

波函數與密度泛函

江進福

交通大學物理系

e-mail: tfjiang@cc.nctu.edu.tw

1998 年諾貝爾化學獎由 Walter Kohn 及 John Pople 兩人共同獲得，Kohn 的主要貢獻在於密度泛函理論(Density Functional Theory, DFT)的發展。本文將 Kohn 本人獲獎的致詞，擇要譯介於下(其全文刊於 Rev. Mod. Phys. Vol.71, 1253(1998))

1920 年代量子力學的巨大成就，使得偉大的物理學者 Dirac 宣稱化學已經到了盡頭，因其內容已全部被包含在量子力學方程式中。然而事實並不全然如此，方程式雖然可被寫下來，由於太過複雜，而往往無法解出，對於化學的了解並不能提供太多內涵。

DFT 的主要貢獻：

與量子力學的波函數(wave function)相比較，Kohn 認為 DFT 對於多電子系統的研究，有兩方面的貢獻：

第一是對於基本物理的了解，當我們遵循量子力學的路子，由波函數出發，多電子系統的波函數必須用 Slater 行列式來描述，當電子數量增加時，此行列式常變成非常之大，無法解出來；反觀 DFT，其求解的是電子密度，這是一個三維空間座標的函數，讓我們得以了解更多電子系統的內涵。第二是實用性方面，傳統波函數的處理方式，目前只能到

十個原子左右(也許可差個兩倍)，再多就沒辦法，例如 DNA，有機分子等；而 DFT 則可處理 $10^2 \sim 10^3$ 個原子的系統。

對於含少數原子的系統，波函數法確實可以給出非常精確的結果，以簡單的分子為例，從 Heitler-London 的原子軌域法，Bloch-Mullikan 的分子軌域法，以迄 Hartree-Fock 法， H_2 的鍵長、解離能可精確求出。假設在計算中，一個維度需要 P 個變分參數才能達到必要的準確度， H_2 的電子扣除軸對稱後維度為 5，以 $P=3 \sim 10$ 來估計，所需之參數 $M=P^5=3^5 \sim 10^5=10^2 \sim 10^5$ ；若系統有 N 個相互作用的電子，則 $M \sim P^{3N}$ ，假設 \tilde{M} 代表計算機軟、硬體能處理的最大數目(預估為 10^9)，則可估計，在 $p=3$ 的情形下，系統能處理的最大電子數目約為

$$N = \frac{1 \ln \tilde{M}}{3 \ln p} = 6,$$

如果經過很精巧的設計，或許可以把 N 提高到 20。按此原則，如果想處理 $N=100$ 的電子系統，則 M 將增加到 $M \cong 3^{300} \cong 10^{150}$ ！恐怕能夠處理 10^{150} 個變分參數的計算機是很難實現的，這是傳統波函數法會遭遇的瓶頸。

Kohn 的老師 J. H. Van Vleck 在很早期的論文，曾經討論到多體波函數的問題。Kohn 斷言，當

電子數目大過差不多一千以後，多電子波函數 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ 是一個不合理的科學概念，所謂“不合理”，其意義是指 Ψ 無法準確的計算以及正確的記錄下來。首先談談為何 Ψ 無法準確的加以計算。假設求得的近似波函數 $\tilde{\Psi}$ 與正確波函數 Ψ 之內積大過 0.5 (此數值可以是任意小於 1 的數)， $|\tilde{\Psi}, \Psi| \geq 0.5$ ，我們即承認 $\tilde{\Psi}$ 夠準確。現考慮 n -電子分子之正確波函數 $\psi_l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ 及近似解 $\tilde{\psi}_l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ ，設取 $n=10$ 且估計 $|\langle \tilde{\psi}_l, \psi_l \rangle| = 1 - \varepsilon$ ， $\varepsilon = 10^{-2}$ ，對於分子數目 $M = 10^2$ 的系統，電子總 $N = 10^3$ ，因此

$$\langle \tilde{\Psi}, \Psi \rangle = (1 - \varepsilon)^M \cong e^{-M\varepsilon} \cong e^{-1} \approx 0.37,$$

這個數值按所定準確度的標準，還算可以。現若系統有 $M=10^3$ 個分子，總電子數 $N \sim 10^4$ ，則

$$\langle \tilde{\Psi}, \Psi \rangle \cong e^{-10} \approx 5 \times 10^{-5},$$

因此 $|\langle \tilde{\Psi}, \Psi \rangle|^2 \approx 3 \times 10^{-9}$ ，準確度已無法掌握。如果將電子交互作用完全計入，一千個電子的估計恐怕還太樂觀了！接著來看波函數記錄的問題，假定每個變數需用 q -bits，則所需要總 bit 數目為 $B = q^{3N}$ ，粗略的以 $q=3$ 來估計，則若 $N=10^3$ ，則 $B=10^{1500}$ ，這是一個完全不實際的需求 (宇宙重子數目估計為 10^{80} 左右)。

