

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

第一原理计算理论与算法基础 (I)

北京市计算中心 云平台事业部 姜骏

E-mail: jiangjun@bcc.ac.cn

北京科技大学 理化楼-308

2023.07.05

Outline

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

1 量子力学基础

- 能量量子化
- Schrödinger 方程与量子力学的建立

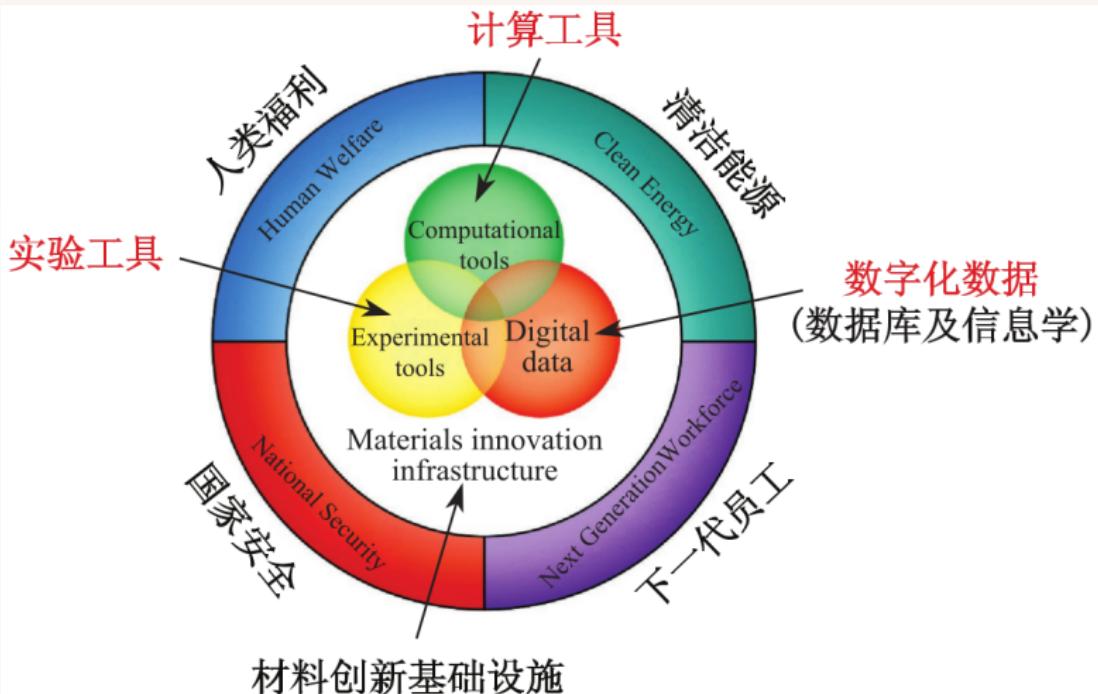
2 密度泛函理论

- Thomas-Fermi 模型
- 密度泛函理论
- 常见泛函的一些形式

材料模拟的作用与地位

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础
能量量子化
Schrödinger 方
程与量子力学的建立
密度泛函理论
Thomas-Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式



材料模拟的基本思想和方法

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

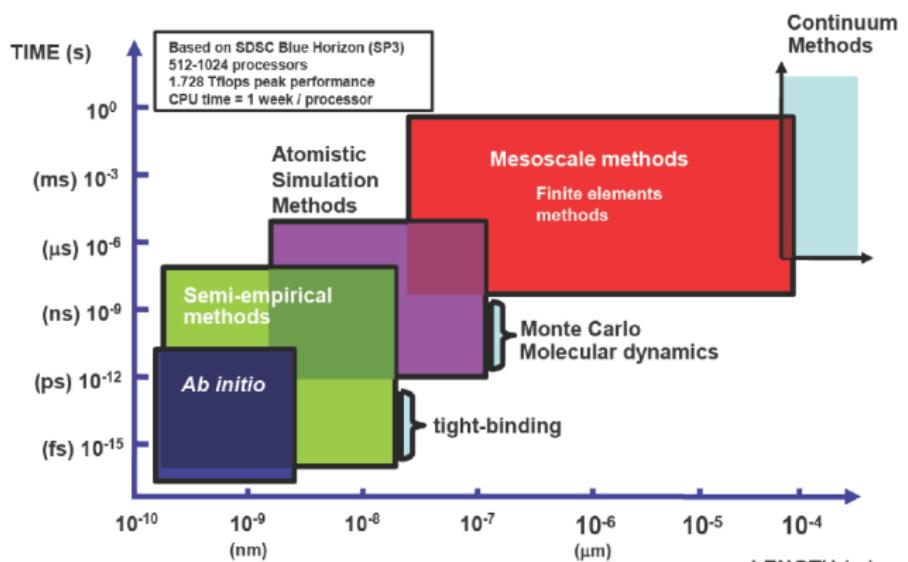
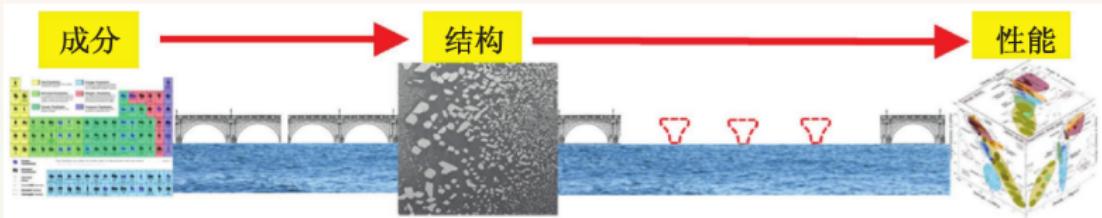
Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式



I Have A Dream

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

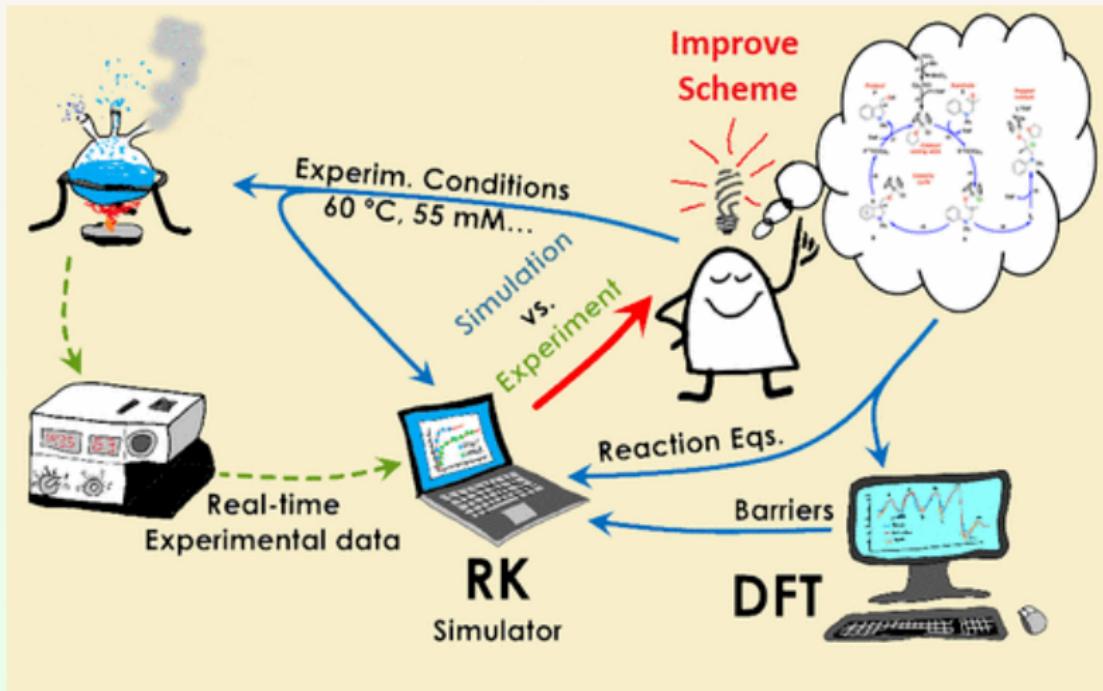
Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式



ab initio 和 first principle

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

- *ab initio* 是拉丁文词汇 (Latin term)，其含义是“from the beginning”，由拉丁文 *ab* (“from”)+*initio* (“beginning”) 合成，后者是 *initium* 的单数夺格¹
- *ab initio* 常用于法律和科学领域，如从头计算法 (*ab initio* method)。法律中，*ab initio* 表示“一开始即如此，而非法院宣判之后”。
- first principle 指从基本的物理学定律出发，不外加假设与经验拟合的推导与计算。
- 在物理学领域，first principle(第一性原理) 和 *ab initio*(从头计算) 含义上是等价的。例如利用 Schrödinger 方程在一些近似条件下求解电子结构，但无须依赖实验数据得到拟合参数的方法，就是第一原理或从头计算法。

¹ 夺格 (ablative)，又称离格或从格，语法功能上表示某些词汇的状语。拉丁文 *initium* 的意思是“开始、初始”。 ↶ ↷ ↸ ↹

ab initio in inscription

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式



MEMOR
ESTO
CONGREGATIONIS
TVÆ
QVAM
POSSEDISTI
ABINITO



The inscription in English:

Mind the congregation
that has been yours
since the beginning

经典物理学的成功

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

XIX. THE DEPARTMENT OF PHYSICS.

OFFICERS OF INSTRUCTION.

ALBERT A. MICHELSON, Ph.D., Head Professor of Physics.

SAMUEL W. STRATTON, S.B., Associate Professor of Physics.

CHARLES M. FRANCIS, Assistant Professor of Physics.*

ALEXANDER M. MORRISON, A.B., Associate in Physics.

GLEN M. HOBBS, S.E., Assistant in Physics.

C. R. MANN, Ph.D., Research Assistant in Physics.

GORDON F. HULL, A.B., Fellow and Laboratory Assistant.

CHARLES M. FRANCIS, Mechanician.

JOSEPH KATHAN, Instrument Maker.

INTRODUCTORY.

