

## К теории неоднородного электронного газа

© В.Б. Бобров,<sup>1,2</sup> С.А. Тригер<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Объединенный институт высоких температур РАН,  
125412 Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет „МЭИ“,  
111250 Москва, Россия  
e-mail: vic5907@mail.ru

(Поступило в Редакцию 21 сентября 2017 г.)

Показано, что теория функционала плотности для неоднородного электронного газа, которая основана на гипотезе о существовании универсального функционала плотности для потенциала внешнего поля, не является строгой. Для вычисления энергии основного состояния финитной неоднородной системы с конечным числом электронов следует определять одночастичную матрицу плотности. При рассмотрении неоднородной системы электронов, удовлетворяющей термодинамическому пределу, ее энергия основного состояния однозначно определяется одночастичной функцией Грина.

DOI: 10.21883/JTF.2018.08.46300.2490

### Введение

При описании свойств реального вещества в широкой области параметров состояния наиболее адекватной является кулоновская модель, представляющая собой нерелятивистскую квантовую систему взаимодействующих между собой по закону Кулона электронов и ядер [1]. Однако необходимость учитывать эффекты сильного взаимодействия, приводящего к образованию связанных комплексов электронов и ядер, существенно осложняет возможности последовательного рассмотрения. В этой связи при рассмотрении равновесных кулоновских систем широко применяется так называемое адиабатическое приближение (приближение Борна–Оппенгеймера), которое основано на малости отношения масс электрона и ядра (см., например, [2]).

В рамках адиабатического приближения нерелятивистскую систему электронов и ядер можно представить в виде совокупности двух подсистем: неоднородной электронной подсистемы, находящейся в статическом кулоновском поле ядер, и подсистемы ядер, взаимодействие между которыми определяется не только прямым кулоновским отталкиванием, но и „косвенным“ взаимодействием через электроны. Величина такого косвенного взаимодействия определяется средней энергией неоднородной электронной подсистемы в статическом поле ядер, причем во многих случаях достаточно рассмотрения энергии основного состояния электронной подсистемы [2]. Таким образом, в теории равновесных кулоновских систем при использовании приближения Борна–Оппенгеймера одной из основных проблем является определение энергии основного состояния неоднородного электронного газа (жидкости) в статическом внешнем поле, для решения которой широко используется теория функционала плотности (ТФП).

Основой ТФП является лемма Хоэнберга–Кона [3], согласно которой в основном состоянии нерелятивистской

системы электронов двум различным скалярным потенциалам внешнего поля  $v_1^{(ext)}(\mathbf{r})$  и  $v_2^{(ext)}(\mathbf{r})$  не может соответствовать одна и та же неоднородная плотность  $n(\mathbf{r})$  (кроме случая, когда  $v_1^{(ext)}(\mathbf{r}) - v_2^{(ext)}(\mathbf{r}) = \text{const}$ ).

Доказательство леммы Хоэнберга–Кона является математически строгим и основано на известном соотношении

$$E_0^{(1)} \leq E_0^{(2)} + \langle \Psi_0^{(1)} | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \Psi_0^{(1)} \rangle. \quad (1)$$

Здесь  $E_0^i = \langle \Psi_0^{(i)} | \hat{H}_i | \Psi_0^{(i)} \rangle$  — энергия основного состояния системы с гамильтонианом  $\hat{H}_i$ , которое отвечает волновой функции  $\Psi_0^{(i)}$ . При этом равенство в (1) возможно только при условии  $\hat{H}_1 = \hat{H}_2$ .

Следующий шаг в построении ТФП основан на предположении, что потенциал внешнего поля  $v^{(ext)}(\mathbf{r})$  является функционалом неоднородной плотности, отвечающей основному состоянию [3,4]:

$$n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}; [v^{(ext)}]) \rightarrow v^{(ext)}(\mathbf{r}) + \text{const} = v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n]). \quad (2)$$

Этому утверждению не уделяется достаточного внимания, хотя из леммы Хоэнберга–Кона следует только то, что каждой функции  $n(\mathbf{r})$  можно поставить в соответствие вполне определенное внешнее поле  $v^{(ext)}(\mathbf{r})$  (с точностью до постоянной величины) (подробнее см. [5]). Но это не означает, что установление такого соответствия осуществляется по единственному, универсальному для любого внешнего поля, правилу.

Суть проблемы сводится к тому, что в общем случае исходный функционал  $n(\mathbf{r}, [v^{(ext)}])$  является нелинейным по внешнему полю  $v^{(ext)}(\mathbf{r})$ . Тем самым без нарушения леммы Хоэнберга–Кона допустимы две возможности:

1) обратная задача имеет универсальное решение  $v^{(ext)}(\mathbf{r}) = v^{(ext)}(\mathbf{r}, [n])$ , т.е. при изменении функции  $n(\mathbf{r})$  правило, по которому определяется функция  $v^{(ext)}(\mathbf{r})$ , не изменяется;

2) обратная задача по определению зависимости потенциала внешнего поля  $v^{(ext)}(\mathbf{r})$  от неоднородной плотности  $n(\mathbf{r})$  имеет „индивидуальные“ решения для каждой пары функций  $n(\mathbf{r})$  и  $v^{(ext)}(\mathbf{r})$  (или для определенных типов (классов) пар функций  $n(\mathbf{r})$  и  $v^{(ext)}(\mathbf{r})$ ), т.е. универсальное решение отсутствует.

Отметим, что эта дилемма не рассматривается в существующем формализме ТФП. Фактически предполагается, что имеет место универсальное решение  $v^{(ext)}(\mathbf{r}, [n])$ , справедливое для любого внешнего поля и любого числа частиц.

Возникающую дилемму можно описать, введя в рассмотрение оператор  $\hat{P}$ , устанавливающий связь между функциями  $n(\mathbf{r})$  и  $v^{(ext)}(\mathbf{r})$ :  $n(\mathbf{r}) = \hat{P}v^{(ext)}(\mathbf{r})$ , причем  $\hat{P}v^{(ext)}(\mathbf{r}) = \hat{P}\{v^{(ext)}(\mathbf{r}) + \text{const}\}$ .

