

WYKŁAD METODY AB-INITIO (DFT)

SPIS TREŚCI

1. Wielociałowa funkcja falowa	2
2. Przybliżenia	3
2.1. Przybliżenie adiabatyczne	3
2.2. Przybliżenie Born-Oppenheimera	3
3. Przybliżenie pola średniego i metoda Hartree-Focka	4
3.1. Przybliżenie pola średniego	4
3.2. Równania Hartree-Focka	4
4. Twierdzenia Hohenberga-Kohna	5
5. Metoda Kohn-Shama	6
5.1. Założenia	6
5.2. Funkcjonał gęstości energii Kohn-Shama	6
5.3. Równanie Kohn-Shama	7
5.4. Hartree-Fock vs Kohn-Sham	7
6. Funkcjonały gęstości elektronowej	8
6.1. Energia wymienna i korelacyjna	8
6.2. LDA	8
6.3. GW	8
6.4. LDA+U/GW+U	8
7. Metoda pseudopotencjałów	9
8. Metody obliczania struktury pasmowej / Rozwiązania równań Kohn-Shama	10
8.1. PW	10
8.2. OPW	10
8.3. APW	10
8.4. LCAO	10
8.5. Porównanie metod	10
9. Dynamika molekularna w ujęciu Ab-Initio	11
9.1. Twierdzenie Hellmana-Feynmanna	11
9.2. Obliczanie sił działających na molekuły	11
9.3. Dynamika Car-Parinello	11
9.4. Obliczanie relacji dyspersyjnych dla fononów	11
10. Informacje praktyczne	12

1. WIELOCIAŁOWA FUNKCJA FAŁOWA

Wielociałowa funkcja fałowa

Katastrofa van Vlecka

Gęstość elektronowa

Hamiltonian układu w problemach ciała stałego:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\nabla_{\mathbf{r}_i}) + \hat{T}_{jon}(\nabla_{\mathbf{R}_i}) + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) + \hat{V}_{jon-jon}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + \hat{V}_{e-jon}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) + \hat{V}_{e-jon}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$$

Rozkłada się na energię kinetyczną elektronów, jonów (najczęściej jąder/rdzeni atomowych), jednocząstkową energię potencjalną działającą na cząstki (np. grawitacja) oraz operatory dwucząstkowe przedstawiające wzajemne oddziaływania cząstek na siebie.

2. PRZYBLIŻENIA

2.1. **Przybliżenie adiabatyczne.** Time-dependent adiabatic couplings

Dlaczego oraz kiedy można odseparować składowe wolno i szybko zmienne?

2.2. **Przybliżenie Borna-Oppenheimera.** Polega na zaniedbaniu Time-dependent adiabatic couplings, czyli w uproszczeniu na zaniedbaniu wolnozmiennych składników przy rozwiązywaniu r. Schroedingera.

Jeżeli rozseparujemy funkcję falową układu jąder i elektronów w postaci iloczynu:

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = \Phi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_j) \chi(\mathbf{R}_j)$$

To położenia jąder/ionów w przybliżeniu BO mogą być potraktowane jako parametry układu.

Możemy wtedy rozwiązać równanie na funkcje elektronowe Φ traktując położenia ciężkich jąder/rzdzieni atomowych jako parametry. Jest to tzw. elektronowe równanie Schroedingera:

$$\hat{H}_e^{BO} \Phi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_j) = E_e \Phi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_j)$$

$$\hat{H}_e^{BO} =$$

Wyprowadzenie: https://en.wikipedia.org/wiki/Born-Oppenheimer_approximation.

3. PRZYBLIŻENIE POLA ŚREDNIEGO I METODA HARTREE-FOCKA

3.1. Przybliżenie pola średniego. ???

3.2. Równania Hartree-Focka. Hartree-Focka-Bogoliubowa

4. TWIERDZENIA HOHENBERGA-KOHN

Twierdzenie 1. Hohenberga-Kohna

Istnieje jednoznaczne odwzorowanie pomiędzy potencjał zewnętrznym $\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r})$ a gęstością cząstek $n_0(\mathbf{r})$ w niezdegenerowanym stanie podstawowym i tym samym całkowita energia układu jest wtedy jednoznaczny funkcjonałem gęstości $n_0(\mathbf{r})$.

Dowód. (1. twierdzenia H-K)

Założmy, że istnieją dwa potencjały $\hat{V}_{ext}^{(1)}$ i $\hat{V}_{ext}^{(2)}$, którym odpowiada pojedyncza gęstość cząstek w stanie podstawowym $n_0(\mathbf{r})$.

Stan $|\Psi^{(1)}\rangle$ odpowiadający $n_0(\mathbf{r})$ jest stanem podstawowym z $\hat{V}_{ext}^{(1)}$, toteż z zasady wariacyjnej wynika:

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle$$

I analogicznie stan $|\Psi^{(2)}\rangle$ odpowiadający $n_0(\mathbf{r})$ jest stanem podstawowym z $\hat{V}_{ext}^{(2)}$, toteż z zasady wariacyjnej wynika:

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle$$

Hamiltoniany $\hat{H}^{(1)}$ i $\hat{H}^{(2)}$ różnią się tylko zewnętrznym potencjałem:

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle &< \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \int_{\mathbb{R}^3} (V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})) n_0(\mathbf{r}) d^3r \\ \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle &< \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \int_{\mathbb{R}^3} (V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})) n_0(\mathbf{r}) d^3r \end{aligned}$$

Dodając stronami:

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle$$

lub

$$0 < \int_{\mathbb{R}^3} (V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) + V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})) n_0(\mathbf{r}) d^3r = 0$$

Co jest wewnętrznie sprzeczne!

