v- and N- representability of an electron density

צפיפות נקראות v-representable אם היא מהווה צפיפות מצב היסוד הנוצרת מהמילטוניאן בעל פוטנציאל חיצוני $v(\vec{r})$. מסתבר כי לא כל פונקציות צפיפות אורביטאליות, אשר עוברת נורמליזציה למס' שלם של חלקיקים, הינה צפיפות מצב "יסוד של המילטוניאן בעל פוטנציאל חיצוני $v(\vec{r})$ חלק. כלומר לא לכל פונקציות צפיפות ניתן להתאים פוטנציאל חיצוני $v(\vec{r})$ חלק וסופי אשר יניב אותה.

מכיוון שכאשר ניסחנו את תאוריות HK הנחנו הנחה סמויה לפיה במהלך המינימיזציה של פונקציונאל האנרגיה ביחס לצפיפות האלקטרונית, פונקציות הצפיפות נשארות v-representable. למעשה אם נבטל את המינימיזציה מינימום המתקבל אשר אינו v-representable אזי נתקל בבעיה חמורה. עד כה לא ידועים כל התנאים שעל צפיפות כשירה לקיים בכדי שתהיה v-representable.

דרישת ה-v-representability הוחלפה בדרישה מקלה הרבה יותר דרישת ה-N-representability ע"י Levy ו- Lieb בנפרד. הם ניסחו את התאוריות הבסיסיות של DFT באמצעות אלגוריתם של חיפוש מוגבל (constrained search). לפי אלגוריתם זה על הצפיפות להיות N-representable כלומר עליה להיווצר מפונקציית גל אנטי-סימטרית כלשהי. דרישה זו מתקיימת עבור רוב סוגי הצפיפויות הסבירות אשר הן אי-שליליות, רציפות ומנורמלות.

- נקודה חשובה: התאוריות של HK מבטיחות כי $E=E[\rho(\vec{r})]$ באופן עקרוני אולם הן אינן נותנות מתכון פרקטי למציאת הביטוי הפונקציונאלי המפורש!

משוואות Kohn-sham

כאשר דנו במודל TF ראינו כי עובר האנרגיה הקינטית מהווה אתגר משמעותי בבואנו לנסות ולרשום אותה כפונקציונאל של הצפיפות האלקטרונית. במהלך הפיתוח הצלחנו לקבל ביטוי פונקציונאלי שנכון אך השתמשנו בהצגת קירובים דרסטיים אשר פגעו מאוד בדיוק התוצאה. במקום לרשום את האנרגיה הקינטית באופן ישיר כפונקציונאל של הצפיפות Kohn ו-Sham פיתחו דרך עקיפה לקרב אותה באופן יעיל ובכך הפכו את שיטת ה-.D.F.T לשיטה פרקטית.

לצורך כך הם הניחו כי קיימת מערכת ייחוס N-אלקטרונית בה אין אינטראקציה בין האלקטרונים אשר צפיפות מצב היסוד שלה זהה לצפיפות האלקטרונית של המערכת הכוללת את האינטראקציה בין האלקטרונים.

מן הסתם במערכת הייחוס החדשה כל אלקטרון ינוע בפוטנציאל חיצוני אפקטיבי אשר בסה"כ יניב צפיפות אלקטרונית זהה לשתי המערכות.

בדומה לקירוב HF, פונקציית הגל של מצב היסוד של מערכת הייחוס תהיה במדויק דטרמיננטת סלייטר $\Psi_s=\frac{1}{\sqrt{N!}}\det[\psi_1\psi_2\ldots\psi_N]$ והאנרגיה הקינטית במערכת זו תינתן ע"י:

$$T_s[\rho(\vec r)] = T_s[\psi_i(\vec r)] = \langle \Psi_s | \sum_{i=1}^{N} -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \Psi_s\rangle \underset{(227)(228)}{=} \sum_{i=1}^{N} \langle \psi_i | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \psi_i \rangle \qquad (485)$$

והצפיפות האלקטרונית תהיה:

$$\rho(\vec r) \underset{(460)}{=} \sum_{i=1}^{N}\sum_{s} |\psi_i(\vec r, s)|^2 \qquad (486)$$

כעת כיוון שהן מערכת הייחוס והן המערכת המקורית מניבות את אותה הצפיפות האלקטרונית בדיוק, ניתן להניח כי האנרגיה הקינטית בשתי המערכות הינה דומה מאוד. ניתן אם כן לכתוב את פונקציונאל האנרגיה למערכת המלאה במונחים של T_s באופן הבא:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\vec r) v(\vec r) d\vec r =$$

$$= T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\vec r) v(\vec r) d\vec r + \left(T[\rho] - T_s[\rho]\right) \qquad (487)$$

כיוון ש-$T_s[\rho]$ מכיל את רוב האנרגיה הקינטית של המערכת המלאה, הביטוי שבסוגריים הנעלם הינו קטן ובכך החלפנו את החישוב של $T[\rho]$ המסובך בחישוב של $T_s[\rho]$ אותו קל הרבה יותר לקבל.