Оператор  $\hat{P}$  является нелинейным, что непосредственно следует из определения для неоднородной плотности в представлении вторичного квантования, позволяющего непосредственно учесть тождественность электронов:

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi_0 | \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\Psi}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle. \quad (3)$$

Здесь и далее  $\hat{\Psi}^+(\mathbf{r})$  и  $\hat{\Psi}(\mathbf{r})$  — полевые операторы рождения и уничтожения для электронов.

Следовательно, задача определения обратного оператора  $\hat{P}^{-1}$ , устанавливающего связь между функциями  $v^{(ext)}(\mathbf{r})$  и  $n(\mathbf{r})$ :  $v^{(ext)}(\mathbf{r}) = \hat{P}^{-1}n(\mathbf{r})$ , в общем случае не имеет единственного решения, которое определяло бы универсальный функционал  $v^{(ext)}(\mathbf{r}, [n])$ .

Более того, не для всякой функции  $n(\mathbf{r})$ , которую формально рассматривают как неоднородную плотность, может быть найден соответствующий потенциал  $v^{(ext)}(\mathbf{r})$  для внешнего поля. Поэтому истинная неоднородная плотность  $n(\mathbf{r})$ , которая определяется согласно (1) и соответствует заданному внешнему полю  $v^{(ext)}(\mathbf{r})$ , должна являться  $v^{(ext)}$  — представимой функцией. Но даже в этом случае функциональная связь потенциала внешнего поля  $v^{(ext)}(\mathbf{r})$  с неоднородной плотностью  $n(\mathbf{r})$  может отличаться для различных полей.

Таким образом, потенциал внешнего поля, строго говоря, не является универсальным функционалом неоднородной плотности, т.е. справедливость утверждения (2), которое является основой ТФП, не может быть принято без доказательства.

В настоящей работе детально исследован вопрос о существовании функционала плотности  $v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])$ , который нельзя построить из физических соображений. Рассмотрены альтернативные (по отношению к ТФП) варианты теории неоднородного электронного газа, основанные на использовании одночастичной матрицы плотности и одночастичной функции Грина электронов.

## ТФП и универсальный функционал плотности

Предположим, что утверждение (2) справедливо, и рассмотрим следствия.

В этом случае для волновой функции  $\Psi_0$  основного состояния системы из  $N$  взаимодействующих электронов во внешнем поле  $v^{(ext)}(\mathbf{r})$  можно записать [3,5]

$$\Psi_0 = \Psi_0(N, [v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])]), \quad \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 1,$$

$$N = \int n(\mathbf{r}) d^3r. \quad (4)$$

Здесь учтено, что волновая функция основного состояния  $\Psi_0$ , как и неоднородная плотность  $n(\mathbf{r})$ , зависят от значения полного числа частиц  $N$ . Очевидно, что полное число частиц  $N$  не зависит от потенциала внешнего поля. Кроме того, справедливо равенство  $\Psi_0[v^{(ext)}(\mathbf{r})] = \Psi_0[v^{(ext)}(\mathbf{r}) + \text{const}]$ .

Из соотношения (4) с учетом (2) непосредственно следует

$$\Psi_0(N, [v^{(ext)}]) = \Psi_0(N, [v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])]) = \Psi_0[n]. \quad (5)$$

Тогда если подставить (5) в определение (3) для неоднородной плотности в основном состоянии, то становится ясной возможность существования замкнутого функционального уравнения для определения функции  $n(\mathbf{r})$ .

Другими словами, если гипотеза (2) о существовании функционала  $v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])$  справедлива, то для определения неоднородной плотности основного состояния  $n(\mathbf{r})$  появляется возможность „избавиться“ от необходимости вычисления волновой функции  $\Psi_0$  для системы многих электронов ( $N > 1$ ) [3–5].

Для нахождения соответствующего уравнения, определяющего неоднородную плотность  $n(\mathbf{r})$ , рассмотрим энергию основного состояния  $E_0 \equiv \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$ , которую можно представить в виде

$$E_0(N, [\Psi_0], [v^{(ext)}]) = F(N, [\Psi_0], [v^{(ext)}]) + \int v^{(ext)}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r, \quad (6)$$

$$F(N, [\Psi_0], [v^{(ext)}]) \equiv \langle \Psi_0 | \hat{K} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle = F(N, [v^{(ext)}]). \quad (7)$$

Здесь  $\hat{K}$  и  $\hat{U}$  — соответственно операторы кинетической энергии и потенциальной энергии кулоновского взаимодействия электронов.

При справедливости гипотезы (2) для величины  $F$  имеем

$$F(N, [v^{(ext)}]) = F(N, [v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])]) = F[n]. \quad (8)$$

Таким образом, вывод о существовании „универсального“ функционала плотности  $F[n]$  основан на гипотезе о существовании функционала  $v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])$  [5]. Как было отмечено выше, термином „универсальный“ принято обозначать независимость соответствующего функционала от явного вида потенциала внешнего поля.

При этом необходимо учитывать, что неоднородная плотность основного состояния должна быть  $v^{(ext)}$  — представимой функцией, т.е. величина  $n(\mathbf{r})$  не является произвольной функцией, а соответствует вполне

определенному потенциалу внешнего поля  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$ . Кроме того, неоднородная плотность должна быть  $N$ -представимой функцией, т.е. функция  $n(\mathbf{r})$  зависит от полного числа электронов  $N$ , как следует из последнего равенства в (4).

В этом случае, согласно (8)–(10), энергия основного состояния  $E_0$  становится функционалом неоднородной плотности  $n(\mathbf{r})$  и потенциала внешнего поля  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$ :

$$E_0([n], [v^{(\text{ext})}]) = F[n] + \int v^{(\text{ext})}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r. \quad (9)$$

Чтобы получить вариационное уравнение для неоднородной плотности основного состояния, необходимо использовать неравенство (1), из которого с учетом (9) непосредственно следует

$$\varepsilon([n], v^{(\text{ext})}) \leq \varepsilon([\tilde{n}], v^{(\text{ext})}), \quad (10)$$

где величина  $\varepsilon([\tilde{n}], v^{(\text{ext})})$  по определению равна

$$\varepsilon([\tilde{n}], v^{(\text{ext})}) = F[\tilde{n}] + \int v^{(\text{ext})}(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r})d^3r. \quad (11)$$

Здесь  $\tilde{n}(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}, [\tilde{v}^{(\text{ext})}])$  — неоднородная плотность основного состояния, отвечающая внешнему полю  $\tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$  и условию нормировки  $\int \tilde{n}(\mathbf{r})d^3r = N$ . Другими словами, неоднородная плотность  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  является  $v^{(\text{ext})}$ -представимой функцией и  $N$ -представимой функцией.