Stąd wniosek, że początkowe założenie jest nieprawdziwe, więc musi istnieć tylko jeden \hat{V}_{ext} odpowiadający dokładnie jednej $n_0(\mathbf{r})$. \square

Twierdzenie 2. Hohenberga-Kohna

The functional that delivers the ground state energy of the system, gives the lowest energy if and only if the input density is the true ground state density.

Uwaga

Gęstość ρ minimalizująca całkowitą energię jest dokładną gęstością stanu podstawowego. A więc, dla próbnej gęstości (nieujemnej i całkującej się do N) zachodzi $E[\tilde{\rho}] \leq E[\rho_0] = E_0$.

Dowód. 2. twd. Hohenberga-Kohna

W niezdegenerowanym stanie podstawowym wartość oczekiwana dowolnego operatora jest funkcjonałem gęstości cząstek minimalizującej energię stanu podstawowego. $n(\mathbf{r})$ determines $v_{ext}(\mathbf{r})$, N and $v_{ext}(\mathbf{r})$ determine \hat{H} and therefore Ψ . This

ultimately means Ψ is a functional of $n(\mathbf{r})$, and so the expectation value of \hat{F} is also a functional of $n(\mathbf{r})$, i.e. $F[n(\mathbf{r})] = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle$.

A density that is the ground-state of some external potential is known as v -representable. Following from this, a v -representable energy functional $E_v[n(\mathbf{r})]$ can be defined in which the external potential $v(\mathbf{r})$ is unrelated to another density $n'(\mathbf{r})$,

$$E_v[n(\mathbf{r})] = \int n'(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n'(\mathbf{r})]$$

and the variational principle asserts,

$$\langle \psi' | \hat{F} | \psi' \rangle + \langle \psi' | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle,$$

where ψ is the wavefunction associated with the correct groundstate $n(\mathbf{r})$. This leads to,

$$\int n'(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n'(\dots); \int n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})],$$

and so the variational principle of the second Hohenberg-Kohn theorem is obtained,

$$E_v[n'(\mathbf{r})] > E_v[n(\mathbf{r})].$$

Although the Hohenberg-Kohn theorems are extremely powerful, they do not offer a way of computing the ground-state density of a system in practice. About one year after the seminal DFT paper by Hohenberg and Kohn, Kohn and Sham [9] devised a simple method for carrying-out DFT calculations, that retains the exact nature of DFT. This method is described next. \square

5. METODA KOHNA-SHAMA

5.1. **Założenia.** Założenia w metodzie Kohna-Shama:

- (1) Zastępujemy układ oddziałujących cząstek w zewnętrznym potencjale $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ układem pomocniczym składającym się z quasicząstek nieoddziałujących w pewnym efektywnym potencjale $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$.
- (2) Zakładamy, że istnieje takie $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, które dokładnie odwzorowuje energię stanu podstawowego układu oddziałującego.
- (3) Układ nieoddziałujących cząstek jest opisany za pomocą orbitali Kohna-Shama (pseudofunkcji falowych) $\phi_i(\mathbf{r})$ (są to rozw. równania Kohna-Shama).

Przy powyższych założeniach gęstość stanu podstawowego ukł. oddziałującego jest zadana przez

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r})$$

5.2. **Funkcjonał gęstości energii Kohna-Shama.** Dla hamiltonianu układu wielu ciał:

Na mocy twierdzeń Hohenberga-Kohna można utworzyć funkcyjonał gęstości:

$$E_{HK}[n] = T[n] + \int_{\mathbb{R}^3} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3r + \int_{\mathbb{R}^3} v_{\text{int}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r$$

Przy założeniach metody Kohna-Shama można ten potencjał przedstawić w postaci:

$$E_{KS}[n] = T_S[n] + \int_{\mathbb{R}^3} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + E_H[n] + E_{\text{Ion-Ion}}[n] + E_{XC}[n]$$

$T_S[n] = \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \phi_i|^2 d^3r$ - funkcjonal energii kinetycznej

$E_H[n] = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\rho(r)|^2}{|r-r'|} d^3r d^3r'$ - funkcjonal energii Hartree [UZUPELNIĆ]

$E_{II}[n] = \text{const}$ - funkcjonal energii oddziaływania jon-jon

$E_{XC}[n] = T[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - T_S[n] - E_H[n]$ - funkcjonal energii korelacyjno-wymiennej, w ogólności analityczna postać nie jest znana (gdyby była, to metoda KS byłaby metodą dokładną).

5.3. Równanie Kohna-Shama.

5.4. Hartree-Fock vs Kohn-Sham.

6. FUNKCJONAŁY GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ

6.1. **Energia wymienna i koreelacyjna.**

6.2. **LDA.**

6.3. **GW.**

6.4. **LDA+U/GW+U.**

7. METODA PSEUDOPOTENCJAŁÓW

8. METODY OBLICZANIA STRUKTURY PASMOWEJ / ROZWIĄZYWANIA RÓWNAŃ KOHNA-SHAMA

8.1. **PW.**

8.2. **OPW.**

8.3. **APW.**

8.4. **LCAO.**

8.5. **Porównanie metod.**

9. DYNAMIKA MOLEKULARNA W UJĘCIU AB-INITIO

- 9.1. Twierdzenie Hellmana-Feynmanna.
- 9.2. Obliczanie sił działających na molekuły.
- 9.3. Dynamika Car-Parinello.
- 9.4. Obliczanie relacji dyspersyjnych dla fononów.

10. INFORMACJE PRAKTYCZNE

Mamy przejebane...