Within the last twenty years the teaching and practice of Physics have undergone a revolution more complete than in any of its sister sciences. This result may be attributed, to a very great extent, to the enormous development of its applications to electrical industries. No other industrial application since the invention of the steam-engine has so enhanced the appreciation of the importance of exact knowledge, or given a greater impetus to the search for new truths in the unexplored regions on the borderland of science.

So closely interwoven are the advances in pure science and its applications that it is difficult to say which has been of greater service to the other, but it is evident that it is as ill-advised to ignore the powerful stimulus furnished by the practical development of scientific ideas, as it is to belittle the influence which theoretical and experimental science have had on the world's material prosperity.

While it is never safe to affirm that the future of Physical Science has no marvels in store even more astonishing than those of the past, it seems probable that most of the grand underlying principles have been firmly established and that further advances are to be sought chiefly in the rigorous application of these principles to all the phenomena which come under our notice.

It is here that the science of measurement shows its importance—where quantitative results are more to be desired than qualitative work. An eminent physicist has remarked that the future truths of Physical Science are to be looked for in the sixth place of decimals.

Lord Kelvin

There is nothing new to be discovered in physics now. All that remains is more and more precise measurement.

经典物理学天空的“两朵乌云” (Dark Clouds)

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

I. *Nineteenth Century Clouds over the Dynamical Theory of Heat and Light *.* By The Right. Hon. Lord KELVIN,
G.C.V.O., D.C.L., LL.D., F.R.S., M.R.I. †.

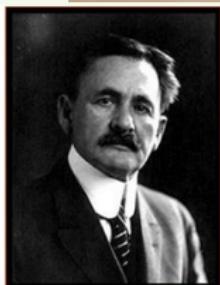
§ 1. THE beauty and clearness of the dynamical theory, which asserts heat and light to be modes of motion, is at present obscured by two clouds. I. The first came into existence with the undulatory theory of light, and

* Lecture delivered at the Royal Institution of Great Britain, on Friday, April 27, 1900.

† Communicated by the Author.

Phil. Mag. S. 6. Vol. 2. No. 7. July 1901.

B



Michelson, Albert



Morley, Edward



Einstein, Albert



Planck, Max

Michelson-Morley Experiment (1887)

Ultraviolet catastrophe in blackbody radiation (before October, 1900)

黑体辐射与能量量子化

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

1900 年, 为了解释黑体辐射 (black-body radiation) 的能量密度与电磁辐射频率的关系, M. Planck 引入**能量量子化**(quantization of energy) 的假设, 利用统计物理推导出与实验符合得非常好的黑体辐射 Planck 公式:

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{C^2} \left(\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) d\nu$$

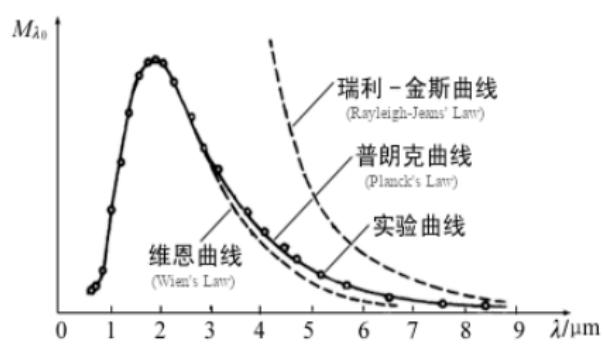
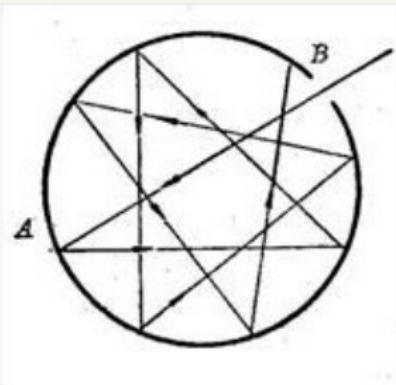


Fig.: The black-body radiation and the curve

波-粒二象性与光电效应

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础
能量量子化
Schrödinger 方
程与量子力学的建立
密度泛函理论
Thomas-Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式

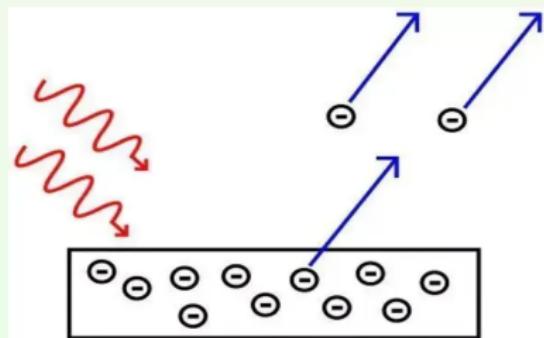
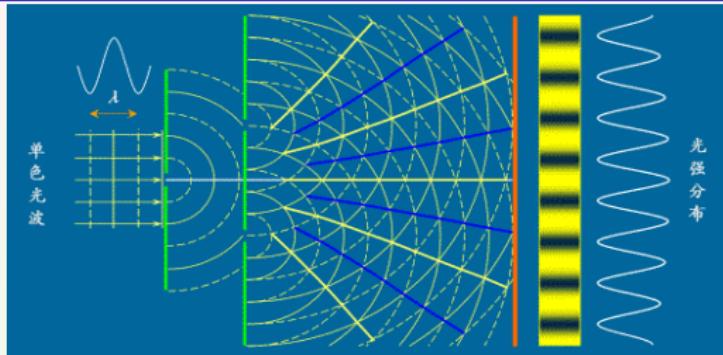


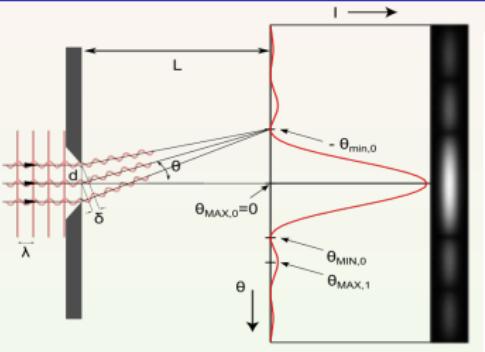
Fig.: The wave-particle duality and Photoelectric effect

电子衍射、Compton effect 与 H 原子光谱

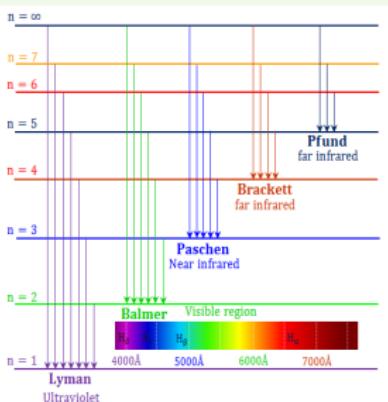
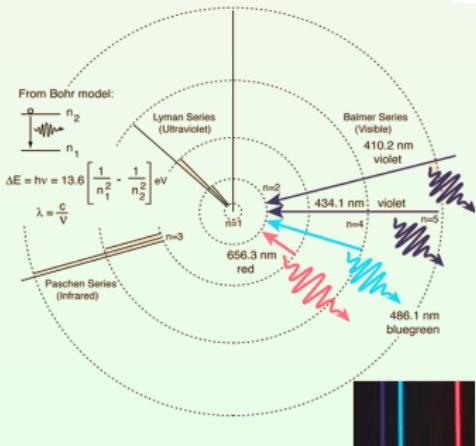
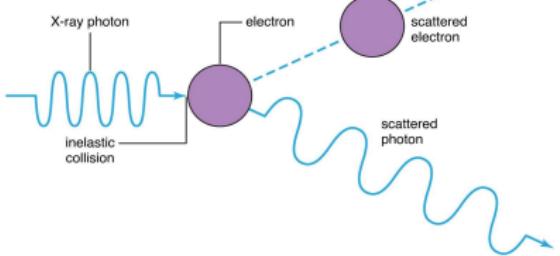


第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础
能量量子化
Schrödinger 方
程与量子力学的建立
密度泛函理论
Thomas-Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式



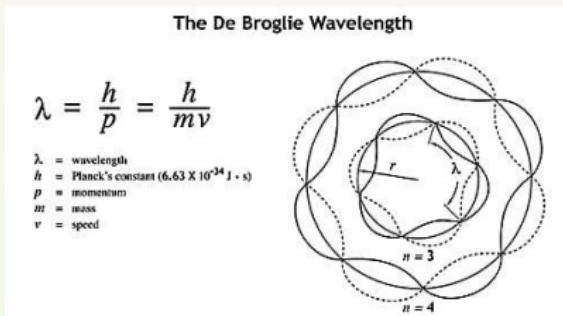
The Compton effect



De Broglie 物质波

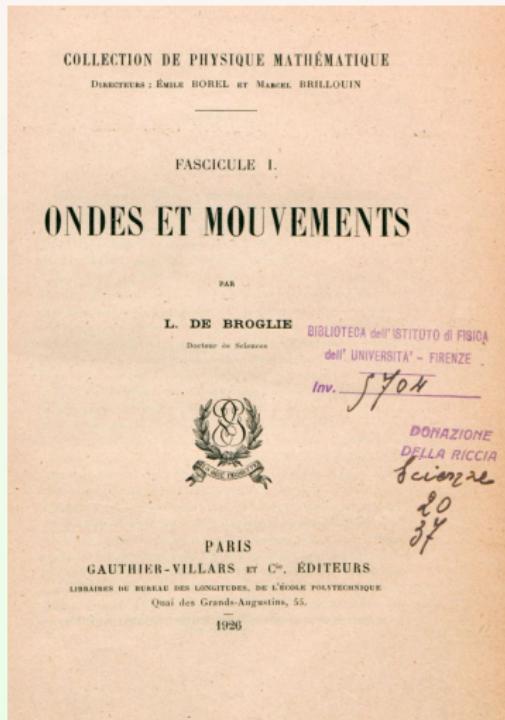
第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础
能量量子化
**Schrödinger 方
程与量子力学的建立**
密度泛函理论
Thomas-
Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式



经典的观念：

- 粒子：物质存在的形式
- 波动：能量传递的形式



经典力学 Classical Mechanics

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式



Library of Congress

Newton, Sir Isaac, PRS,
(1643 – 1727), English
physicist and
mathematician

$$\vec{F} = m \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2}$$

$$\vec{F} = -G \frac{m_1 m_2}{|\vec{x} - \vec{x'}|^3} (\vec{x} - \vec{x'})$$

$$G = 6.6726 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$g = 9.8067 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$$

$$\frac{\partial L}{\partial q} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right)$$

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \{f, H\}$$

$$H(q, p; t) = \sum_i p_i \dot{q}_i - L(q, \dot{q}; t)$$

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$$



Library of Congress

$$\delta S = 0$$



Euler, Leonhard
(1707 – 1783),
Swiss
mathematician.