Сравнивая соотношения (9) и (11), нетрудно убедиться, что величина  $\varepsilon$  при условии  $\tilde{n}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$  совпадает с энергией основного состояния  $E_0$  в заданном внешнем поле  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$ :  $\varepsilon([n], v^{(\text{ext})}) = E_0$ .

Таким образом, соотношение (10) представляет собой искомое вариационное неравенство для величины  $\varepsilon$  (11) как функционала неоднородной плотности в заданном внешнем поле. Знак равенства в (10) имеет место, если  $\tilde{n}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$ .

Неравенство (10) можно представить в виде вариационного уравнения

$$\delta\varepsilon([\tilde{n}], v^{(\text{ext})}) = 0 \quad (12)$$

для определения искомой функции  $n(\mathbf{r})$  в заданном внешнем поле  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$  при заданном числе частиц  $N = \int n(\mathbf{r})d^3r$ . Нахождение решения уравнения (12) относительно функции  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  и является центральной задачей ТФП при справедливости утверждения (2) о существовании функционала  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}; [n])$  для потенциала внешнего поля.

В рамках метода неопределенных множителей Лагранжа из вариационного уравнения (12) с учетом (3), (11) непосредственно следует основное уравнение ТФП для вычисления неоднородной плотности  $n(\mathbf{r})$ :

$$\frac{\delta F[\tilde{n}]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} + v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}) = \lambda, \quad (13)$$

где  $\lambda$  — множитель Лагранжа, который не зависит от переменной  $\mathbf{r}$ .

Решение уравнения (13) для неоднородной плотности  $\tilde{n}(\mathbf{r})$ , отвечающей внешнему полю  $\tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$ , совпадает с неоднородной плотностью основного состояния  $n(\mathbf{r})$ , которая соответствует заданному внешнему полю  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$ .

Таким образом, при использовании гипотезы (2) о существовании функционала  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}; [n])$  задача сводится к определению универсального функционала плотности  $F[\tilde{n}]$  (8) и его вариационной производной.

Однако до настоящего времени не известны не только точный вид универсального функционала  $F[\tilde{n}]$ , но и последовательная процедура нахождения этого универсального функционала (см. [5,6] и цитированную там литературу).

Естественно, возникает вопрос о причине такой ситуации с учетом того, что с момента выхода статьи Хоэнберга и Кона [1] прошло уже более 50 лет. Для ее разрешения учтем, что вариационное уравнение (13) является прямым следствием гипотезы (2) о существовании функционала  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}; [n])$  для потенциала внешнего поля [7].

Согласно (9), вариация универсального функционала  $\delta F$ , которая связана с вариацией неоднородной плотности  $\delta \tilde{n}(\mathbf{r})$ , обусловлена вариацией полного числа частиц  $\delta N = \int \delta \tilde{n}(\mathbf{r})d^3r$  и вариацией потенциала внешнего поля  $\delta \tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$ . Это утверждение является следствием того, что неоднородная плотность  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  должна быть  $N$ -представимой и  $v^{(\text{ext})}$ -представимой функцией. Тем самым вариационный принцип (12) не может быть применен в практических расчетах, если пробная функция  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  не является  $N$ -представимой и  $v^{(\text{ext})}$ -представимой функцией [8].

По условию задачи полное число частиц  $N$  в системе задано ( $N = \text{const}$ ) и, как уже было отмечено выше, не зависит от потенциала внешнего поля. Поэтому вариационное уравнение (12) следует записать как

$$\delta\varepsilon([\tilde{n}], v^{(\text{ext})}) = 0, \quad \delta N = \int \delta \tilde{n}(\mathbf{r})d^3r = 0. \quad (14)$$

В этом случае

$$\frac{\delta F[\tilde{n}]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} = \left\{ \int \frac{\delta F(N, [\tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r}; [\tilde{n}])])}{\delta \tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r}_1)} \frac{\delta \tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r}_1)}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} d^3r_1 \right\} \Big|_{N=\text{const}}, \quad (15)$$

а уравнение (13) принимает вид

$$\left\{ \int \frac{\delta F(N, [\tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r}; [\tilde{n}])])}{\delta \tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r}_1)} \frac{\delta \tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r}_1)}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} d^3r_1 \right\} \Big|_{N=\text{const}} + v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}) = \lambda. \quad (16)$$

С учетом определения (9) для универсального функционала плотности

$$\frac{\delta F(N, [\tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r}; [\tilde{n}])])}{\delta \tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r})} = \frac{\delta \tilde{E}_0(N, [\tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r}; [\tilde{n}])])}{\delta \tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r})} - \tilde{n}(\mathbf{r}) - \int \tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r}_1) \frac{\delta \tilde{n}(\mathbf{r}_1)}{\delta \tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r})} d^3r_1, \quad (17)$$

где  $\tilde{E}_0 = F[\tilde{n}] + \int \tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r})d^3r$  — энергия основного состояния во внешнем поле  $\tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$ , которому отвечает неоднородная плотность  $\tilde{n}(\mathbf{r})$ . Здесь и далее индекс  $N = \text{const}$  для удобства опущен.

Подставляя (17) в (15) и учитывая равенства

$$\frac{\delta \tilde{E}_0(N, [\tilde{v}^{(\text{exp})}(\mathbf{r}; [\tilde{n}]])}{\delta \tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r})} = \tilde{n}(\mathbf{r}),$$

$$\int \frac{\delta \tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r}')}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r}_1)} \frac{\delta \tilde{n}(\mathbf{r}_1)}{\delta \tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r})} d^3r_1 = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}), \quad (18)$$

находим

$$\frac{\delta F[\tilde{n}]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} = -\tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r}, [\tilde{n}]) \quad (19)$$

(см., например, [9] и цитированную там литературу).

Далее в общем уравнении ТФП (13) для определения неоднородной плотности используем известное соотношение (19).

В итоге мы приходим к выводу, что результатом ТФП, основанной на утверждении о существовании универсального функционала (2) для потенциала внешнего поля, является уравнение

$$\tilde{v}^{(\text{ext})}(\mathbf{r}, [\tilde{n}]) = v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}) + \lambda, \quad (20)$$

где величина  $\lambda$  является той самой постоянной, с точностью до которой справедлива лемма Хоэнберга—Кона.

