که از برابر صفر قرار دادن وردش آن

$$\delta\left[E_s[n] - \mu \int n(\vec{r})\, d\vec{r} \right] = 0$$

چگالی حالت پایه $n_s(r)$ مربوط به H_s دقیقاً بدست می‌آید. $T_s[n]$ تابعی انرژی جنبشی منحصر به فرد دستگاه ذرات بدون برهمکنش دستگاه کمکی ما است.

فرض اصلی در فرمولبندی KS

برای هر دستگاه با برهمکنش، یک پتانسیل تک ذره‌ای موضعی $V_s(r)$ وجود دارد، به طوری که چگالی حالت پایه دقیق دستگاه با برهمکنش $n(r)$ برابر چگالی حالت پایه دستگاه بدون برهمکنش کمکی است.

$$n(r) = n_s(r)$$

به عبارت دیگر فرض می شود که چگالی های vـ نمایش پذیر یک
دستگاه بس ذره ای با برهم‌کنش با " " " " " " "
" " " " بدون برهم‌کنش برابر است.

خلاصه کلام: دو فرض اساسی شده است
۱- v ـ نمایش پذیری
۲- وجود داشتن یک دستگاه کمکی بدون برهم‌کنش هم ارز

بحث درباره فرض اول انجام شد و بحث درباره فرض دوم به جلسات بعد موکول می گردد.

اگر حالت پایه دستگاهی با هامیلتونی $\hat{H}_s$ ناتبهگن باشد،
چگالی حالت پایه آن، $n_s(r)$ شکل منحصر بفردی پیدا می کند

$$n_s(r) = n(r) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i(r)|^2$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_s(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\,\varphi_i(r)$$

$$\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \cdots < \varepsilon_n$$

به ازای یک $n(r)$ داده شده یک $v_s(r)$ منحصر بفرد
وجود دارد (قضیه HK). لذا اوربیتالهای تک ذره ای
$\varphi_i(r)$ تابع های منحصر بفردی از چگالی $n(r)$ خواهند بود.

$$\varphi_i(r) = \varphi_i([n], r)$$

همچنین تابعی انرژی جنبشی دستگاه کلی بدون برهمکنش، یعنی

$$T_s[n] = \sum_{i=1}^{N} \int \varphi_i^*(r)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\varphi_i(r)\,dr$$

نیز یک تابعی منحصر به فردی از $n(r)$ خواهد بود.

اینک دستگاه با برهمکنش را که تحت تأثیر تپانسیل خارجی $v_0(r)$ قرار دارد و چگالی حالت پایه آن برابر $n_0(r)$ است در نظر می‌گیریم

$$n_0(r) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_{i,0}(r)|^2$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{s,0}(r)\right]\varphi_{i,0}(r) = \varepsilon_{i,0}\,\varphi_{i,0}(r)$$

به این معنا که اگر $v_{s,0}$ وجود داشته باشد، این تپانسیل یک تابعی منحصر به فردی از $n_0(r)$ است. همچنین داریم

$$E_{v_0}[n] = T_s[n] + \int v_0(r)\, n_0(r)\,dr$$

$$+ \frac{1}{2}\int n(r)\, W(r,r')\, n(r')\,dr\,dr' + E_{xc}[n]$$

$$E_{v_0}[n] = \int v_0(r)\, n_0(r)\,dr + F_{HK}[n]$$

$$E_{xc}[n] = \overbrace{F_{HK}[n] - \frac{1}{2}\int n(r)\, W(r,r')\, n(r')\,dr\,dr'}^{G[n]}$$

$$- T_s[n]$$

باید توجه داشت که $E_{xc}[n]$، یعنی تابعی تبادلی همبستگی که در فرمولبندی KS به کار رفته است با $E'_{xc}[n]$ که در تعریف تابعی $F_{HK}[n]$ به کار می‌رود تفاوت دارد.

$$F_{HK}[n] = T[n] + \frac{1}{2}\int n(r)\, w(r,r')\, n(r')\, d^3r\, d^3r' + E'_{xc}[n]$$

$$E'_{xc}[n] = \frac{1}{2}\iint d^3r\, d^3r'\, w(r,r')$$

$$\times \left[\langle \Psi_1 | (\hat{n}(r) - n(r))(\hat{n}(r') - n(r')) | \Psi_1 \rangle - n(r)\,\delta(r-r')\right]$$

$\Psi_{\lambda=1}$

در حالی که

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2}\int_0^1 d\lambda \iint d^3r\, d^3r'\, w(r,r')$$

$$\times \left[\langle \Psi_\lambda | (\hat{n}(r) - n(r))(\hat{n}(r') - n(r')) | \Psi_\lambda \rangle - n(r)\,\delta(r-r')\right]$$

$$E_{xc}[n] - E'_{xc}[n] = T[n] - T_s[n]$$

به صفحه 185 کتاب Gross, Dreizler چاپ ۱۹۹۰ مراجعه شود.