Lagrange, Joseph Louis
(1736 – 1813),
Italian-French mathematician,
astronomer and physicist.

Hamilton, William Rowan (1805 –
1865),
Irish mathematician and
astronomer.

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$\dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

■ Newtonian Mechanics

牛顿运动定律体系是以力、加速度、动量这些矢量为基本量来描述力学系统在欧氏空间的运动 (用几何方程表述约束)

■ Lagrangian Mechanics

拉格朗日力学是关于研究对象在其对应的约束系统下的运动形式，大大压缩牛顿方程描述需要的约束个数。不需要在另外设未知数目

■ Hamiltonian Mechanics

哈密顿力学由拉格朗日力学演变而来，把位置和动量彻底分开，成为两种独立变量，由此诞生相空间。把广义动量和广义坐标放在等同的位置上 (正则配对，方程降阶)

拉格朗日力学和哈密顿力学的基本量是 **系统的能量** 等标量，通过变分原理建立系统的动力学方程，所以拉格朗日力学和哈密顿力学合称 **分析力学**

Invariante Variationsprobleme

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

Invariante Variationsprobleme.

(F. Klein zum fünfzigjährigen Doktorjubiläum.)

Von

Emmy Noether in Göttingen.

Vorgelegt von F. Klein in der Sitzung vom 26. Juli 1918^{1).}

Es handelt sich um Variationsprobleme, die eine kontinuierliche Gruppe (im Lieschen Sinne) gestatten; die daraus sich ergebenden Folgerungen für die zugehörigen Differentialgleichungen finden ihrem allgemeinsten Ausdruck in den in § 1 formulierten, in den folgenden Paragraphen bewiesenen Sätzen. Über diese aus Variationsproblemen entstehenden Differentialgleichungen lassen sich viel präzisere Aussagen machen als über beliebige, eine Gruppe gestattende Differentialgleichungen, die den Gegenstand der Lieschen Untersuchungen bilden. Das folgende beruht also auf einer Verbindung der Methoden der formalen Variationsrechnung mit denen der Lieschen Gruppentheorie. Für spezielle Gruppen und Variationsprobleme ist diese Verbindung der Methoden nicht neu; ich erwähne Hamel und Herglotz für spezielle endliche, Lorentz und seine Schüler (z. B. Fokker), Weyl und Klein für spezielle unendliche Gruppen^{2).} Insbesondere sind die zweite Kleinische Note und die vorliegenden Ausführungen gegenseitig durch einander beein-

1) Die endgültige Fassung des Manuskriptes wurde erst Ende September eingereicht.

2) Handl.: Math. Ann. Bd. 59 und Zeitschrift f. Math. u. Phys. Bd. 50. Herglotz: Ann. d. Phys. (4) Bd. 36, bes. 5, S. 511. Fokker, Verlag d. Amsterdam. Akad., 27.Jl. 1917. Für die weitere Literatur vergl. die zweite Note von Klein: Göttinger Nachrichten 19. Juli 1918.

In einer eben erschienenen Arbeit von Kneser (Math. Zeitschrift Bd. 2) handelt es sich um Aufstellung von Invarianten nach ähnlicher Methode.

Erl. Ges. d. Wiss. Fakultäten, Math.-phys. Klasse, 1918, Heft 2.

17

- 能量守恒 \iff 时间平移对称性
- 动量守恒 \iff 空间平移对称性
- 角动量守恒 \iff 空间旋转对称性

驻波

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

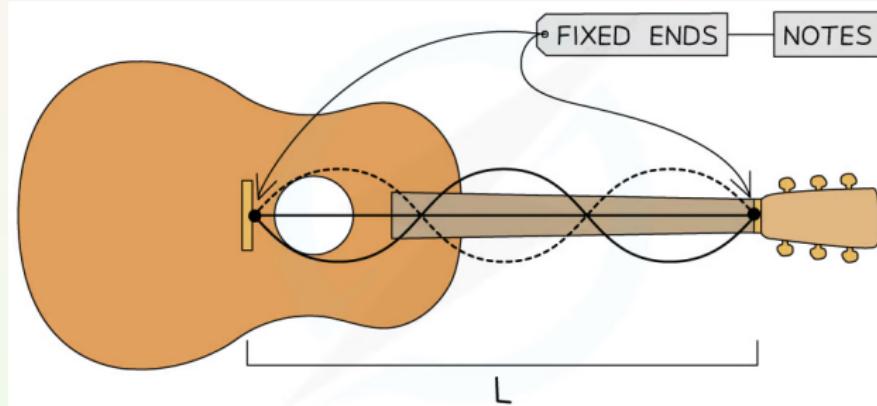
Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

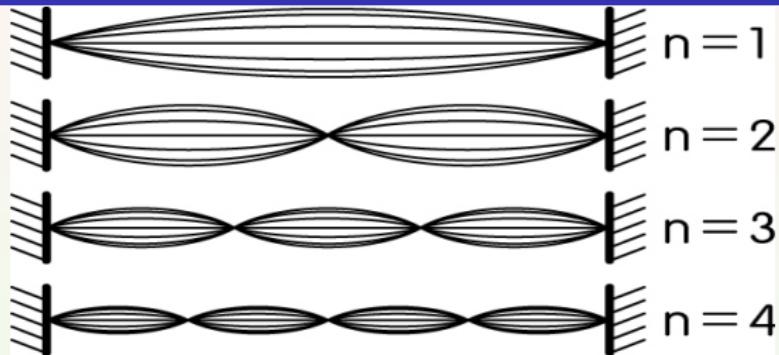
常见泛函的一些形式



驻波方程与势阱

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

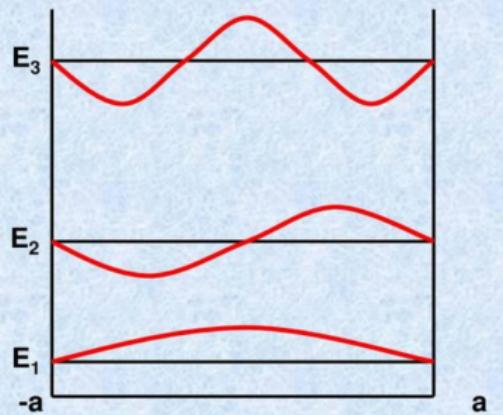
量子力学基础
能量量子化
Schrödinger 方
程与量子力学的建立
密度泛函理论
Thomas-Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式



$$\frac{4a}{\lambda} = n, n = 1, 2, 3 \dots$$

$$p_n = \frac{\hbar}{\lambda} = \frac{n\hbar}{4a}$$

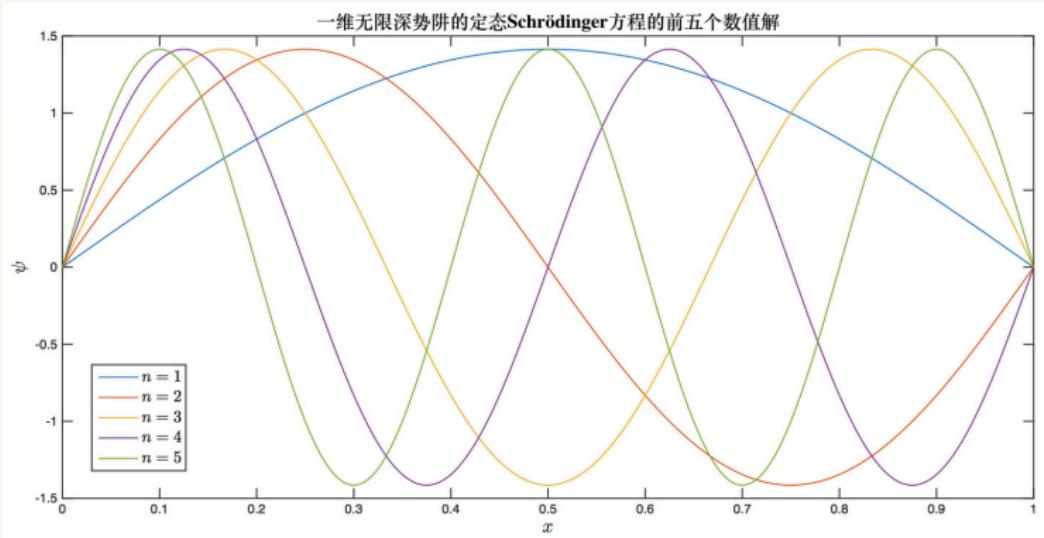
$$E_n = \frac{p_n^2}{2\mu} = \frac{n^2\hbar^2}{32\mu a^2} = \frac{n^2\hbar^2\pi^2}{8\mu a^2}$$



驻波方程与势阱

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

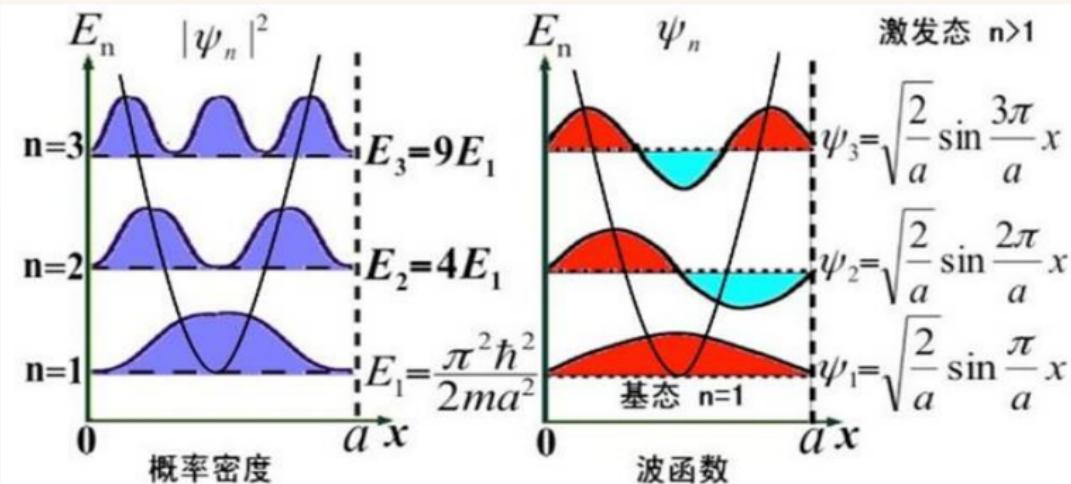
量子力学基础
能量量子化
**Schrödinger 方
程与量子力学的建立**
密度泛函理论
Thomas-
Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式