Это означает, что при справедливости гипотезы (2) о существовании функционала  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}, [\tilde{n}])$ , решение задачи о вычислении неоднородной плотности в заданном внешнем поле сводится к определению такой неоднородной плотности  $\tilde{n}(\mathbf{r})$ , которая приводит к заданному потенциалу внешнего поля  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$ .

При выводе уравнения (20) не использовался явный вид универсального функционала плотности. Возможность для вычисления вариационной производной  $\delta F[\tilde{n}]/\delta \tilde{n}(\mathbf{r})$  обусловлена исключительно требованием, чтобы неоднородная плотность  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  была  $N$ -представимой и  $v^{(\text{ext})}$ -представимой функцией.

Таким образом, уравнение (20) является точным результатом ТФП, основанной на справедливости гипотезы о существовании функционала  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}; [\tilde{n}])$ . Следовательно, основной проблемой ТФП является установление явного вида функционала плотности  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}, [\tilde{n}])$ , который в отличие от универсального функционала плотности  $F[\tilde{n}]$  (8) не может быть построен из физических соображений.

### Проблема универсального функционала плотности для системы невзаимодействующих электронов

Далее исследуем возможность построения универсального функционала  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}, [\tilde{n}])$ . С этой целью рассмотрим поведение одного нерелятивистского электрона массой  $m$  в некотором статическом внешнем поле с

потенциалом  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$ , обеспечивающем финитное движение электрона в ограниченной области пространства.

В этом случае стационарное состояние электрона, которое характеризуется некоторым набором квантовых чисел  $\alpha$ , включая проекцию спина  $\sigma$ , полностью определяется волновой функцией  $\Phi_\alpha(\mathbf{r})$ , которая удовлетворяет уравнению Шредингера

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}) \right\} \Phi_\alpha(\mathbf{r}) = \epsilon_\alpha^{(1)} \Phi_\alpha(\mathbf{r}), \quad (21)$$

где  $\epsilon_\alpha^{(1)}$  — энергия электрона в соответствующем состоянии. Так как энергия нерелятивистского электрона не зависит от спина, каждое значение  $\epsilon_\alpha$  двукратно вырождено по проекции спина, также как и значения других физических величин, в том числе неоднородной плотности  $n_\alpha^{(1)}(\mathbf{r})$  для одноэлектронной системы.

При финитном движении электрона уравнение (21) решается при выполнении граничного условия  $\Phi_\alpha(|r| \rightarrow \infty) = 0$  (так называемое условие на бесконечности [10]).

Волновая функция  $\Phi_\alpha(\mathbf{r})$  в (21) может быть рассмотрена как действительная функция [10], поэтому

$$n_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}) = |\Phi_\alpha(\mathbf{r})|^2 = \Phi_\alpha^2(\mathbf{r}), \quad \nabla_{\mathbf{r}} n_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}) = 2\Phi_\alpha(\mathbf{r})\nabla_{\mathbf{r}}\Phi_\alpha(\mathbf{r}), \quad (22)$$

$$\Delta_{\mathbf{r}} n_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}) = 2\Phi_\alpha(\mathbf{r})\Delta_{\mathbf{r}}\Phi_\alpha(\mathbf{r}) + 2(\nabla_{\mathbf{r}}\Phi_\alpha(\mathbf{r}))(\nabla_{\mathbf{r}}\Phi_\alpha(\mathbf{r})). \quad (23)$$

Из (21)–(23) непосредственно следует, что

$$-\frac{\hbar^2 \Delta_{\mathbf{r}} n_\alpha^{(1)}(\mathbf{r})}{4m} + \frac{\hbar^2 (\nabla_{\mathbf{r}} n_\alpha^{(1)}(\mathbf{r})) (\nabla_{\mathbf{r}} n_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}))}{8m n_\alpha^{(1)}(\mathbf{r})} + v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}) n_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}) = \epsilon_\alpha^{(1)} n_\alpha^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (24)$$

с граничными условиями  $n_\alpha^{(1)}(|r| \rightarrow \infty) = 0$ ,  $\nabla_{\mathbf{r}} n_\alpha^{(1)}(\mathbf{r})|_{|r| \rightarrow \infty} = 0$ .

Следовательно, с точностью до некоторой постоянной величины универсальный функционал  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}; [n^{(1)}])$  для одноэлектронной финитной системы равен

$$v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}; [n^{(1)}]) \equiv v^{(\text{ext})}[n^{(1)}(\mathbf{r})] = -\frac{\hbar^2 \Delta_{\mathbf{r}} n^{(1)}(\mathbf{r})}{4m n^{(1)}(\mathbf{r})} + \frac{\hbar^2 (\nabla_{\mathbf{r}} n^{(1)}(\mathbf{r})) (\nabla_{\mathbf{r}} n^{(1)}(\mathbf{r}))}{8m (n^{(1)}(\mathbf{r}))^2} + \lambda. \quad (25)$$

Таким образом, согласно (24), с учетом условия нормировки  $\int \tilde{n}^{(1)}(\mathbf{r})d^3r = 1$  универсальный функционал  $F[\tilde{n}]$  (7) для одноэлектронной финитной системы имеет вид [11]

$$F^{(1)}[\tilde{n}^{(1)}] = \frac{\hbar^2}{8m} \int \frac{(\nabla_{\mathbf{r}} \tilde{n}^{(1)}(\mathbf{r})) (\nabla_{\mathbf{r}} \tilde{n}^{(1)}(\mathbf{r}))}{n^{(1)}(\mathbf{r})} d^3r. \quad (26)$$

Отметим, что соотношения (25), (26) справедливы как для основного состояния одноэлектронной системы, так

и для любого возбужденного состояния. Это позволяет использовать результаты рассмотрения одноэлектронной задачи для исследования „идеальной“ неоднородной многоэлектронной системы, в которой не учитывается взаимодействие между электронами.