במקום, האיבר $V_{ee}[\rho]$ מכיל את האיבר הקולומבי לו מקבילה קלאסית $J[\rho]$ ואת האיברים הלא קלאסיים: השחלוף והקורלציה. כיוון ש- $J[\rho]$ הוא עיקר התרומה של $V_{ee}[\rho]$ וכיוון שהביטוי המפורש ל- $J[\rho]$ ידוע, רשמו את משוואה (487) באופן הבא:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \left\{(T[\rho]-T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho]-J[\rho])\right\} \qquad (488)$$

האיבר שבסוגריים המסולסלים נקרא ה- Exchange-correlation energy, שהוא איבר אשר מרמז על העובדה כי הוא מכיל גם מעט מן האנרגיה הקינטית:

$$E_{xc} = \underbrace{(T[\rho]-T_s[\rho])}_{\text{residual of } T[\rho]} + \underbrace{(V_{ee}[\rho]-J[\rho])}_{xc} \qquad (489)$$

איבר זה הינו קטן באופן יחסי לשאר איברי האנרגיה, ועיקר תרומת האנרגיה מגיעה מן האיברים האחרים. ניתן כעת לרשום את T_s במפורש:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^{N}\sum_{s}\int \psi_i^*(\vec{r},s)\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right)\psi_i(\vec{r},s)d\vec{r} + J[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho]$$

(490) כאשר $\rho(\vec{r})$ ניתנת ע"י (486).

כלומר כעת יש בידינו ביטוי מפורש עבור חלק הארי של האנרגיה הקינטית אולם המחיר ששילמנו הינו העובדה שהתקבלו פונקציות של משוואות האורביטלים.

כעת עלינו למצוא מהם האורביטלים ψ_i אשר באמצעות משוואה (486) יניבו את הצפיפות האלקטרונית המדויקת של מצב היסוד של המערכת המקורית.

~~לשם כך, כל שעלינו לעשות הוא למצוא מינימום של $E[\rho]$ לפי האורביטלים שכן לפי תאורמת H-K השנייה האנרגיה המינימלית שמתקבלת מתאימה לצפיפות האלקטרונית המדויקת של מצב היסוד אותה יניבו האורביטלים דרך משוואה (486).~~

אנו יודעים מתוך תאורמת H-K כי צפיפות מצב היסוד של המערכת המלאה הינה זו אשר תניב מינימום עבור $E[\rho]$. כעת כיוון שצפיפות האורביטלים של המערכת הייחוס קשורה דרך משוואה (486) במקום לחפש במרחב הצפיפויות אנו יכולים לחפש מינימום של $E[\rho]$ במרחב האורביטלים ψ_i. המינימום מתקבל עבור ψ_i אלו אשר מניבים את הצפיפות המדויקת של המערכת המקורית דרך משוואה (486).

לכן בהנחה כי אנו יודעים את הצורה הפונקציונלית של $E_{xc}[\rho]$ כל שעלינו לעשות הוא למזער את $E[\rho]$ ביחס לאורביטלים. עלינו להקפיד כי האורביטלים יישארו אורתונורמליים אחרת ביטוי (485) עבור האנרגיה הקינטית לא יהיה תקף.

נוכל להגדיר אפוא לגרנז'יאן מהצורה:

$$\mathcal{L}[\rho]=E[\rho]-\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\varepsilon_{ij}\int\psi_i^*(\vec{x})\psi_j(\vec{x})d\vec{x} \qquad (491)$$

ולדרוש כי יתקיים:

$$\delta\mathcal{L}[\rho]=0 \qquad (492)$$

בהצבת הביטוי עבור $E[\rho]$ (490) נקבל כי:

$$\frac{\delta E}{\delta\psi_i^*}=\frac{\delta T_s}{\delta\psi_i^*}+\left\{\frac{\delta J[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})}+\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})}\int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}+\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})}\right\}\frac{\delta\rho(\vec{r})}{\delta\psi_i^*}=$$

$$=\frac{\delta}{\delta\psi_i^*}\left[\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\varepsilon_{ij}\int\psi_i^*(\vec{x})\psi_j(\vec{x})d\vec{x}\right] \qquad (493)$$

ניתן לראות אפוא, כי עלינו לחשב נגזרות פונקציונליות של מספר פונקציונלים, הן של הצפיפות והן של האורביטלים. בכדי ללמוד כיצד מחשבים נגזרות פונקציונליות שכאלה נזכר במקרה של פונקציה רבת משתנים $F(A_1,A_2,\ldots)$.