驻波方程与势阱

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础
能量量子化
Schrödinger 方
程与量子力学的建立
密度泛函理论
Thomas-Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式



原子中电子的驻波方程

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

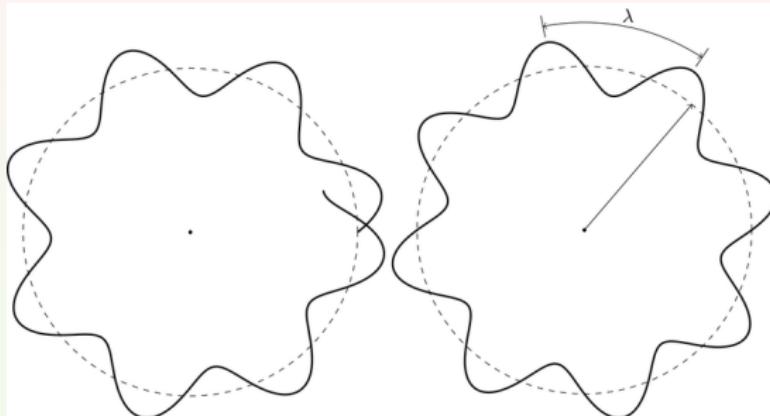
Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式



原子中的电子轨道和能量

第一原理计算 理论与算法基 础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

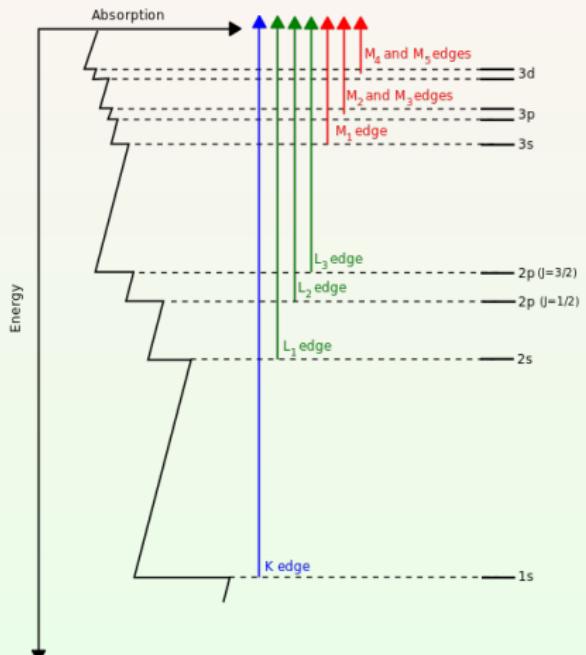
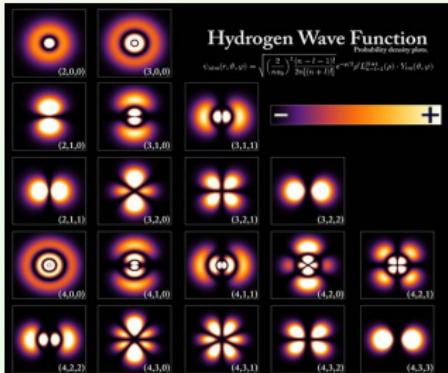
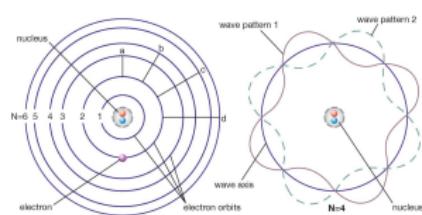
密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

Models of atomic structure





Schrödinger 方程

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

Second Series December, 1926 Vol. 28, No. 6

THE PHYSICAL REVIEW

AN UNDULATORY THEORY OF THE MECHANICS OF ATOMS AND MOLECULES

BY E. SCHRÖDINGER

ABSTRACT

The paper gives an account of the author's work on a new form of quantum theory. §1. The Hamiltonian analogy between mechanics and optics. §2. The analogy is to be extended to include real "physical" or "undulatory" mechanics instead of mere geometrical mechanics. §3. The significance of wave-length: macro-mechanical and micro-mechanical problems. §4. The wave-equation and its application to the hydrogen atom. §5. The intrinsic reason for the appearance of discrete characteristic frequencies. §6. Other problems; intensity of emitted light. §7. The wave-equation derived from a Hamiltonian variation-principle: generalization to an arbitrary conservative system. §8. The wave-

$$\text{Kinetic Energy} + \text{Potential Energy} = E$$

Classical
Conservation of
Energy
Newton's Laws

$$\frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 = E$$

$$F = ma = -kx$$

Harmonic oscillator
example.

Quantum
Conservation of
Energy
Schrodinger
Equation

In making the
transition to
a wave equation,
physical variables
take the form of
"operators".

$$H \rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

The energy becomes
the Hamiltonian operator
 $H\Psi = E\Psi$
Wavefunction
Energy "eigenvalue"
for the system.
The form of the Hamiltonian
operator for a quantum
harmonic oscillator.

17 Equations That Changed the World by Ian Stewart

- | | | |
|-------------------------------------|---|----------------------------|
| 1. Pythagoras's Theorem | $a^2 + b^2 = c^2$ | Pythagoras, 530 BC |
| 2. Logarithms | $\log xy = \log x + \log y$ | John Napier, 1610 |
| 3. Calculus | $\frac{df}{dt} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(t+h) - f(t)}{h}$ | Newton, 1668 |
| 4. Law of Gravity | $F = G \frac{m_1 m_2}{r^2}$ | Newton, 1687 |
| 5. The Square Root of
Minus One | $i^2 = -1$ | Euler, 1750 |
| 6. Euler's Formula for
Polyhedra | $V - E + F = 2$ | Euler, 1751 |
| 7. Normal Distribution | $\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\rho}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\rho^2}}$ | C.F. Gauss, 1810 |
| 8. Wave Equation | $\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ | J. d'Alembert, 1746 |
| 9. Fourier Transform | $f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-2\pi i \omega x} dx$ | J. Fourier, 1822 |
| 10. Navier-Stokes
Equation | $\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{T} + \mathbf{f}$ | C. Navier, G. Stokes, 1845 |
| 11. Maxwell's Equations | $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$
$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$
$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0$
$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$ | J.C. Maxwell, 1865 |
| 12. Second Law of
Thermodynamics | $dS \geq 0$ | L. Boltzmann, 1874 |
| 13. Relativity | $E = mc^2$ | Einstein, 1905 |
| 14. Schrodinger's
Equation | $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi$ | E. Schrodinger, 1927 |
| 15. Information Theory | $H = -\sum p(x) \log p(x)$ | C. Shannon, 1949 |
| 16. Chaos Theory | $x_{t+1} = kx_t(1-x_t)$ | Robert May, 1975 |
| 17. Black-Scholes
Equation | $\frac{1}{2} \sigma^2 S^2 \frac{\partial^2 V}{\partial S^2} + rS \frac{\partial V}{\partial S} + \frac{\partial V}{\partial t} - rV = 0$ | F. Black, M. Scholes, 1990 |

量子力学的奠基人

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式



A. PICCARD E. HENRIOT P. EHRENFEST RA. HERZEN TH. DE DONDER E. SCHRÖDINGER E. VERSCHAFFELT W. PAULI W. HEISENBERG R.H. FOWLER L. BRILLOUIN
 P. DEBYE M. KNUDSEN W.L. BRAGG H.A. KRAMERS P.A.M. DIRAC A.H. COMPTON L. DE BROGLIE M. BORN N. BOHR
 M. PLANCK Mme CURIE H.A. LORENTZ A. BHATIEN P. LANGEVIN C.J. GUNN E.T.A. WILSON D.W. RICHARDSON
 L. LANGMUIR
 Above : Sir R.H. BRAGG, H. DESLANDRES et VAN ALBEN.

Fig.: The Fifth Solvay International Conference, Brussels, Belgium, Oct. 1927

前排左起: I.Langmuir(朗缪尔) M.Planck(普朗克) Marie Curie(居里夫人) H.Lorentz(洛伦兹) A.Einstein(爱因斯坦) P.Langevin(朗之万) Ch.E.Guye(古伊) C.T.R.Wilson(威尔逊) O.W.Richardson(理查森)

中排左起: P.Debye(德拜) M.Knudsen(克努森) W.L.Bragg(布拉格) H.A.Kramers(克莱默) P.A.M.Dirac(狄拉克) A.H.Compton(康普顿) L.de Broglie(德布罗意) M.Born(玻恩) N.Bohr(玻尔)

后排左起: A.Piccard(皮卡尔德) E.Henriot(亨利厄特) P.Ehrenfest(埃伦费斯特) Ed.Herzen(赫尔岑) Th.de Donder(德唐德) E.Schrödinger(薛定谔) E.Verschaffelt(费尔夏费尔特) W.Pauli(泡利) W.Heisenberg(海森堡) R.H.Fowler(富勒) L.Brillouin(布里渊)

态叠加原理: Schrödinger's cat

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

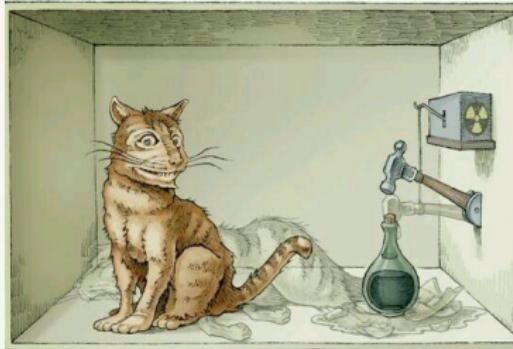
Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式



Schroedinger's Cat

There's a cat in a box, that has like a 50/50 chance of living, because there's a vial of poison, that's also in the box. so regular physics would say that it's one or the other, the cat is either alive or dead. but the quantum physics says that both realities exist simultaneously. it's only when you open the box that they collapse into a single event.