Для такой системы неоднородная плотность  $n^{(id)}(\mathbf{r})$  в основном состоянии, согласно определению (3), имеет вид

$$n^{(id)}(\mathbf{r}) \equiv n^{(id)}(\mathbf{r}, N) = \sum_{\alpha} n_{\alpha}^{(1)}(\mathbf{r}), \quad \sum_{\alpha} 1 = N. \quad (27)$$

При суммировании по состояниям в (27) учитываются только „занятые“ состояния, отвечающие первым  $N$  минимальным значениям энергии в одноэлектронных состояниях с учетом возможного вырождения, прежде всего по проекции спина.

С учетом (24), (26), (27) энергия основного состояния  $E_0^{(id)}$  для „идеальной“ неоднородной многоэлектронной системы, которая находится во внешнем поле  $v^{(ext)}(\mathbf{r})$ , обеспечивающем ее финитное движение, равна

$$E_0^{(id)} = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha}^{(1)} = \sum_{\alpha} F^{(1)}[\tilde{n}^{(1)}] + \int v^{(ext)}(\mathbf{r}) n^{(id)}(\mathbf{r}) d^3r. \quad (28)$$

Из соотношений (26)–(28) непосредственно следует, что сумма  $\sum_{\alpha} F^{(1)}[\tilde{n}^{(1)}]$  не может быть представлена как универсальный функционал  $F[n^{(id)}]$ , если  $N > 2$ .

Это утверждение является следствием того, что, как следует из (25), (27), для „идеальной“ неоднородной многоэлектронной системы в основном состоянии не существует функционала  $v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n^{(id)}])$ . В случае системы, состоящей из двух электронов, в силу вырождения одноэлектронных состояний по проекции спина, функционал  $F[n^{(id)}]$  существует [11].

Таким образом, мы приходим к выводу, что гипотеза (2) о существовании универсального функционала  $v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])$ , которая является основополагающим утверждением ТФП, несправедлива для неоднородной финитной системы, состоящей более чем из двух электронов. Однако в этом нет противоречия с леммой Хоэнберга–Кона.

Другими словами, ТФП не является математически строгой теорией, несмотря на справедливость леммы Хоэнберга–Кона, в силу того, что гипотеза (2) о существовании функционала плотности  $v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])$  для потенциала внешнего поля не корректна. Это означает, что ТФП не может рассматриваться как теория „из первых принципов“.

### Энергия основного состояния и одночастичная матрица плотности неоднородного финитного электронного газа

Учтем далее, что, согласно теореме вириала, для энергии основного состояния неоднородной финитной

системы, состоящей из  $N$  электронов, имеет место точное соотношение [12]

$$E_0 = \langle \hat{K} \rangle_0 - \int \{2n(\mathbf{r}) + \mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} n(\mathbf{r})\} v^{(ext)}(\mathbf{r}) d^3r. \quad (29)$$

Следовательно, энергия основного состояния такой системы однозначно определяется одночастичной матрицей плотности

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \langle \Psi_0 | \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\Psi}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle, \quad n(\mathbf{r}) \equiv \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}), \quad (30)$$

так как средняя кинетическая энергия равна

$$\langle \hat{K} \rangle_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \{\Delta_{\mathbf{r}} \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) d^3r' d^3r. \quad (31)$$

С другой стороны, с учетом (30) мы можем утверждать, что, согласно лемме Хоэнберга–Кона, существует однозначное соответствие между одночастичной матрицей плотности  $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  и потенциалом внешнего поля  $v^{(ext)}(\mathbf{r})$ . Это означает, что функционал  $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; [v^{(ext)}])$  является однозначным (с точностью до постоянной величины в значении потенциала внешнего поля  $v^{(ext)}$ ).

Следовательно, вместо гипотезы (2) о существовании универсального функционала  $v^{(ext)}(\mathbf{r}; [n])$ , которая, как показано выше, несправедлива для многоэлектронной финитной системы, мы можем предположить, что существует универсальный функционал  $v^{(ext)}(\mathbf{r}; [\gamma])$ .

В этом случае вместо гипотезы о существовании универсального функционала плотности  $F[n]$  (8) мы могли бы утверждать, что неоднородная финитная система электронов характеризуется универсальным функционалом одночастичной матрицы плотности

$$\Gamma(N, [\Psi_0], [v^{(ext)}]) \equiv \langle \Psi_0 | \hat{K} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle = \Gamma(N, [\gamma]) = \Gamma[\gamma]. \quad (32)$$

Это утверждение подтверждается не только для „идеальной“ неоднородной многоэлектронной системы, где, согласно (21), (27), (31):

$$\Gamma[\gamma^{(id)}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \{\Delta_{\mathbf{r}} \gamma^{(id)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) d^3r' d^3r, \quad (33)$$

$$\gamma^{(id)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \Phi_{\alpha}(\mathbf{r}'), \quad \sum_{\alpha} 1 = N, \quad (34)$$

но и при использовании самосогласованного приближения Хартри–Фока, в рамках которого (подробнее см. [13])

$$\begin{aligned} \Gamma[\gamma^{(SHF)}] = & -\frac{\hbar^2}{2m} \int \{\Delta_{\mathbf{r}} \gamma^{(SHF)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) d^3r' d^3r \\ & + \frac{1}{2} \int v_{ee}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \{n^{(SHF)}(\mathbf{r}) n^{(SHF)}(\mathbf{r}') \\ & - \gamma^{(SHF)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \gamma^{(SHF)}(\mathbf{r}', \mathbf{r})\} d^3r' d^3r. \end{aligned} \quad (35)$$

Здесь  $v_{ee}(r) = e^2/r$  — потенциал кулоновского взаимодействия электронов. При этом одночастичная матрица плотности  $\gamma^{(\text{SHF})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  равна

$$\gamma^{(\text{SHF})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha}^{(\text{SHF})}(\mathbf{r})\Phi_{\alpha}^{(\text{SHF})}(\mathbf{r}'), \quad \sum_{\alpha} 1 = N. \quad (36)$$

Волновые функции  $\Phi_{\alpha}^{(\text{SHF})}$  определяются из самосогласованной системы уравнений на собственные значения  $\epsilon_{\alpha}^{(\text{SHF})}$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}) + \int v_{ee}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|)n^{(\text{SHF})}(\mathbf{r}')d^3r' \right\} \times \Phi_{\alpha}^{(\text{SHF})}(\mathbf{r}) - \int v_{ee}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|)\gamma^{(\text{SHF})}(\mathbf{r}', \mathbf{r})\Phi_{\alpha}^{(\text{SHF})}(\mathbf{r}')d^3r' = \epsilon_{\alpha}^{(\text{SHF})}\Phi_{\alpha}^{(\text{SHF})}(\mathbf{r}). \quad (37)$$