הדיפרנציאל של פונקציה כזו ניתן ע"י סכום השינויים ב-F שנובעים משינוי כל אחד מהמשתנים באופן אינפיניטסימלי:

$$dF=\left(\frac{\partial F}{\partial A_1}\right)_{A_2,\ldots}dA_1+\left(\frac{\partial F}{\partial A_2}\right)_{A_1,A_3,\ldots}dA_2+\ldots=\sum_i\left(\frac{\partial F}{\partial A_i}\right)dA_i \qquad (494)$$

באופן דומה אנו מגדירים פונקציונל $F[A(x)]$ כאשר נבצע שינוי ב-$A(x)$ לכדי $A(x)+\delta A(x)$ ההפרש בין $F[A(x)]$ לבין $F[A(x)+\delta A(x)]$ יהיה סכום התרומות מהשינוי של $A(x)$ בכל נקודות המרחב. כיוון ש-$A(x)$ ו-$\delta A(x)$ רציפים הסכום כאן יהיה אינטגרל:

$$dF=\int\frac{\delta F}{\delta A(x)}\delta A(x)\,dx \qquad (495)$$

כאשר $\delta F/\delta A(x)$ היא הנגזרת הפונקציונלית של $F[A]$ ביחס ל-A בנקודה X.

אחת הדרכים לחשב את הנגזרת הפונקציונלית היא לפתח את ההפרש $F[A(x)+\delta A(x)]-F[A(x)]$ במונחים של $\delta A(x)$, לשמור רק את האיבר מסדר ראשון ולכתוב את התוצאה בצורה של האינטגרל (495).

באופן זה ניתן כעת לגזור את האיברים שבמשוואה (493):

$$\circledast \quad \frac{\delta}{\delta\rho(\vec r)}\int v(\vec r)\rho(\vec r)\,d\vec r$$

$$\int v(\vec r)\left[\rho(\vec r)+\delta\rho(\vec r)\right]d\vec r-\int v(\vec r)\rho(\vec r)\,d\vec r=\int v(\vec r)\,\delta\rho(\vec r)\,d\vec r \qquad (496)$$

השוואה ל-(495).

$$\Rightarrow \quad \frac{\delta}{\delta\rho(\vec r)}\int v(\vec r)\rho(\vec r)\,d\vec r=v(\vec r) \qquad (497)$$

$$\circledast \quad \frac{\delta J[\rho]}{\delta\rho(\vec r)}=\frac{\delta}{\delta\rho(\vec r)}\left[\frac{1}{2}\iint\frac{\rho(\vec r_1)\rho(\vec r_2)}{r_{12}}\,d\vec r_1 d\vec r_2\right]$$

$$\frac{1}{2}\iint\frac{\left[\rho(\vec r_1)+\delta\rho(\vec r_1)\right]\left[\rho(\vec r_2)+\delta\rho(\vec r_2)\right]}{r_{12}}\,d\vec r_1 d\vec r_2-\frac{1}{2}\iint\frac{\rho(\vec r_1)\rho(\vec r_2)}{r_{12}}\,d\vec r_1 d\vec r_2=$$

$$=\frac{1}{2}\iint\frac{\rho(\vec r_1)\,\delta\rho(\vec r_2)+\rho(\vec r_2)\,\delta\rho(\vec r_1)}{r_{12}}\,d\vec r_1 d\vec r_2+O[\delta\rho^2]$$

כאשר האיבר המוביל הוא:

$$\frac{1}{2}\iint\frac{\rho(\vec r_1)\delta\rho(\vec r_2)}{r_{12}}\,d\vec r_1 d\vec r_2+\frac{1}{2}\iint\frac{\rho(\vec r_2)\delta\rho(\vec r_1)}{r_{12}}\,d\vec r_1 d\vec r_2=2\cdot\frac{1}{2}\iint\frac{\rho(\vec r_2)}{r_{12}}\,\delta\rho(\vec r_1)\,d\vec r_1 d\vec r_2=$$