WHAT IS LIFE?

*The Physical Aspect of the
Living Cell*

BY
ERWIN SCHRÖDINGER

SENIOR PROFESSOR AT THE DUBLIN INSTITUTE FOR
ADVANCED STUDIES

Based on Lectures delivered under the auspices of
the Institute of Trinity College, Dublin,
in February 1943



4339

CAMBRIDGE
AT THE UNIVERSITY PRESS

1948

因果倒置: Delayed Choice Experiment

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础
能量量子化
Schrödinger 方
程与量子力学的建立
密度泛函理论
Thomas-Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式

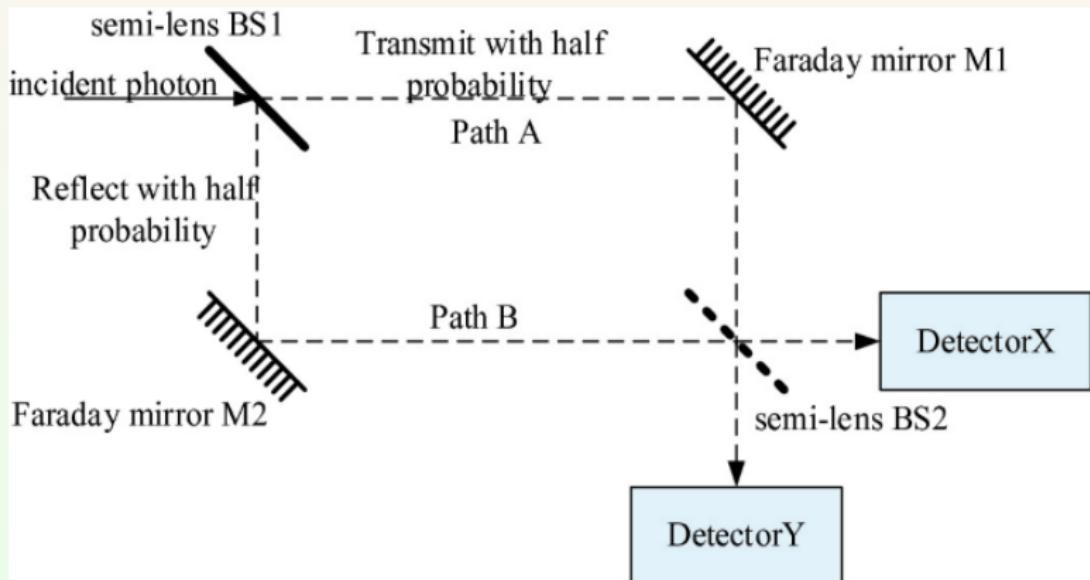


Fig.: Schematic diagram of Wheeler's delayed choice experiment with A Mach-Zehnder Interferometer.

量子力学量力学

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

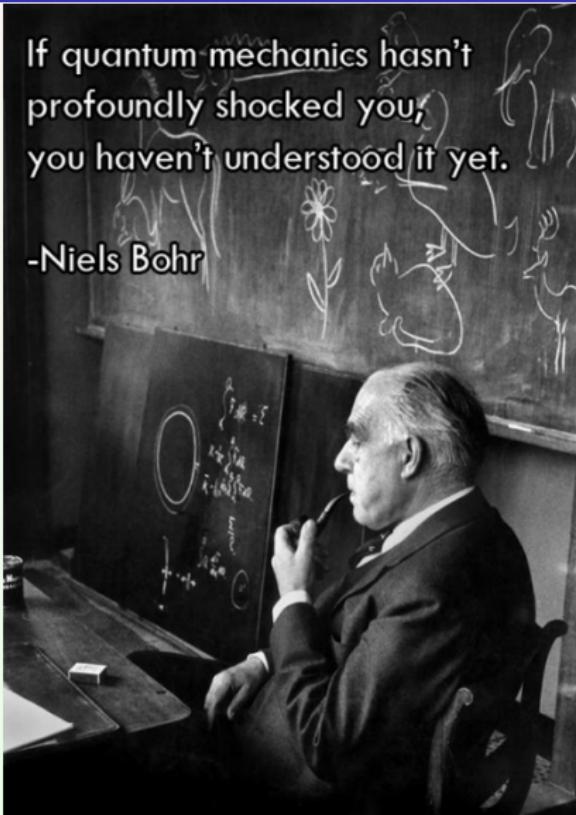
Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式



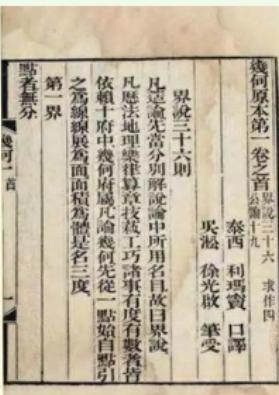
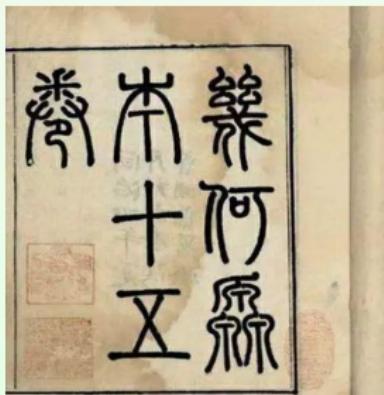
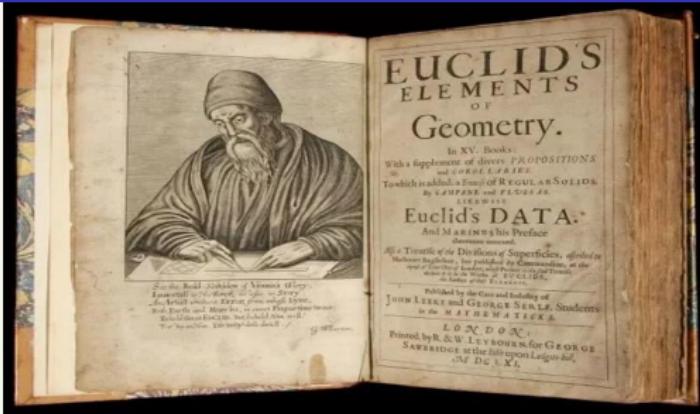
几何原本: 公理体系的源头



第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论



公理体系：现代科学的逻辑起点



第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

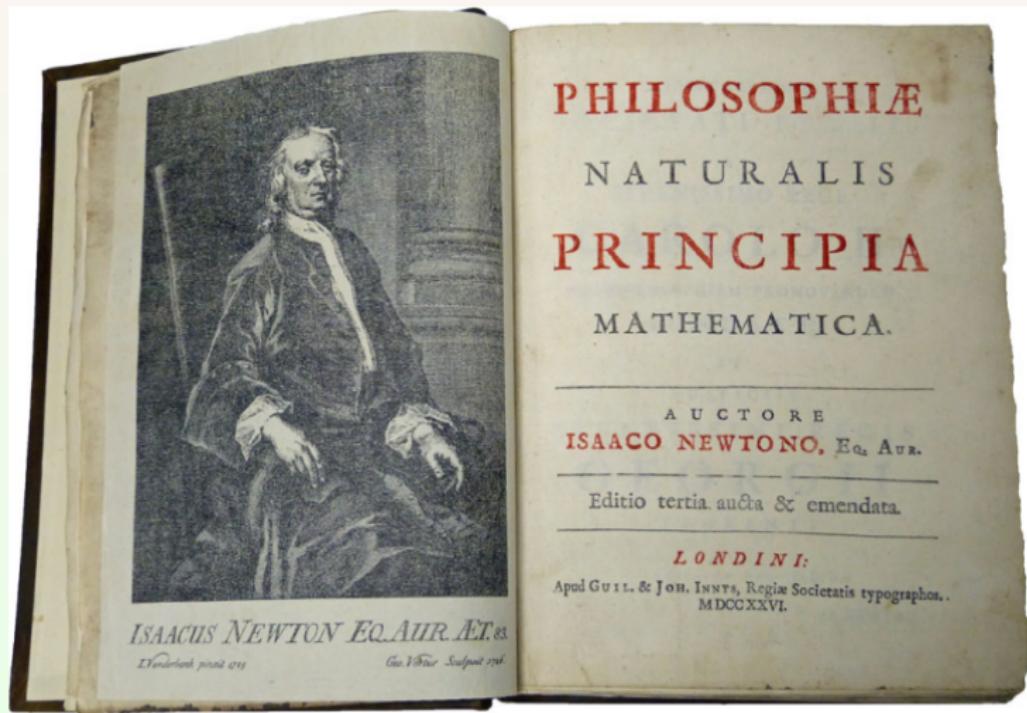
Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式



量子力学基本假设 (公理体系)

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础
能量量子化
Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论
Thomas-
Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式

■ 全同粒子假设

全同粒子组成的体系中，两个全同粒子相互调换不改变体系的状态

全同粒子是指内禀性质完全相同的一类微观粒子：
例如，所有的电子是全同粒子

■ 波函数假设

微观体系的运动状态可由波函数 Ψ 完全描述，波函数包含体系的所有性质

波函数 Ψ 一般要求满足连续、有限和单值三个条件

■ 微观体系的运动状态波函数随时间变化的规律： 遵从 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle = \hat{\mathbf{H}} |\Psi\rangle$$

量子力学基本假设 (公理体系) (cont.)