DFT 的基本論述：

Thomas 和 Fermi 在 1927 年各自提出以電子密度來表示能量的理論，但是這個早期的理論有點粗糙，更嚴重的是用在化學方面，甚至出現分子不會形成鍵結的計算結果，這個結論可說阻礙了 Thomas-Fermi 理論的推展。到了 1960 年代，從電子密度出發的概念給了 Kohn 新的想法，1964 年 Hohenberg 與 Kohn 發表了後來極著名的

Hohenberg-Kohn(HK)定理：

在外位 $V(\bar{r})$ 下之束縛態電子系統，其電子密度 $n(\bar{r})$ 唯一決定此位能。

這裡的“唯一”代表唯一，或至多差一常數值，若基態為非簡併態，此定理證明如下：

設 $n(\bar{r})$ 為基態電子密度，電子數為 N ，外位為 $V_1(\bar{r})$ ，系統之基態為 $\Psi_1(\bar{r})$ ，而能量為 E_1 ，則

$$\begin{aligned} E_1 &= \langle \Psi_1, H_1 \Psi_1 \rangle \\ &= \int V_1(\bar{r}) n(\bar{r}) d\bar{r} + \langle \Psi_1, (T + U) \Psi_1 \rangle \end{aligned}$$

式中 T 、 U 分別為動能及電子間之作用位能。

現若有另一外位 $V_2(\bar{r})$ ，其對應的基態為 $\Psi_2(\bar{r})$ ，其中

$$\begin{aligned} V_2(\bar{r}) &\neq V_1(\bar{r}) + \text{常數}, \text{ 而} \\ \Psi_2(\bar{r}) &\neq e^{i\theta} \Psi_1(\bar{r}), \end{aligned}$$

但 $\Psi_1(\bar{r})$ 與 $\Psi_2(\bar{r})$ 給出相同之密度 $n(\bar{r})$ ，則有

$$\begin{aligned} E_2 &= \langle \Psi_2, H_2 \Psi_2 \rangle \\ &= \int V_2(\bar{r}) n(\bar{r}) d\bar{r} + \langle \Psi_2, (T + U) \Psi_2 \rangle \end{aligned}$$

現因 $\Psi_1(\bar{r})$ 為非簡併，由 Rayleigh-Ritz 原理

$$\begin{aligned} E_1 &< \langle \Psi_2, H_1 \Psi_2 \rangle \\ &= \int V_1(\bar{r}) n(\bar{r}) d\bar{r} + \langle \Psi_2, (T + U) \Psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int (V_1(\bar{r}) - V_2(\bar{r})) n(\bar{r}) d\bar{r} \end{aligned}$$

同樣方式可以證明

$$\begin{aligned} E_2 &\leq \langle \Psi_1, H_2 \Psi_1 \rangle \\ &= E_1 + \int (V_2(\bar{r}) - V_1(\bar{r})) n(\bar{r}) d\bar{r} \end{aligned}$$

上兩式相加得到

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2,$$

這個矛盾的結論表示，一開始的假設不成立，亦即不可能存在不同 (或僅相差一個常數) 的 $V_1(\bar{r})$ 與

$V_2(\vec{r})$ ，而給出同一電子密度 $n(\vec{r})$ 。對於非簡併基態之證明，亦於 1985 年由 Kohn 完成。由於 $n(\vec{r})$ 可決定 N 以及 $V(\vec{r})$ ，系統的 Hamiltonian H 也因此決定，所有可由 H 導出的物理量也因而由 $n(\vec{r})$ 所決定。

接著來談自洽(self-consistent) Kohn-Sham 方程式，回顧歷史的發展，Hartree 於 Thomas-Fermi 理論提出之次年(1928)，即提出原子的電子結構之自洽方程式，其觀念是將每一電子視為在有效位能之下運動：

$$V_H(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{n(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

式中第一項來自原子核，第二項為來自其他電子的庫侖作用，因此每一電子之 Schrödinger 方程式為

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(\vec{r}) \right\} \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r})$$

式中 j 包含空間及自旋量子數，而電子密度則為

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r})|^2。$$

自洽方程式之解可由迭代法求得，其流程是先取試驗解 $n(\vec{r})$ ，算出 $V_H(\vec{r})$ ，然後代入 Schrödinger 方程式，求出 $\phi_j(\vec{r})$ ，再將獲得的電子密度與前次之 $n(\vec{r})$ 比較，如差異未達到要求的準確度，則重覆上述步驟，直到收斂為止。1964 年沈呂九先生(Sham)開始與 Kohn 做博士後研究，他們了解到運用 Hartree 方程式得到的結果比從 Thomas-Fermi 理論得到的準確，是因為 Hartree 方程式對動能項有較佳的處理方式，而另一方面以 HK 變分法求得的能量卻比從 Hartree 方程式求得的更正確，可以獲得更準確的電子軌道方程式，於是他們在 1965 年發表了 Kohn-Sham 方程式：

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) - \varepsilon_j \right\} \phi_j(\vec{r}) = 0$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r})|^2$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r})$$

