

## 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	7
5.1. Założenia	7
5.2. Funkcjonał gęstości energii Kohn-Shama	7
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:

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

(1.1)

$$\langle \mathbf{r} | \hat{H} | \mathbf{r} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_{\mathbf{r}_i} - \sum_{I=1}^{N_{jon}} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N_{jon}} \sum_{J=1}^{N_{jon}} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + \hat{V}_{e-jon} (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) + \hat{V}_{e-jon} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$$

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  $\Phi$  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](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  $\rho$  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  $\Psi$ . This

ultimately means  $\Psi$  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  $\psi$  is the wavefunction associated with the correct groundstate  $n(\mathbf{r})$ . This leads to,

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

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  $v_{ext}(\mathbf{r})$  układem pomocniczym składającym się z quasicząstek nieoddziałujących w pewnym efektywnym potencjale  $v_{eff}(\mathbf{r})$ .
- (2) Zakładamy, że istnieje takie  $v_{eff}(\mathbf{r})$ , 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:

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

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

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

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

$E_H[n] = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{2} d^3r$  - funkcyjonał energii Hartree [UZUPELNIĆ]

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

$E_{XC}[n] = T[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - T_S[n] - E_H[n]$  - funkcyjonał 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-Feynmana.

**Twierdzenie 3.** *Twierdzenie Feynmana-Hellmanna: pochodna energii całkowitej po pewnym parametrze jest równa wartości średniej pochodnej hamiltonianu po tym samym parametrze:*

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \Psi | \frac{\partial}{\partial \lambda} \hat{H} | \Psi \rangle$$

Dowód. ???

□

## 9.2. Obliczanie sił działających na molekuły.

Na mocy twd. 3 możemy napisać, że  $i$ -ta składowa siły jest równa:

$$(9.1a) \quad F_i = -\frac{\partial E}{\partial X_i} = -\langle \Psi | \frac{\partial}{\partial X_i} \hat{H} | \Psi \rangle$$

$$(9.1b) \quad \mathbf{F} = -\nabla E = \int_{\mathbb{R}^3} \Psi^*(\mathbf{r}) \nabla H(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d^3r$$

## 9.3. Dynamika Car-Parinello.

## 9.4. Obliczanie relacji dyspersyjnych dla fononów.

10. INFORMACJE PRAKTYCZNE

Mamy przejebane...