השוויון שלמעלה מתקבל ע"י החלפת המשתנים $\vec r_2 \leftrightarrow \vec r_1$ באינטגרל הראשון ותוך שימוש בעובדה כי $r_{12}=r_{21}$ כך ששני האינטגרלים שמשמאל זהים.

$$=\int\left[\int\frac{\rho(\vec r_2)}{r_{12}}\,d\vec r_2\right]\delta\rho(\vec r_1)\,d\vec r_1$$

ומהשוואה למשוואה (495) נקבל כי:

$$\frac{\delta J[\rho]}{\delta\rho(\vec r_1)}=\int\frac{\rho(\vec r_2)}{r_{12}}\,d\vec r_2 \qquad (498)$$

$$\frac{\delta\rho}{\delta\psi_j^*}$$

אנו יודעים כי $\rho(\vec r)=\sum_{i=1}^{N}\sum_{s}|\psi_i(\vec r,s)|^2$ לכן:

$$\delta\rho=\sum_{i=1}^{N}\sum_{s}\left(\psi_i^*+\delta\psi_i^*\right)\left(\psi_i+\delta\psi_i\right)-\sum_{i=1}^{N}\sum_{s}\psi_i^*\psi_i=$$

$$=\sum_{i=1}^{N}\sum_{s}\left(\psi_i^*\delta\psi_i+\psi_i\delta\psi_i^*\right)+O[\delta\psi_i^2]$$

ולכן: $\delta\rho/\delta\psi_i^*=\psi_i$ (499)

$$\underline{\frac{\delta}{\delta\psi_k^*(\vec{x})}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\varepsilon_{ij}\int\psi_i^*(\vec{x})\psi_j(\vec{x})d\vec{x}} = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\varepsilon_{ij}\frac{\delta}{\delta\psi_k^*(\vec{x})}\int\psi_i^*(\vec{x})\psi_j(\vec{x})d\vec{x}$$

כאשר $i\neq k$ התרומה לנגזרת הפונקציונלית היא 0. כאשר $i=k$ נקבל:

$$\int\left[\psi_k^*(\vec{x})+\delta\psi_k^*(\vec{x})\right]\psi_j(\vec{x})d\vec{x}-\int\psi_k^*(\vec{x})\psi_j(\vec{x})d\vec{x}=\int\psi_j(\vec{x})\delta\psi_k^*(\vec{x})d\vec{x}$$

כך שנקבל:

$$\frac{\delta}{\delta\psi_k^*(\vec{x})}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\varepsilon_{ij}\int\psi_i^*(\vec{x})\psi_j(\vec{x})d\vec{x}=\sum_{j=1}^{N}\varepsilon_{kj}\psi_j(\vec{x}) \qquad (500)$$

$$\underline{\frac{\delta T_s}{\delta\psi_j^*(\vec{x})}=\frac{\delta}{\delta\psi_j^*(\vec{x})}\sum_{i=1}^{N}\int\psi_i^*(\vec{x})\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right)\psi_i(\vec{x})d\vec{x}}$$

כאשר $j\neq i$ הנגזרת הפונקציונלית מתאפסת וכאשר $j=i$ נקבל:

$$\int\left[\psi_j^*(\vec{x})+\delta\psi_j^*(\vec{x})\right]\left(-\frac{1}{2}\nabla_j^2\right)\psi_j(\vec{x})d\vec{x}-\int\psi_j^*(\vec{x})\left(-\frac{1}{2}\nabla_j^2\right)\psi_j(\vec{x})d\vec{x}=$$

$$=\int\left[\left(-\frac{1}{2}\nabla_j^2\right)\psi_j(\vec{x})\right]\delta\psi_j^*(\vec{x})d\vec{x}$$

ולכן:

$$\frac{\delta T_s}{\delta\psi_j^*(\vec{x})}=-\frac{1}{2}\nabla_j^2\psi_j(\vec{x}) \qquad (501)$$

נציב כעת בנוסף את כל הנגזרות הפונקציונליות שחישבנו לעיל במשוואה (493) לקבל:

$$-\frac{1}{2}\nabla_i^2\psi_i(\vec{x})+\left\{\int\frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}'+\hat{v}(\vec{r})+\frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})}\right\}\psi_i(\vec{x})=$$

$$=\sum_{j=1}^{N}\varepsilon_{ij}\psi_j(\vec{x}) \qquad (502)$$

ובאופן דומה לפורמליזם שהצגנו עבור משוואות HF, כעת ניתן ללכסן את המטריצה ההרמיטית ε_{ij} ע"י טרנספורמציה אוניטרית אשר אינה משנה את דטרמיננטת סלייטר פרט לגורם פאזה גלובאלי ואינה משנה את הצפיפות ולמעשה אינה משנה את ההמילטוניאן $(HK1)$.

