



### 从头计算(ab initio)方法

- ab initio方法——不借助于任何经验性参数
- 三个重要近似：非相对论近似、Born-Oppenheimer近似(电子运动和核运动分别处理)和Hartree近似
- 物理常数：Planck常数、电子静止质量和电量
- 变分法求解RHF方程=>获得体系的波函数和能量，进而得到体系的电子运动状况=>提供原子电荷、原子间键级和系统能量=>合理地解释化学反应过程和预测物质的多种性质

中国工程物理研究院

### 密度泛函方法

- DFT通过对电子动能和势能的平均化处理，借助变分法或数值方法得到Schrödinger方程的近似解，解密度泛函方程同样可以得到相当准确的体系能量及其它性质。DFT中体系状态的基本特征是电子密度 $\rho_0(x,y,z)$ 的泛函，而不是波函数。对较大的体系，DFT耗时比传统的超HF从头算要少1-2个数量级，低于或接近HF从头算；但是对基态性质计算的结果通常优于HF从头算。DFT可以处理有机、无机、金属、非金属体系，涉及元素可以几乎囊括周期表中所有元素。

中国工程物理研究院

- 1964年Hohenberg和Kohn研究均匀电子气Thomas-Fermi (TF) 模型的理论基础时，两个HK定理
- 多体系统中的外势 $V(r)$ 与多电子体系的电荷密度 $\rho(r)$ 一一对应，即一个确定的外势将唯一的决定一个基态的电荷密度=>只要已知系统的外势，就可以确定多电子系统的基态波函数及各种基态性质，认为体系的能量、动能和相互作用势可以写为电荷密度的泛函形式： $E[\rho]$ ,  $T[\rho]$ ,  $V_{ee}[\rho]$

中国工程物理研究院

- 在这一引理的基础上Hohenberg-Kohn进一步证明了HK定理：当 $\rho$ 为严格基态时，如下能量泛函取极小值。

$$E[\rho] = \langle \Psi[\rho] | T + V_{ee} + V_{en} | \Psi[\rho] \rangle = T[\rho] + V_{en}[\rho] + \int d^3r V(r)\rho(r) = f[\rho] + \int d^3r V(r)\rho(r)$$

- 这也称为HK能量泛函，其中存在一个仅于电荷密度 $\rho$ 相关的泛函：

$$F[\rho] \equiv T[\rho] + V_{en}[\rho]$$

中国工程物理研究院

- 在HK定理的基础上，Kohn和Sham对该能量泛函作变分得到了著名的KS方程。
- 在作变分前，先定义相互作用电子系统的基态电荷密度 $\rho(r)$ ：

$$\rho(r) = \sum_i \phi_i^*(r)\phi_i(r)$$

- 其中的 $\{\phi_i(r)\}$  ( $i=1, 2, \dots, N$ )为正交归一的完备基函数。在HK泛函的基础上，Kohn和Sham先从 $F[\rho]$ 中分离出相对容易计算的电子的直接库仑相互作用项：

$$V_n[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \rho(r) \frac{e^2}{|r-r'|} \rho(r')$$

中国工程物理研究院

- 和在电荷密度 $\rho$ 下无相互作用电子气的动能项：

$$T_0[\rho] = \left\langle \phi_i(r) \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right| \phi_i(r) \right\rangle$$

- VH也就是描写电子库仑相互作用Hartree能量。这时，HK泛函改写为：

$$E[\rho, V] = T_0[\rho] + V_n[\rho] + E_x[\rho] + \int d^3r V(r)\rho(r)$$

- 这里Kohn-Sham引入了Exc，即所谓的交换关联能，它的定义为：

$$E_x[\rho] \equiv F[\rho] - T_0[\rho] - V_n[\rho] = (T[\rho] - T_0[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - V_n[\rho])$$