式中 $V(\vec{r})$ 為電子外之位能， $V_{xc}(\vec{r})$ 為交換-相關效應(exchange-correlation)位能，基態之總能量為

$$E = \sum_j \varepsilon_j + E_{xc}[n(\vec{r})] - \int V_{xc}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

Kohn-Sham 方程式仍需藉助 迭代方程式求其自洽解，如省略 E_{xc} 及 $V_{xc}(\vec{r})$ ，則可回到 Thomas-Fermi 理論。 $E_{xc}[n(\vec{r})]$ 因此是一個極重要的泛函 若干年來對其已有許許多多的探討(詳見 Kohn 原文)，其中即使是運用最簡單的局部密度近似(Local Density Approximation, LDA)，效果亦出奇的準確。

定義單一電子的 exchange-correlation 能量為 $e_{xc}(n)$ 則

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int e_{xc}(n)n(\vec{r})d\vec{r}，$$

對於密度 $n(\vec{r})$ 為均勻的電子氣體，Kohn 與 Sham 於 1965 年給出交換作用能量(exchange energy)

$$e_x(n) = \frac{-0.458}{r_s}$$

相關效應能量(correlation energy)則已於 1938 年由 Wigner 估計為

$$e_c(n) = \frac{-0.44}{r_s + 7.8}，$$

式中 r_s 代表每一個電子所佔空間之球半徑，即

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{n}$$

更準確的公式由 Ceperley 等人用 Monte-Carlo 方法所提供。

關於 LDA 的幾點評論：

- (1). LDA 對於均勻電子氣體為正解(exact)，如果電子氣體雖非均勻，但密度在費米波長 λ_F 及 Thomas-Fermi 波長 λ_{TF} 尺度之下變化不激烈，LDA 也極有用。在原子物理中，這項條件很少滿足，甚至嚴重不滿足，但是 LDA 仍提供許多極有用的結果。其原因是 LDA 遵守一些求和(sum)的條件，例如有一電子位置在 \mathbf{r} ，則在 \mathbf{r}' 處的其他電子密度和 \mathbf{r} 有關，寫如 $n(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ ，其他電子不可以在 \mathbf{r} 出現。
- (2). KS 方程式之解比 Hartree 方程式困難，但遠比 Hartree-Fock 方程式容易。在交換能量(exchange energy)方面誤差為 10% 以內，而在相關能量(correlation energy)方面，則常高估 2 倍左右，這兩項誤差常常部份相消。
- (3). 經驗顯示用 LDA 計算之原子游離能，分子解離能誤差約在 10~20%；對於分子鍵長，分子及固體之幾何等的計算，準確度竟在 1% 左右。
- (4). 對於與均勻電子氣體完全不像的系統，例如重元素費米系統，其電子與電子作用極強，LDA 不適用。

DFT 的推廣：

茲簡要列出幾項 DFT 的推廣，較詳細資料參考 Parr 與 Yang, Dreizler 與 Gross 的相關書籍。

- (1). 自旋 DFT

- (2). 簡併型基態系統
- (3). 多成份系統
- (4). M 次簡併基態之系統 DFT
- (5). 定溫下之自由能
- (6). 電子配對之超導體
- (7). M 階激發態
- (8). 相對論性電子系統
- (9). 電流密度泛函理論，逆磁性
- (10). 時變現象及激發態
- (11). 玻色系統
- (12). DFT 與分子動力學及 Monte Carlo 方法結合

以上只是提供說明 DFT 概念有廣泛應用，不詳加說明內容。

DFT 在物理及化學方面有數千種應用，茲舉一例，1975 年 Vosko 等人用 LDA 計算鹼金屬之電導率(susceptibility)，計算完未加變分參數，其結果如表列，準確度相當驚人：

金屬	鹼金屬之自旋電導率 χ/χ_0	
	理論值	實驗值
Li 鋰	2.66	2.57
Na 鈉	1.62	1.65
K 鉀	1.79	1.70
Rb 鉀	1.78	1.72
Cs 銫	2.20	2.24

表中 χ_0 是自由電子之 Pauli 電導率。

DFT 已廣為物理及化學界接受，在週期性凝體中被當做標準模型；在化學界，當原子數目超過 10，DFT 可與由計算波函數所得之結果互補，在物理學

的許多類型問題，產生非常重要且實際的結果，即使在較不成功的問題(例如長距離極化能量，電子密度驟減區域，未全滿之電子殼層，反應位能障等方面)，DFT 亦常能提供有意義的蛛絲馬跡。展望未來，Kohn 認為波函數及 DFT 應可繼續互補發展，讓我們對物質的電子結構有更深入的了解。

參考文獻：

W. Kohn, Rev. Mod. Phys. Vol.71, 1253(1998).

P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).

W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).

S.H. Vosko, J.P.Perdew, and A. H. MacDonald, Phys. Rev. Lett. 35, 1725 (1975).

J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **49**, 232 (1936).

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

R. M. Dreizler and E.K.U. Gross, *Density Functional Theory*, springer-Verlag (1990).

R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford (1989).