לאחר הלכסון נקבל את משוואות KS הקנוניות:

$$-\frac{1}{2}\nabla_i^2\psi_i(\vec{x}) + \hat{v}_{eff}\psi_i(\vec{x}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{x}) \qquad (503)$$

כאשר

$$\hat{v}_{eff} = \hat{v}(\vec{r}) + \int\frac{\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}d\vec{r}\,' + v_{xc}(\vec{r}) \qquad (504)$$

כשהגדרנו את פוטנציאל XC כ:

$$v_{xc}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \qquad (505)$$

* הפוטנציאל האפקטיבי נקבע מתוך E_{xc} ולכן משנים אותו נקבע אחרת v_{xc} ולכן את v_{eff}!

הפוטנציאל - v_{eff} הוא הפוטנציאל שחש המערכת ה-N חלקיקית ללא האינטראקציה בין האלקטרונים, שבעבורו התוצאה תניב צפיפות אלקטרונים זהה לזו של המערכת עם האינטראקציה בין האלקטרונים.

בפועל אין אנו **יודעים** את הצורה הפונקציונלית המדויקת של $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ועל כן אין אנו יודעים את $v_{xc}(\vec{r})$. למרות זאת, המבנה המיוחד של הבעיה מבטיח כי - E_{xc} הינו קטן יחסית ולכן אם נוכל לקרבו באופן יעיל נוכל לתת טיפול יעיל ויחסית מדויק לבעיה. עיקר העיסוק המעשי ב-D.F.T. כיום הוא בחישוב קירובים טובים עבור $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

כפי שניתן לראות, משוואה (503) דומה מאוד למשוואות HF פרט למבנה של הפוטנציאל. אך כיוון שהפוטנציאל $v_{eff}(\vec{r})$ הוא לוקאלי ותלוי ב-$\vec{r}$ בלבד, נוכל להשתמש בכל השיטות שפיתחנו עבור HF בכדי לפתור את המשוואות. על כן, גם כאן נהוג להציג בסיס סופי בו נפרוש את אורביטלי KS ונפתור משוואות אלגבריות. גם כאן $\hat{v}_{eff}$ מכיל את ρ ולכן תלוי מפורשות באורביטלים - מכאן שהפתרון נעשה באמצעות פרוצדורת SCF. למעשה כל הטכניקות שפיתחנו עבור HF תקפות גם כאן.

ההבדל בין הפיתוח שביצענו לקבלת משוואות KS לפיתוח עבור HF הוא שב-HF ~~[illegible]~~ דטרמיננטת סלייטר היוותה פונקציה וריאציונית עבור ההמילטוניאן האמיתי ונתנה תמיד חסם עליון לאנרגיה. לעומת זאת

בקירוב KS, אם היינו יודעים במדוייק את $E_{xc}[\rho]$ פתרון המשוואות היה מניב בדיוק את תוצאות מצב היסוד. הקירוב נכנס לנו בפונקציית הגל כי אם בפונקציונאל $E_{xc}[\rho(r)]$. לכן בניגוד לקירוב HF שנותן גבול עליון עבור האנרגיה אשר לו ניתן לשפרו בצורה סדורה (עליו כבר דיברנו לשיטות מתקדמות יותר כמו CI או C.C.) ב-DFT-KS שיפור הקירובים עבור E_{xc} יניב שיפור בהערכת האנרגיה.

חשוב לציין כי באופן פורמאלי בניגוד למצב בקירוב HF בו פונקציית הגל ~~[illegible]~~ הדטרמיננטה מקרבת את פונקציית הגל האמיתית, בקירוב KS דטרמיננטת סלייטר ~~[illegible]~~ מבטאת רק כי הצפיפות של המערכת היחוס ללא האינטראקציות צריך לצפיפות המערכת האמיתית. על כן, באופן פורמאלי, לא ניתן ליחס משמעות פיזיקאלית לאורביטלי KS. בפועל, מנסיון רב שנצבר מסתבר, ניתן לגזור הרבה תובנות פיזיקאליות מתוך אורביטלים אלו.