Langreth & Mehl نشان داده‌اند که

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2}\int d^3r\, n(r) \int d^3r'\, w(r,r')\, n(r') \int_0^1 d\lambda \left[g_\lambda(r,r';[n]) - 1\right]$$

مسئله سوم نظریه تابعی چگالی این بوده است که انرژی تبادلی همبستگی $E_{xc}[n]$ را چگونه تعیین می‌کنیم. توضیح داده خواهد شد که تقریب‌های گوناگونی وجود دارد که مهم‌ترین آنها تقریب موضعی چگالی (LDA) یا (LSDA) است.

با فرض اینکه E_{xc} را به ترتیبی در اختیار داریم از قضیه دوم HK نتیجه می‌گیریم که $E_{v_0}[n]$ stationary است یعنی

$$\delta E_{v_0}[n] = E_{v_0}[n_0 + \delta n] - E_{v_0}[n_0] = 0$$

$$\delta E_{v_0}[n] = \underset{n \in N}{Min}\,(E_{v_0}[n])$$

$n_0(\mathbf{r})+\delta n(\mathbf{r})$ باید v-نمایش پذیر باشند. از این جا نتیجه می‌شود که مطابق فرض اساسی KS کمیتهای $n_0(\mathbf{r})+\delta n(\mathbf{r})$ نیز باید کمیتهای v-نمایش پذیر در دستگاههای بدون برهمکنش باشند. یعنی به پتانسیل منحصر بفرد $v_{s,0}(\mathbf{r})+\delta v_s(\mathbf{r})$ بیانجامند که از آن با حل معادله شرودینگر مانند، اوربیتالهای بهنجار شده تک ذره‌ای $(\varphi_{i,0}(\mathbf{r})+\delta\varphi_i(\mathbf{r}))$ و نتیجتاً این چگالی بدست آید. بر حسب تغییرات این اوربیتالها، وردش $T_s[n]$ عبارتست از

$$\begin{aligned}
\delta T_s[n] &= \sum_{i=1}^{N}\int d\mathbf{r}[\delta\varphi_i^*(\mathbf{r})(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2)\varphi_i(\mathbf{r})+\varphi_i^*(\mathbf{r})(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2)\delta\varphi_i(\mathbf{r})] \\
&= \sum_{i=1}^{N}\int d\mathbf{r}[\delta\varphi_i^*(\mathbf{r})(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2)\varphi_i(\mathbf{r})+\delta\varphi_i(\mathbf{r})(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2)\varphi_i^*(\mathbf{r})]
\end{aligned}$$

در این جا از قضیه گرین استفاده کرده و جمله سطحی را بدور انداخته‌ایم. با استفاده از معادله شرودینگر برای φها داریم

$$\delta\varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r})+\varphi_i^*(\mathbf{r})\delta\varphi_i(\mathbf{r})$$

$$\begin{aligned}
\delta T_s[n] &= \sum_{i=1}^{N}\int d\mathbf{r}(\varepsilon_i - v_{s,0}(\mathbf{r}))[\cancel{\delta\varphi_i^*(\mathbf{r})+\varphi_i(\mathbf{r})\delta\varphi_i(\mathbf{r})}] \\
&= \sum_{i=1}^{N}\int d\mathbf{r}(\varepsilon_i - v_{s,0}(\mathbf{r}))\,\delta\mid\varphi_i(\mathbf{r})\mid^2, \\
\delta T_s[n] &= \sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i\int d\mathbf{r}\delta\mid\varphi_i(\mathbf{r})\mid^2 - \sum_{i=1}^{N}\int d\mathbf{r}v_{s,0}(\mathbf{r})\delta\mid\varphi_i(\mathbf{r})\mid^2 \\
\delta\mid\varphi_i(\mathbf{r})\mid^2 &= \mid\varphi_{i,0}(\mathbf{r})+\delta\varphi_i(\mathbf{r})\mid^2 - \mid\varphi_{i,0}(\mathbf{r})\mid^2 = \varphi_{i,0}^*(\mathbf{r})\delta\varphi_i(\mathbf{r})+\varphi_{i,0}(\mathbf{r})\delta\varphi_i(\mathbf{r})
\end{aligned}$$