中国工程物理研究院

- 由于  $F[\rho]$  是未知的,  $E_{xc}$  也是未知的, 但由于Hartree库仑相互作用和无相互作用的电子动能的提出, 这里  $E_{xc}$  包含所有未知电子气的多体效应。至此, 所有推导都是严格。结合总粒子数守恒的约束条件:

$$N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r})$$

- 经过变分求极值后, 可以得到如下等效单电子方程:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

- 其中的有效势  $V_{eff}(\mathbf{r})$  为

$$V_{eff}[\mathbf{r}] = V[\mathbf{r}] + V_c[\mathbf{r}] + V_{xc}[\mathbf{r}]$$

$$V_c[\mathbf{r}] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

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

- $V_c$  来自电子库仑相互作用, 而  $V_{xc}$  依赖于电荷密度在空间的分布。
- 等效单电子方程 (前页所述) 可通过自洽等效单电子方程方法求解。首先假设个初始的电荷密度, 通过求解薛定谔方程得到的波函数确定下一个新的电荷密度, 反复循环直到自洽。

- 最终体系电子基态能量为:

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}') + E_{xc}[\rho] - \int d\mathbf{r} V_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r})$$

- 应该注意:  $\epsilon_i$  不能解释为单电子能量, 原则上它只是变分时引入的Laplace算子, 因此严格来说,  $\epsilon_i$  和  $\epsilon_j$  的差不是电子状态间的能量差。在整个推导过程中, Kohn和Sham在得到单电子方程时没有做出任何近似, 因此可以说KS方程是严格的。由于多电子体系的交换关联能  $E_{xc}$  是未知的, 且没有严格的解析形式, 因此在实际求解过程中  $E_{xc}$  有各种不同的近似。

- 在利用KS方程进行计算时, 一个重要的问题是采用什么样的交换关联能近似
- 自DFT理论提出以来, 一直在寻找有效的  $E_{xc}$  近似形式

- 最重要的有两类
 

}	LDA	LDA+U
		LDA+DMFT
}	GGA	GGA+U
		GGA+DMFT
- 交换关联能密度泛函很多不同的形式, 最常见的有Beck88, Perdew-Wang91(PW91), Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)等近似

- 在利用KS方程进行计算时, 一个重要的问题是采用什么样的交换关联能近似。自DFT理论提出以来, 人们一直在寻找有效的  $E_{xc}$  近似形式。其中最重要的有两类: 局域密度近似(local density approximation, LDA)和广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)。最近几年为了, 解决重费米子体系中计算的电子结构不准确的问题, 又提出了改进方法。分别是在这两种方法基础上加上Hubbard校正项 (即LDA+U和GGA+U方法) 或者动态平均场 (LDA+DMFT和GGA+DMFT方法)。原则上, 交换关联势  $V_{xc}(\rho)$  不仅与  $\mathbf{r}$  处密度相关, 而且与全局的  $\rho$  相关, 因此可以展开为如下形式:

$$V_{xc}[\rho] = V_{xc}[\rho, \nabla \rho, \nabla(\nabla) \rho, \dots]$$

- 即  $V_{xc}(\rho)$  与电荷密度的各阶梯度有关, 这给实际计算带来了很大困难。一种最简单的近似, 是认为  $V_{xc}(\rho)$  只与  $\mathbf{r}$  处的电荷密度有关而与密度梯度无关, 这就称为局域密度近似(LDA)。此时, 交换关联能为:

$$E_{xc}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$$

- $\epsilon_{xc}$  为密度等于  $\rho(\mathbf{r})$  的相互作用均匀电子气的多体交换关联能。此交换关联能对应的交换关联势为:

$$V_{xc}^{LDA}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \frac{d}{d\rho(\mathbf{r})} (\rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]) = \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{d\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{d\rho(\mathbf{r})}$$

- 这里,  $V_{xc}$  LDA 仅与  $\epsilon_{xc}$  及其简单导数有关。可以通过对均匀电子气进行求解来构造交换关联势的解析形式。对均匀电子气交换关联中的交换部分形式较为简单:

$$\epsilon_{xc}^{LDA}(r_s) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{2/3} \frac{1}{r_s}$$