Из соотношений (36), (37) непосредственно следует, что одночастичная матрица плотности  $\gamma^{(\text{SHF})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  является  $N$ -представимой и  $v^{(\text{ext})}$ -представимой функцией:

$$\gamma^{(\text{SHF})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \gamma^{(\text{SHF})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; N, [v^{(\text{ext})}]). \quad (38)$$

Обратим внимание, что система уравнений (37) подобна известной в ТФП системе уравнений Кона–Шэма [14], используемой для решения уравнения (13) в рамках вариационной процедуры, когда неоднородная плотность представляется в виде, аналогичном (27) (подробнее см. [4]). Но, согласно представленным выше результатам, система уравнений Кона–Шэма не имеет физического смысла, так как универсального функционала плотности  $F[n]$  не существует даже для „идеальной“ неоднородной многоэлектронной системы.

При этом в силу „нелокальности“ самосогласованного приближения Хартри–Фока (см. последнее слагаемое в левой части (37)) результаты его применения принципиально отличаются от результатов использования системы „локальных“ уравнений Кона–Шэма [15,16]. Тем не менее в пределе слабой неоднородности, подразумеваемом „медленное“ пространственное изменение потенциала внешнего поля  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$  (так называемое „градиентное“ разложение), самосогласованное приближение Хартри–Фока соответствует приближению Томаса–Ферми, отвечающему ТФП [13].

Однако при использовании одночастичной матрицы плотности мы снова сталкиваемся с невозможностью доказать существование универсальных функционалов  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}; [\gamma])$  и  $\Gamma[\gamma]$  для неоднородной финитной электронной системы с точным учетом межэлектронного взаимодействия.

Вместе с тем необходимо отметить, что при выводе соотношений (35)–(37) в [13] не использовалась гипотеза о существовании универсального функционала  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}; [\gamma])$ . Более того, эти соотношения справедливы не только при рассмотрении основного состояния системы из  $N$  электронов, но и для возбужденных

состояний [13]. Другими словами, имеется возможность построения вариационной процедуры без использования гипотезы о существовании универсального функционала  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}; [\gamma])$ .

Действительно, для заданного потенциала внешнего поля  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$  в рамках самосогласованного приближения Хартри–Фока мы можем записать неравенство

$$E_0^{(\text{SHF})} \leq E^{(\text{SHF})},$$

$$E^{(\text{SHF})} = \Gamma[\gamma^{(\text{SHF})}] + \int v^{(\text{ext})}(\mathbf{r})n^{(\text{SHF})}(\mathbf{r})d^3r, \quad (39)$$

где функционал  $\Gamma[\gamma^{(\text{SHF})}]$  определяется соотношением (35),  $n^{(\text{SHF})}(\mathbf{r}) \equiv \gamma^{(\text{SHF})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  — неоднородная плотность в самосогласованном приближении Хартри–Фока. Равенство в (39) имеет место только в том случае, когда одночастичная матрица плотности  $\gamma^{(\text{SHF})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  отвечает основному состоянию рассматриваемой системы в заданном внешнем поле  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$ .

Таким образом, если бы имелось доказательство существования универсального функционала  $\Gamma[\gamma]$  при точном учете межэлектронного взаимодействия без использования гипотезы о существовании универсального функционала  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}; [\gamma])$ , описание неоднородной системы электронов в заданном внешнем поле можно было бы дать в рамках теории функционала одночастичной матрицы плотности. Однако в настоящее время доказать существование универсального функционала  $\Gamma[\gamma]$  без использования функционала  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}; [\gamma])$  не представляется возможным при точном учете взаимодействия между электронами.

### Энергия основного состояния и одночастичная функция Грина для неоднородного электронного газа в термодинамическом пределе

В результате возникает проблема описания неоднородной многоэлектронной системы без установления функциональной зависимости между потенциалом внешнего поля и функциями пространственных переменных, характеризующих рассматриваемую систему в основном состоянии.

Такая задача может быть решена для неоднородной многоэлектронной системы, удовлетворяющей так называемому термодинамическому пределу [17]

$$\langle \hat{N} \rangle \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad \bar{n} = \langle \hat{N} \rangle / V = \text{const}, \quad (40)$$

с использованием большого канонического распределения Гиббса и методов квантовой теории поля (диаграммной техники теории возмущений) (см., например, [18]).

В соотношении (40)  $\bar{n}$  — средняя плотность числа электронов в системе, занимающей объем  $V$ ,  $\hat{N} = \int_V \hat{\Psi}^{\dagger}(\mathbf{r})\hat{\Psi}(\mathbf{r})d^3r$  — оператор полного числа электронов в рассматриваемой системе, а угловые скобки

означают усреднение в рамках большого канонического распределения Гиббса с точным гамильтонианом  $\hat{H}$  рассматриваемой системы во внешнем поле  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$ , химическим потенциалом  $\mu$  и температурой  $T$  для электронов.

В этом случае равновесные характеристики неоднородной системы электронов полностью определяются термодинамическим потенциалом Гиббса

$$\Omega(T, \mu, V, [v^{(\text{ext})}]) = -T \ln \text{Tr} \exp\{-(\hat{H} - \mu\hat{N})/T\}. \quad (41)$$

При этом соотношение (29) уже не выполняется (см. подробнее [19,20]).

Как показано в [21], для термодинамического потенциала Гиббса справедливо неравенство, аналогичное неравенству (1) в квантовой механике и неравенству Боголюбова для свободной энергии:

$$\Omega^{(1)} \leq \Omega^{(2)} + \langle \hat{H}_1 - \hat{H}_2 \rangle^{(1)}. \quad (42)$$

Здесь  $\Omega^{(i)}$  — термодинамический потенциал Гиббса для системы с гамильтонианом  $\hat{H}_i$ . При этом обе системы характеризуются одинаковыми значениями химического потенциала, температуры и среднего полного числа частиц. Равенство в (42) имеет место только в случае  $\hat{H}_1 = \hat{H}_2$ . Из (42) непосредственно следует лемма Мермина [21] для квантовой статистики, аналогичная лемме Хоэнберга–Кона в квантовой механике.