جمله حاوی $\delta\mid\varphi_i(\mathbf{r})\mid^2$ صفر است چون $\varphi_i(\mathbf{r})$ و $\varphi_i+\delta\varphi_i$ هر دو بهنجار شده‌اند. لذا

$$\delta T_s[n] = -\int d\mathbf{r}v_{s,0}(\mathbf{r})\sum_{i=1}^{N}\delta\mid\varphi_i(\mathbf{r})\mid^2 = -\int d\mathbf{r}v_{s,0}(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r})$$

$$\delta T_s[n] = -\int d\mathbf{r}v_{s,0}(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r})$$

حال اگر از این رابطه در معادله $\delta(E_{v_0}-\mu\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r})=0$ استفاده کنیم داریم

$$\delta T_s+\int d\mathbf{r}\delta n(\mathbf{r})[v_0(\mathbf{r})+\int w(\mathbf{r},\mathbf{r}')n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'+v_{xc}([n_0],\mathbf{r})]=0\,,$$

$$v_{s,0}(\mathbf{r}) = v_0(\mathbf{r})+\int w(\mathbf{r},\mathbf{r}')n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'+v_{xc}([n_0],\mathbf{r})-\mu$$

دیدیم که از اوربیتالهای KS نباید خیلی انتظار داشت. تنها کاری که می‌کند چگالی حالت پایه را بدرستی بما می‌دهد، ولی تابع موج حالت پایه لزوماً بدرستی حاصل نمی‌شود. برای روشن شدن مطلب کافی است

$$v_{xc}([n],\mathbf{r}) = \delta E_{xc}[n]/\delta n(\mathbf{r})$$

به حالت پایهٔ دستگاه بدون برهمکنش بنگریم ،

$$\phi_s(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} det\{\varphi_j(\mathbf{r}_k)\} \cdot$$

از دترمینانهای اسلیتر می‌توان ماتریس چگالی ساخت که برای آنها داریم

$$\int d\mathbf{r}'' \overbrace{\gamma_s}^{\gamma_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') = \gamma_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \ .$$

اما برای دستگاههای واقعی رابطه زیر برقرار است:

$$\int d\mathbf{r}'' \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \gamma(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') < \gamma_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot$$

این نامساوی از نمایش طیفی γ حاصل می‌شود.

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^{\infty} q_i \zeta_o^*(\mathbf{r}') \zeta_i(\mathbf{r}')$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} q_i = N \ , \quad 0 \le q_i \le 1$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} q_i \zeta_i^*(\mathbf{r}') \zeta_i(\mathbf{r})$$

نتیجه این که تابع موج N ذره‌ای حاصل از معادله‌های KS لزوماً تابع موج حالت پایه دستگاه نیست و ماتریس چگالی حاصل ماتریس چگالی دقیق نخواهد بود. در خاتمهٔ این قسمت می‌توان متذکر شد که $T[n] > T_s[n]$ است و در نتیجه تصحیح روی $T_s[n]$ باید مثبت باشد.

۷.۲ حالات پایه ناتبهگن KS و مسئله $\overset{v}{\mathcal{V}}$ـنمایش‌پذیری

چنانکه گفته شد فرض اساسی در طرح KS این است که کلیه چگالیهای $\overset{v}{\mathcal{V}}$ـنمایش پذیر دستگاههای با برهمکنش چگالیهای vـنمایش پذیر دستگاههای بدون برهمکنش نیز بشمار می‌آیند. اینک درباره درستی این فرض به بحث می‌نشینیم.

به تابعی HK برای دستگاههای بدون برهمکنش می‌نگریم

$$E_s[n] = T_s[n] + \int v_s(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

مجموعه معادلات کوهن - شم

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{s,0}(r)\right]\varphi_{i,0}(r) = \varepsilon_{i,0}\,\varphi_{i,0}(r)$$

$$n_0(r) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_{i,0}(r)|^2$$

$$v_{s,0}(r) = v_0(r) + \int w(r,r')\,n(r')\,dr' + v_{xc}([n],r) - \mu$$

$$v_{xc}([n],r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)}$$

۱- $E_{xc}[n]$ را چگونه محاسبه می کنیم؟

۲- مشکل v- نمایش پذیری چگونه برطرف می شود؟

۳- آیا می توان فرض وجود دستگاه کلی بدون برهمکنش را کنار گذاشت؟

در تقریب موضعی چگالی فرض می شود که

$$\boxed{E_{xc}[n] = \int n(\vec{r})\,\varepsilon_{xc}^{h}[n(\vec{r})]\,d\vec{r} \quad \text{LDA}}$$

محققین وقت زیادی صرف بدست آوردن تقریبی بهتر از LDA کرده اند