- 其中  $rs = (3/4 \pi \rho(r))^{1/3}$ 。而关联部分最常用的是利用 Ceperley-Alder 通过量子蒙特卡罗得到的均匀电子气的精确解, 然后参数化得到可计算的解析表达式, 常用的如 Perdew-Zunger (PZ) 的形式:

$$\epsilon_c^P Z(r_s) = \begin{cases} -0.2846 / (1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.3334 r_s) & (r_s \geq 1) \\ -0.0960 + 0.0622 \ln r_s - 0.0232 r_s + 0.0040 r_s \ln r_s & (r_s \leq 1) \end{cases}$$

- 还有 Vosko-Wilk-Nusair (VWN) 形式:

$$\epsilon_c^{VWN}(r_s) = \frac{Ae^2}{2} \left[ \ln \left( \frac{y^2}{Y(y)} \right) + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \left( \frac{Q}{2y+b} \right) - \frac{by_0}{Y(y_0)} \left[ \ln \left( \frac{y-y_0}{Y(y)} \right) + \frac{2(b+2y_0)}{Q} \tan^{-1} \left( \frac{Q}{2y+b} \right) \right] \right]$$

- 其中  $y = rs^{1/2}$ ,  $Y(y) = y^2 + by + c$ ,  $Q = (4c - b^2)^{1/2}$ ,  $y_0 = -0.10498$ ,  $b = 3.72744$ ,  $c = 12.93532$ ,  $A = 0.0621814$ 。

- LDA 近似通常可以获得大部分体系较好的物理、化学性质, 例如: 固体的晶格常数, 分子的键长、键角等。但原则上 LDA 只适用于电荷密度较为均匀的体系, 为了得到更好的交换关联近似可以在  $\epsilon_c$  基础上进一步考虑电荷密度梯度, 这就称为广义梯度近似。交换关联能密度泛函很多不同的形式, 最常见的有 Beck88, Perdew-Wang91 (PW91), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 等近似。在本文的计算中主要采用 PW91 近似, 这一近似考虑电荷密度的一阶梯度, 其交换与关联部分形式分别为:

$$\epsilon_x(s) = \epsilon_x^{LDA} \left( \frac{1 + 0.19645s \sinh^{-1}(7.7956s) + (0.2743 - 0.1508e^{-100s^2})s^2}{1 + 0.19645s \sinh^{-1}(7.7956s) + 0.004s^4} \right)$$

$$\epsilon_c = \epsilon_c^{LDA} + \rho H[\rho, s, t]$$

$$H[\rho, s, t] = \frac{\beta}{2\alpha} \ln \left( 1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + Ar^4}{1 + Ar^2 + A^2 r^4} \right) + C_{CI} [C_c(\rho) - C_{CI}]^2 e^{-100s^2}$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \left[ e^{-2\alpha|\rho|^\beta} - 1 \right]^{-1}$$

- 其中,  $s = |\nabla \rho| / (2kF \rho)$ ,  $(kF = (3\pi^2 \rho)^{1/3})$ ,  $t = |\nabla \rho| / (2ks \rho)$ ,  $(ks = (4kF / \pi)^{1/3})$ ,  $\alpha = 0.09$ ,  $\beta = 0.0667263212$ ,  $C_{CI} = 15.7559$ ,  $C_{CI} = 0.003521$ ,  $\rho \epsilon_x[\rho] = \rho \epsilon_x^{LDA}[\rho]$ 。
- 在实际计算中对不同的体系可以采取不同的交换关联近似, 通常 GGA 结果要比 LDA 更接近实验值 (笔者发现不少反证  $\backslash(\hat{o}^{\sim})/\sim$ ), LDA 会低估键长和能隙而高估结合能。然而, LDA 通常也能够给出很好的定性结果。

- 理论结合实验
- 理论结合实践 (包括上机)
- 祝大家在学术上取得新进展

•  $\backslash(\hat{o}^{\sim})/\sim$

谢谢!