Согласно лемме Мермина, в нерелятивистской системе электронов двум различным локальным потенциалам внешнего поля  $v_1^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$  и  $v_2^{(\text{ext})}(\mathbf{r})$  не может соответствовать одна и та же неоднородная плотность  $n(\mathbf{r})$  (за исключением случая, когда  $v_1^{(\text{ext})}(\mathbf{r}) - v_2^{(\text{ext})}(\mathbf{r}) = \text{const}$ ) при заданных значениях химического потенциала, температуры и среднего полного числа частиц.

Энергия основного состояния  $E_0$  термодинамической системы, понимаемая как  $E_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \langle \hat{H} \rangle$ , связана с термодинамическим потенциалом Гиббса  $\Omega_0$ , отвечающим основному состоянию, соотношением

$$\Omega_0(\mu, V, [v^{(\text{ext})}]) = \lim_{T \rightarrow 0} \Omega = E_0 - \mu \langle \hat{N} \rangle_0. \quad (43)$$

Здесь угловые скобки с индексом 0 означают усреднение с большим каноническим распределением Гиббса для нулевой температуры ( $T \rightarrow 0$ ). Из (42), (43) следует неравенство

$$E_0^{(1)} \leq E_0^{(2)} + \langle \hat{H}_1 - \hat{H}_2 \rangle^{(1)}. \quad (44)$$

Неравенство (44) аналогично (1), но с учетом заданных значений химического потенциала, среднего полного числа электронов  $\langle \hat{N} \rangle_0$  и занимаемого системой объема  $V$  с последующим переходом к термодинамическому пределу (40). При этом

$$E_0 = \langle \hat{K} + \hat{U} \rangle_0 + \int v^{(\text{ext})}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r, \\ n(\mathbf{r}) = \langle \hat{\Psi}^+(\mathbf{r})\hat{\Psi}(\mathbf{r}) \rangle_0. \quad (45)$$

Основным объектом при исследовании основного состояния неоднородной многоэлектронной системы с использованием большого канонического распределения Гиббса является одночастичная функция Грина (ОФГ)

$$g(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = -i \langle \hat{T}_{t,t'} \{ \hat{\Psi}(\mathbf{r}, t) \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}', t') \} \rangle_0, \quad (46)$$

где  $\hat{\Psi}^+(\mathbf{r}, t)$  и  $\hat{\Psi}(\mathbf{r}, t)$  — соответственно полевые операторы рождения и уничтожения для электронов в представлении Гейзенберга с точным гамильтонианом рассматриваемой системы  $\hat{H}$ ,  $\hat{T}_{t,t'}$  — оператор временного упорядочения [18].

Из определения (46) непосредственно следует, что

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -i \lim_{t' \rightarrow t+0} g(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t'), \\ n(\mathbf{r}) = -i \lim_{t' \rightarrow t+0} g(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}, t'). \quad (47)$$

Следовательно, согласно лемме Мермина, функционал  $g(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t'; [v^{(\text{ext})}])$  является однозначным. Аналогичное утверждение имеет место и для ОФГ  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ , являющейся фурье-преобразованием функции  $g(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$  по переменной  $(t - t')$  в рассматриваемом случае статического внешнего поля.

На первый взгляд далее необходимо сделать предположение о существовании универсального функционала  $v^{(\text{ext})}(\mathbf{r}; [g])$  для потенциала внешнего поля, и в результате снова убедиться в невозможности доказательства такого предположения.

Однако, используя методы квантовой теории поля (диаграммной техники теории возмущений), можно показать [22], что величина  $\langle \hat{K} + \hat{U} \rangle_0$  является универсальным функционалом ОФГ  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}; \omega)$ :

$$G[g] \equiv \langle \hat{K} + \hat{U} \rangle_0 = -i\hbar \lim_{t \rightarrow +0} \int d^3r \int d^3r' \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \exp(i\omega t) \\ \times \left\{ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}'} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \right] \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega; [g]) g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \right\} \quad (48)$$

(см. также [23,24] и цитированную там литературу).

Соотношение (48) является обобщением формулы Галицкого–Мигдала [25] на случай неоднородной системы. Здесь  $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega; [g])$  — собственно-энергетическая функция, связанная с ОФГ уравнением Дайсона:

$$g^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = g_0^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) - \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega), \quad (49)$$

где  $g_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$  — ОФГ для системы невзаимодействующих электронов во внешнем поле.

При этом необходимо учитывать, что собственно-энергетическая функция  $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega; [g])$  является функционалом ОФГ  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ . Этот функционал представляет

собой бесконечный функциональный ряд по степеням потенциала межэлектронного взаимодействия и ОФГ. Поэтому уравнение Дайсона является функциональным уравнением, что существенно усложняет вычисление ОФГ  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$  при учете взаимодействия между электронами [23,26].

Однако в данном случае принципиальное значение имеет то обстоятельство, что существование универсального функционала  $G[g]$  (48) никоим образом не связано с предположением о существовании функционала  $v^{(ext)}(\mathbf{r}; [g])$  для потенциала внешнего поля в отличие от ситуации в ТФП (см. выше).

С учетом (45)–(49) неравенство (44) принимает вид (см. (10), (11))

$$E_0 = \bar{\varepsilon}([g], v^{(ext)}) \leq \bar{\varepsilon}([\tilde{g}], v^{(ext)}), \quad (50)$$

где величина  $\bar{\varepsilon}([\tilde{g}], v^{(ext)})$  по определению равна

$$\bar{\varepsilon}([\tilde{g}], v^{(ext)}) = G[\tilde{g}] + \int v^{(ext)}(\mathbf{r}) \tilde{n}(\mathbf{r}) d^3r. \quad (51)$$

Здесь ОФГ  $\tilde{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$  и неоднородная плотность  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  соответствуют внешнему полю с потенциалом  $\tilde{v}^{(ext)}(\mathbf{r})$ . Задача заключается в нахождении такой ОФГ  $\tilde{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ , для которой величина  $\bar{\varepsilon}([\tilde{g}], v^{(ext)})$  принимает минимальное значение для заданного внешнего поля  $v^{(ext)}(\mathbf{r})$ .

Таким образом, соотношения (50), (51) с учетом (40)–(49) составляют основу теории функционала ОФГ для описания неоднородной электронной системы, удовлетворяющей термодинамическому пределу.