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

■ 态叠加原理

如果 Ψ_1 是体系的一个本征态，对应的本征值为 A_1 ， Ψ_2 也是体系的一个本征态，对应的本征值为 A_2 ，则

$$\Psi = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2$$

也是体系一个可能的存在状态

■ 力学量算符假设

经典力学的物理量对应到量子力学中，要用线性 Hermite 算符表示(Hermite 算符的本征函数构成完备空间)

如动量算符 $\hat{p} = -i\hbar\nabla$

位置算符 $\hat{r} = r$

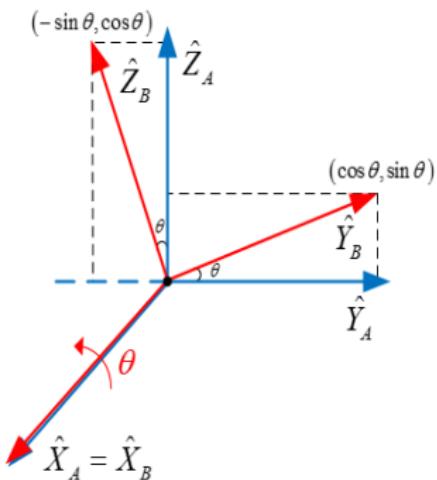
力学量算符之间有确定的对易关系 (量子条件)

$$[\hat{F}, \hat{G}] = \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}$$

叠加态的数学表示: 矩阵

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础
能量量子化
Schrödinger 方
程与量子力学的建立
密度泛函理论
Thomas-Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式



$$R_{rotx}(\theta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}$$

量子化学学科创立

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

- 1927 年, ø. Burrau 应用量子力学原理, 完成 H_2^+ 离子的计算
- 同年, Walter Heitlery 和 Fritz W. London 对 H_2 分子的计算, 标志着量子化学这一学科正式创立



Fig.: W. Heitlery (left) and F. W. London (right).

Paul Dirac's Commandments

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

714

Quantum Mechanics of Many-Electron Systems.

By P. A. M. DIRAC, St. John's College, Cambridge.

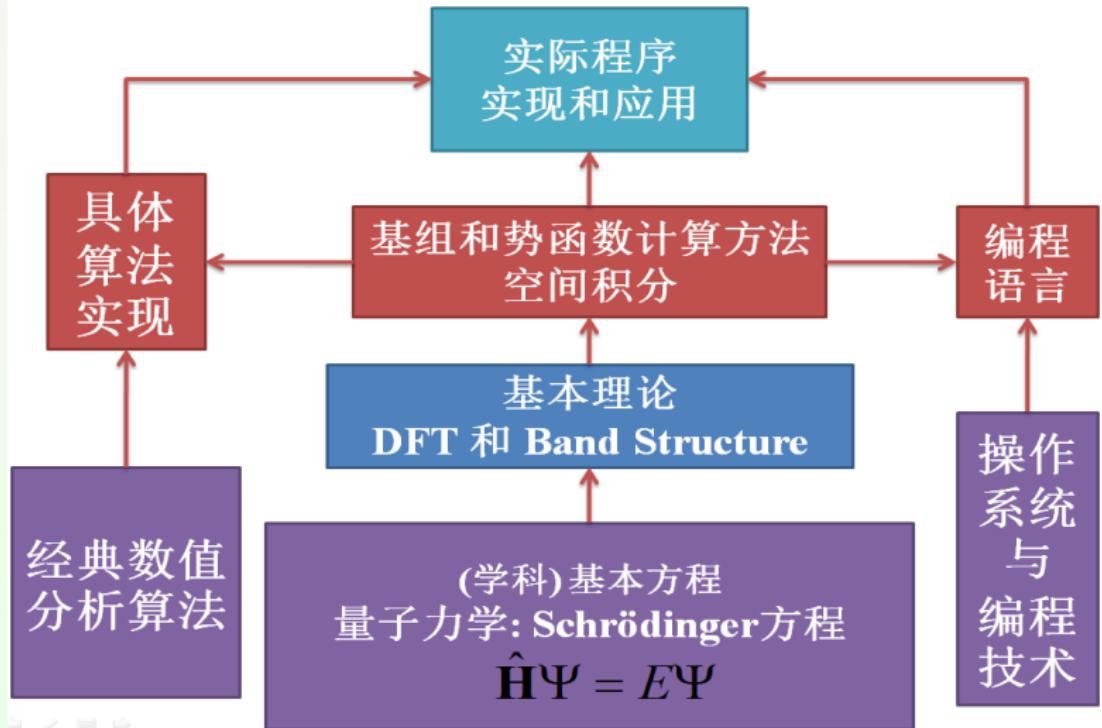
(Communicated by R. H. Fowler, F.R.S.—Received March 12, 1929.)

§ 1. *Introduction.*

The general theory of quantum mechanics is now almost complete, the imperfections that still remain being in connection with the exact fitting in of the theory with relativity ideas. These give rise to difficulties only when high-speed particles are involved, and are therefore of no importance in the consideration of atomic and molecular structure and ordinary chemical reactions, in which it is, indeed, usually sufficiently accurate if one neglects relativity variation of mass with velocity and assumes only Coulomb forces between the various electrons and atomic nuclei. The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation.

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础
能量量子化
 Schrödinger 方
程与量子力学的建立
密度泛函理论
Thomas-Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式



王守竟先生与量子力学

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础
能量量子化
**Schrödinger 方
程与量子力学的建立**
密度泛函理论
Thomas-
Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式

王守竟 (Shou Chin Wang) 的工作

- 计算氢分子的电子结构

王守竟的论文《新量子力学下的常态氢分子问题》

$$\Psi = C \{ \exp[Z(r_1 + p_2)/a] + \exp[Z(r_2 + p_1)/a] \}$$

其中 r_1, p_1 是第一个电子到两个原子核的距离, r_2, p_2 是第二个电子到两个原子核的距离, a 是 Bohr 半径

得到的数值结果 $Z = 1.666$, $E_0 = 86.6 \text{ kcal}$, $R_0 = 0.78 \text{ \AA}$

- 不对称陀螺 (不对称转动) 的能谱

不对称陀螺的能级公式 (“王氏公式”)

$$E = (hc8\pi)[A_j(j+1) + W]$$

王守竟先生与量子力学

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式



王守竟

Fig.: 王守竟先生 (1902-1984)

王守竟先生与量子力学

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

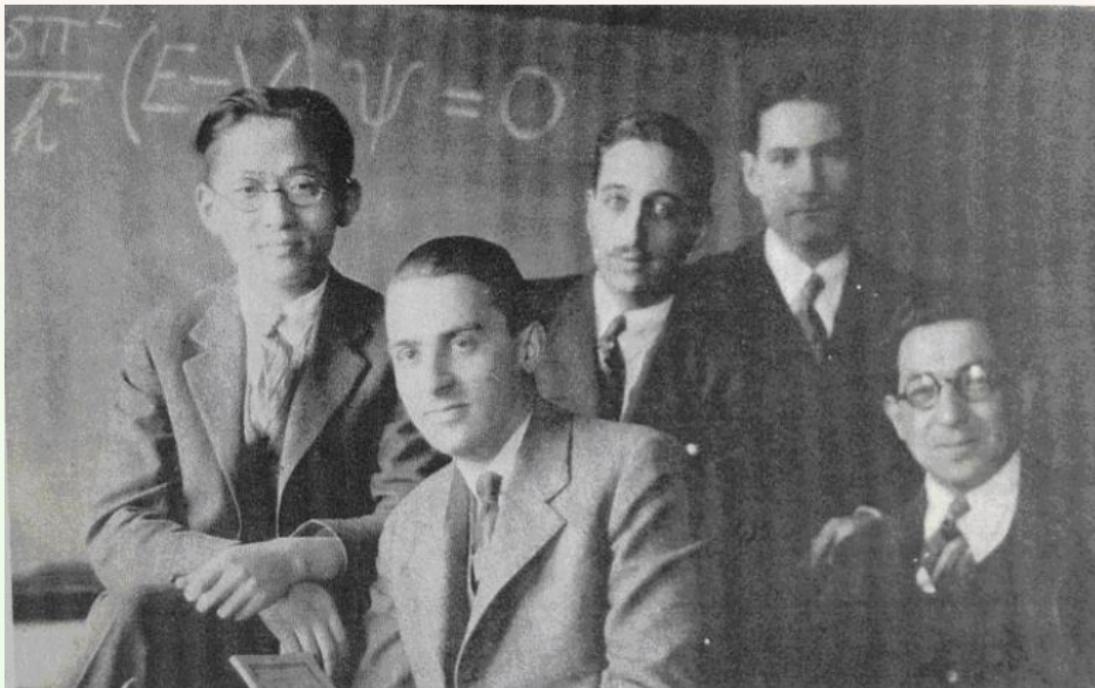


Fig.: 左 1: 王守竟, 左 2: Ralph Kronig 右 1: I. I. Rabi(1944 年诺贝尔物理学奖获得者)

Thomas-Fermi 模型

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

1927 年, Thomas 和 Fermi 基于均匀电子气模型上建立 Thomas-Fermi 模型, 体系能量可用**电子密度表示**:

■ 动能表达式

$$T_{\text{TF}}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

■ 外势 $V_{ext}(\vec{r})$ 下电子体系的能量泛函表达式为

$$\begin{aligned} E_{\text{TF}}[\rho(\vec{r})] = & \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \\ & + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned}$$

■ Thomas-Fermi 模型完全没有考虑电子的交换-相关作用

Thomas-Fermi-Dirac 模型

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础
能量量子化
Schrödinger 方
程与量子力学的建立
密度泛函理论
Thomas-
Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式

1930 年, Dirac 将 Thomas-Fermi 模型修正, 用局域密度近似考虑电子交换作用

$$\begin{aligned} E_{\text{TFD}}[\rho(\vec{r})] = & \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \\ & + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned}$$

■ 在总电子数守恒约束条件

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$$

下, 能量泛函 $E_{\text{TFD}}[\rho(\vec{r})]$ 对密度 $\rho(\vec{r})$ 的变分极小获得体系的基态密度和基态能量

Thomas-Fermi 模型

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础
能量量子化
Schrödinger 方
程与量子力学的建立
密度泛函理论
Thomas-
Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式

- Thomas-Fermi 模型用电子密度代替波函数描述问题是极大的简化，但模型过于粗糙：
不能正确描述相互作用电子体系的基本特征，如原子的壳层结构
- Thomas-Fermi 模型虽不够精确，但可以通过引入修正项校正：Dirac 交换泛函

$$E_X[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r}$$

Wigner 相关泛函

$$E_C[\rho(\vec{r})] = -0.056 \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r})}{0.079 + \rho^{\frac{1}{3}}(\vec{r})} d\vec{r}$$

Thomas-Fermi 模型为密度泛函理论 (DFT) 提供了重要的启示

电荷密度代替电子

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础
能量量子化
Schrödinger 方
程与量子力学的建立
密度泛函理论
Thomas-Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式

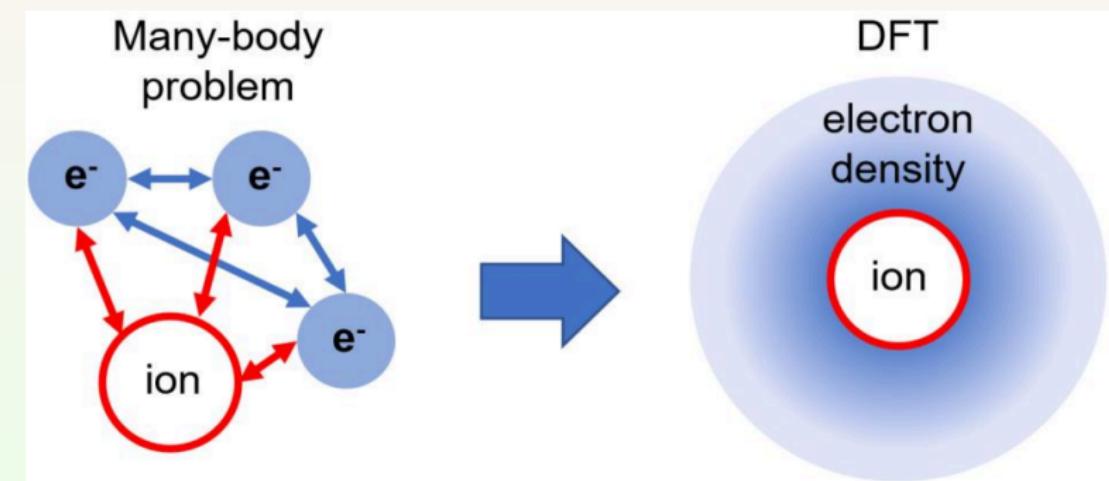


Fig.: Schematic illustration of transforming many-electron system to electron density.

密度泛函理论 (DFT)

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

与传统的量子力学方法不同，密度泛函理论的基本变量是体系的基态电子密度。

- 密度泛函理论的基石：Hohenberg-Kohn 定理^[2]

$$\blacksquare E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}$$

其中 $F_{HK}[\rho] = \underset{\Psi \rightarrow \rho}{\text{Min}} \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[\rho] \rangle$ 是普适的泛函表达式。第一定理表明多电子体系的性质完全由体系的基态密度决定

- 如果 $\tilde{\Psi} \neq \Psi$, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho_0]$

第二定理指出基态总能量泛函在体系基态电子密度处取极小值

- 密度泛函理论的优越性：用密度 (ρ) 代替波函数 (Ψ) 描述体系
- 密度泛函理论的困难：能量密度泛函的精确形式未知

Creators of DFT

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式



Fig.: Creators of DFT. Walter Kohn(left, in 1962) and his two postdoctoral fellows, Pierre Hohenberg (middle, in 1965) and Lujeu Sham (right).

密度泛函理论 (DFT)

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础
能量量子化
Schrödinger 方
程与量子力学的建立
密度泛函理论
Thomas-Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式

Kohn-Sham 方程^[3]: 无相互作用体系 + 交换-相关能的贡献

$$(T_S + V_{eff})|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle, \quad i = 1, \dots, N, \dots$$

其中 $T_S = -\frac{1}{2}\nabla^2$ 是无相互作用体系的动能

$$\begin{aligned} V_{eff}(\vec{r}) &= V_{ext}(\vec{r}) + \int w(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}') d\vec{r}' + V_{XC}[\rho] \\ &= \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + V_{XC}[\rho] \end{aligned}$$

$V_{ext}(\vec{r})$ 是电子体系与外部的电荷或磁场相互作用

$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})}$ 称为交换-相关势

Kohn-Sham 方程是形式上的单粒子方程

Kohn-Sham 方程的实质:

将动能泛函的主要部分分离出来, 剩余部分放在交换-相关能中



密度 vs. 粒子与泛函表示

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础
能量量子化
Schrödinger 方
程与量子力学的建立
密度泛函理论
Thomas-Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式

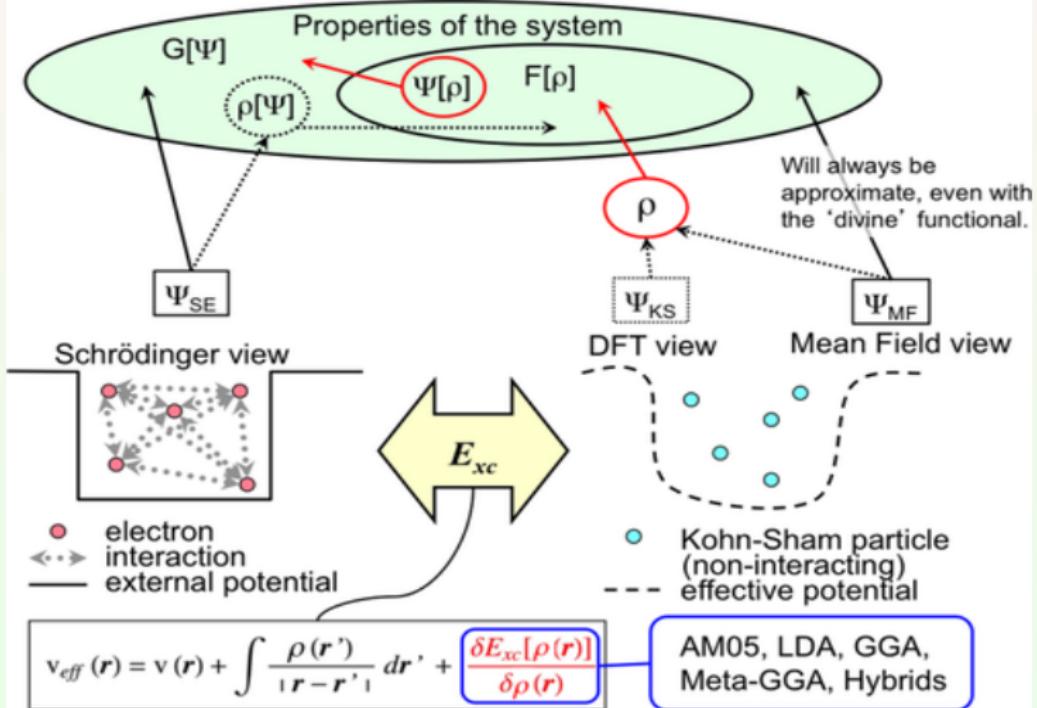


Fig.: Properties of a quantum mechanical system can be calculated by solving the SE (left). A more tractable, formally equivalent way is to solve the DFT/KS equations (right).

第一原理计算 理论与算法基 础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式



Photo from the Nobel
Foundation archive.

Walter Kohn

Prize share: 1/2

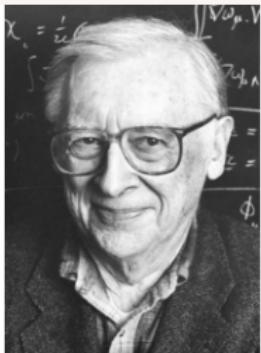


Photo from the Nobel
Foundation archive.

John A. Pople

Prize share: 1/2

The Nobel Prize in Chemistry 1998 was divided equally between Walter Kohn "for his development of the density-functional theory" and John A. Pople "for his development of computational methods in quantum chemistry"

交换-相关能与交换-相关势

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础
能量量子化
Schrödinger 方
程与量子力学的建立
密度泛函理论
Thomas-Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式

实际考虑交换-相关能时，会将交换-相关能表示为交换能和相关能之和：

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] = \int \varepsilon_X[\rho] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \int \varepsilon_C[\rho] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

$\varepsilon_X[\rho]$ 和 $\varepsilon_C[\rho]$ 可理解为单电子的交换能和相关能

交换-相关势通过交换-相关能计算得到：

$$V_{XC}^\sigma[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \frac{\delta E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta]}{\delta \rho_\sigma} = \frac{\delta \{E_X[\rho_\alpha, \rho_\beta] + E_C[\rho_\alpha, \rho_\beta]\}}{\delta \rho_\sigma}$$

注意：由于 $E_{XC}[\rho_\sigma]$ 对 ρ_σ 是非线性的

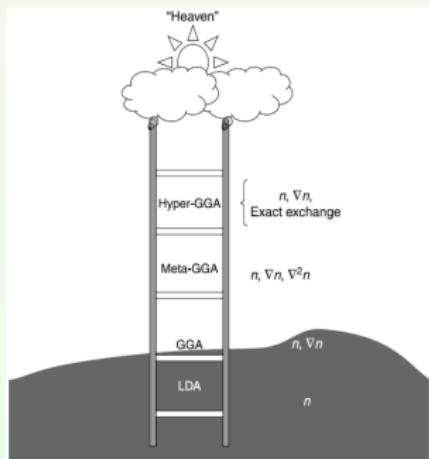
$V_{XC} = V_X + V_C$ 和 $\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C$ 不同，不要混淆这两个量

交换-相关能密度泛函

密度泛函理论的核心问题:

Kohn-Sham 方程用于实际计算，必须知道 $E_{XC}[\rho]$ 或者 $V_{XC}[\rho]$ 与 $\rho(\vec{r})$ 的泛函关系

- LDA: 泛函只与密度分布的局域值有关
- GGA: 泛函依赖: 局域密度及其梯度
- *meta*-GGA: 泛函依赖的变量还有动能密度
- 杂化 (hybrid) 泛函: 泛函与占据轨道有关
- 其他的交换-相关能泛函
- 完全非局域泛函: 理想泛函, 不现实