При этом необходимо учитывать, что, как показано в [27], ОФГ  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$  достаточно для вычисления энергии основного состояния

$$E_0 = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \int_{-\infty}^{\mu} d\hbar\omega \left\{ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}'} + \hbar\omega \right] \times \text{Im}g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \right\} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) + \int v^{(ext)}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r, \quad (52)$$

что может быть использовано для проверки результатов применения вариационной процедуры (50), (51).

В результате мы приходим к выводу, что определение неоднородной плотности и энергии основного состояния неоднородной системы электронов, отвечающей термодинамическому пределу, следует осуществлять не на основе ТФП, а с использованием ОФГ.

## Заключение

Согласно проведенному рассмотрению, несмотря на справедливость леммы Хоэнберга–Кона для неоднородного электронного газа, ТФП, которая основана на гипотезе о существовании универсального функционала плотности для потенциала внешнего поля, не является математически строгой.

Для финитных неоднородных систем с конечным числом электронов, таких как атомы, молекулы и другие связанные комплексы, достаточно корректной является теория, основанная на использовании одночастичной матрицы плотности. При этом, согласно теореме вириала для финитных систем, энергия основного состояния однозначно определяется одночастичной матрицей плотности. Вычислительные возможности такого подхода связаны с развитием методов учета межэлектронного взаимодействия за пределами самосогласованного приближения Хартри–Фока (см. [28–30] и цитированную там литературу).

При рассмотрении неоднородных электронных систем, удовлетворяющих термодинамическому пределу, следует применять формализм ОФГ, учитывая, что ОФГ полностью определяет энергию основного состояния. Отметим, что в последнее время достигнуты серьезные успехи в процедурах вычисления ОФГ (см. [31–33] и цитированную там литературу).

Авторы благодарны А.А. Рухадзе за полезные обсуждения.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-02-00573).

## Список литературы

- [1] Lieb E.H., Seiringer R. The stability of matter in quantum mechanics. NY.: Cambridge University Press, 2010. 293 p.
- [2] Максимов Е.Г., Каракозов А.Е. // УФН. 2008. Т. 178. Вып. 6. С. 561–576.
- [3] Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. Vol. 136. N 3B. P. B864–B871.
- [4] Theory of the inhomogeneous electron gas / Eds S. Lundqvist, N.H. March. NY.: Plenum Press, 1983. 395 p.
- [5] Eschrig H. The fundamentals of density functional theory. Stuttgart: Tuebner, 1996. 224 p.
- [6] Becke A.D. // J. Chem. Phys. 2014. Vol. 140. N 18. P. 18A301 (1–18).
- [7] Bobrov V.B., Trigger S.A., Vlasov Yu.P. // Europhys. Lett. 2012. Vol. 98. N 5. P. 53002 (1–5).
- [8] Parr R.G., Yang W. Density-functional theory of atoms and molecules. NY.: Oxford University Press, 1989. 333 p.
- [9] Бобров В.Б., Тригер С.А. // Кр. сообщения по физике ФИАН. 2018. Т. 45. Вып. 4. С. 47–53.
- [10] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974. 752 с.
- [11] Bobrov V.B., Trigger S.A. // ЖЭТФ. 2013. Т. 143. Вып. 4. С. 729–734.
- [12] Bobrov V.B., Trigger S.A., Vlasov Yu.P. // Phys. Rev. A. 2011. Vol. 83. N 3. P. 034501 (1–3).
- [13] Киржниц Д.А. Полевые методы теории многих частиц. М.: Наука, 1963. 342 с.
- [14] Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. Vol. 140. N 4A. P. A1133–A1138.
- [15] Amusia M.Ya., Msezane A.Z., Shaginyan V.R., Sokolovski D. // Phys. Lett. A. 2004. Vol. 330. N 1–2. P. 10–15.
- [16] Сарты А.М., Сарты М.Ф. // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 6. С. 1237–1243.



- [17] *Зубарев Д.Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 416 с.
- [18] *Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: ГИФМЛ, 1962. 444 с.
- [19] *Bobrov V.B., Trigger S.A., Zagorodny A.* // Phys. Rev. A. 2010. Vol. 82. N 4. P. 044105 (1–4).
- [20] *Bobrov V.B., Trigger S.A., van Heijst G.J.F., Schram P.P.J.M.* // Phys. Rev. E. 2010. Vol. 82. N 4. P. 010102 (R) (1–3).
- [21] *Mermin N.D.* // Phys. Rev. 1965. Vol. 137. N 4. P. A1441–A1443.
- [22] *Fetter A., Walecka J.* Quantum theory of many-particle systems. NY: Mc Graw-Hill, 1971. 602 p.
- [23] *Kotliar G., Savrasov S.Y., Haule K., Oudovenko V.S., Parcollet O., Marianetti C.A.* // Rev. Mod. Phys. 2006. Vol. 78. N 4. P. 865–951.
- [24] *Blöchl P.E., Pruschke T., Potthoff M.* // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 88. N 20. P. 205139 (1–14).
- [25] *Галицкий В.М., Мигдал А.Б.* // ЖЭТФ. 1958. Т. 34. Вып. 1. С. 139–150.
- [26] *Кучинский Э.З., Некрасов И.А., Садовский М.В.* // УФН. 2012. Т. 182. Вып. 4. С. 345–378.
- [27] *Godby R.W., Garsia-Gonzalez P.* In A primer in density functional theory / Eds C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A.L. Marques. Heidelberg: Springer, 2003. P. 185–217.
- [28] *Sharma S., Dewhurst J.K., Lathiotakis N.N., Gross E.K.U.* // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 78. N 20. P. 201103 (R) (1–4).
- [29] *Pernal K.* // Phys. Rev. A. 2010. Vol. 81. N 5. P. 052511 (1–8).
- [30] *Lathiotakis N.N., Gidopoulos N.I., Helbig N.* // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 132. N 8. P. 084105 (1–8).
- [31] *Welden A.R., Rusakov A.A., Zgid D.* // J. Chem. Phys. 2016. Vol. 145. N 20. P. 204106 (1–16).
- [32] *Lan T.N., Kananenka A.A., Zgid D.* // J. Chem. Theory and Comput. 2016. Vol. 12. N 10. P. 4856–4870.
- [33] *Gull E., Zgid D.* // New J. Phys. 2017. Vol. 19. N 2. P. 023047 (1–12).