Jacob's ladder

近似能量泛函 $E_{XC}[\rho]$ 的主要问题

- 1 密度是整体变量: 电子自相互作用抵消不净**
用 DFT 计算电子数很少的体系, 一般都会有较大的误差
- 2 电子相关: 简并和近简并基态的表示不合理**
基态电子密度用不同的简并轨道计算时, 体系能量应保持不变, 但现有的近似能量泛函不具有这个性质
- 3 渐近行为: 处理弱相互作用体系的误差大**
如 Van der Waals 相互作用和现有近似能量泛函本身的计算误差在同一量级

Kohn-Sham 方程

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础
能量量子化
Schrödinger 方
程与量子力学的建立
密度泛函理论
Thomas-Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式

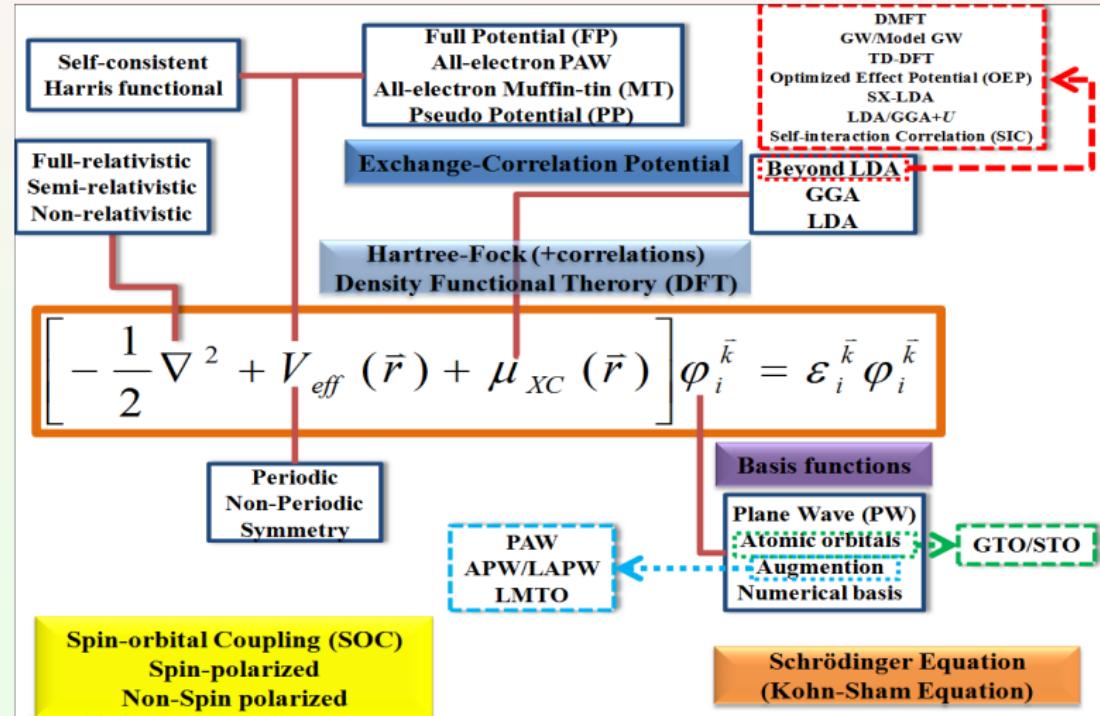


Fig.: The Analysis of Kohn-Sham equation.

基组: 张开空间, 展开波函数

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

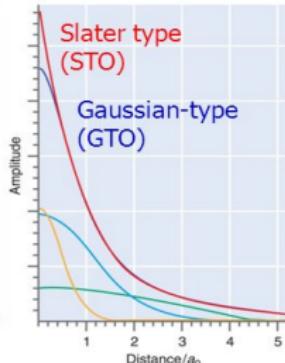
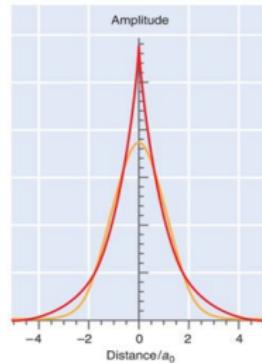
量子力学基础
能量量子化
Schrödinger 方
程与量子力学的建立
密度泛函理论
Thomas-Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式

Basis set (a set of basis functions)

$$\phi_{1s} \approx \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\zeta r/a_0}$$

$$\phi_j(r) = \sum_{i=1}^m c_i f_i(r) \quad \text{or } r^2$$

$$\phi_{1s}(r) = \sum_{i=1}^m c_i N_i e^{-\zeta_i r/a_0}$$



Number of Basis Functions, m	Exponents, ζ_i	Total Energy of He, ϵ_{total} (eV)	1s Orbital Energy, ϵ_{1s} (eV)	$\epsilon_{total} - 2\epsilon_{1s}$ (eV)
5	1.41714, 2.37682, 4.39628, 6.52699, 7.94252	-77.8703	-24.9787	-27.9129
2	2.91093, 1.45363	-77.8701	-24.9787	-27.9133
1	1.68750	-77.4887	-24.3945	-28.6998

The data is taken from E. Clementi and C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 14 (1974), 177.

Fig.: Schematic illustration of scattering of a Basic-set STO GTO.

LDA 泛函

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

■ 交换能部分

$$\varepsilon_X[\rho, \zeta] = 2^{-1/3} C_X^\sigma g(\zeta) \rho^{1/3}(\vec{r})$$

$$E_X[\rho, \zeta] = \int \varepsilon_X[\rho, \zeta] \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

这里: $C_X^\sigma = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}$

$$g(\zeta) = \frac{1}{2} \left[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} \right]$$

$$\zeta(\vec{r}) = \frac{[\rho_\alpha(\vec{r}) - \rho_\beta(\vec{r})]}{[\rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r})]}$$

LDA 泛函

■ 相关能部分

$$\varepsilon_C^{LDA}(r_s, \zeta) = \varepsilon_C(r_s, 0) + a_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(\zeta)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4$$

这里: $r_s = \left[\frac{3}{4\pi} (\rho_\alpha + \rho_\beta)^{-1} \right]^{1/3}$ $f(\zeta) = [(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2]/(2^{4/3} - 2)$
 $\varepsilon_C(r_s, 0)$ 、 $\varepsilon_C(r_s, 1)$ 、 $a_C(r_s)$ 由经验公式

$$G(r_s, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2 + \beta_3 + \beta_4) \\ = -2A(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left[1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_2 r_s^{3/2} + \beta_1 r_s^2)} \right]$$

计算。其中 A 、 α_1 、 β_1 、 β_2 、 β_3 、 β_4 是参数，通过拟合实验结果确定

$$E_C[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_C(\vec{r}) d\vec{r}$$

GGA 泛函

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

■ 交换能泛函:

■ PW91

$$E_X^{\text{PW91}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \frac{1}{2}(E_X^{\text{PW91}}[2\rho_\alpha] + E_X^{\text{PW91}}[2\rho_\beta])$$

$$E_X^{\text{PW91}}[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) F(x) d\vec{r}$$

这里: $F(x) = \frac{1 + 0.19645(hx) \sinh^{-1}(7.7956hx) + (hx)^2 \{0.2743 - 0.1508 \exp[-100(hx)^2]\}}{1 + 0.19645(hx) \sinh^{-1}(7.7956hx) + 0.004(hx)^4}$

$$h = (24\pi^2)^{-1/3}, \quad x = |\nabla \rho| \rho^{-4/3}$$

■ PBE

$$E_X^{\text{PBE}}[\rho, x] = E_X^{\text{LDA}}[\rho, x] - C_X \int a \left(1 - \frac{1}{bx^2}\right) \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r}$$

其中: $C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$

$a = 0.804, \quad b = 0.273$ 是非经验参数

GGA 泛函

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

■ 相关能泛函:

■ PW91

$$E_C^{\text{PW91}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) [\varepsilon_C^{\text{LSDA}}(r_s, \zeta)] + H(t, r_s, \zeta)$$

$$H = H_0 + H_1$$

这里:

$$H_0 = f^3(\zeta) \frac{\beta^2}{2\alpha} \ln \left(1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right)$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{\exp[-2\alpha \varepsilon_C^{\text{LDA}}(r_s, \zeta)/f^3(\zeta)\beta^2] - 1}$$

$$t = \frac{|\nabla \rho|}{2f(\zeta)k_s \rho} \quad f(\zeta) = \frac{1}{2} \left[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right]$$

$$k_s = [4(3\pi)^{-1}\rho]^{1/3}]^{1/2}$$

$$\text{参数 } \alpha = 0.09, \beta = \nu C_C(0)$$

$$\nu = (16/\pi)(3\pi^2)^{1/3}, \quad C_C(0) = 0.004235$$

meta-GGA 泛函

■ 交换能泛函

■ TPSS

$$E_X^{\text{TPSS}}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_X^{\text{LSDA}}(\vec{r}) F_X^{\text{TPSS}}(p, z)$$

$$F_X^{\text{TPSS}} = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + x/\kappa}$$

这里: $\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r}), \quad \varepsilon_X^{\text{LSDA}}(\vec{r}) = -\frac{3}{4\pi}[3\pi^2\rho(\vec{r})]^{1/3}$

$$\begin{aligned} x &= \left\{ \left[\frac{10}{81} + \frac{cz^2}{(1+z^2)^2} \right] p + \frac{146}{2025} \bar{q}_b^2 - \frac{73}{405} \bar{q}_b \left[\frac{1}{2} \left(\frac{3}{5}z \right)^2 + \frac{1}{2}p^2 \right]^{1/2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\kappa} \left(\frac{10}{81} \right)^2 p^2 \frac{20e^{1/2}}{81} \left(\frac{3}{5}z \right)^2 + e\mu p^3 \right\} (1 + e^{1/2}p)^{-2} \end{aligned}$$

$$p = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{4(3\pi^2)^{2/3} \rho^{8/3}(\vec{r})}, \quad \bar{q}_b = \frac{(9/20)(\alpha - 1)}{[1 + b\alpha(\alpha - 1)]^{1/2}} + 2p/3$$

$$z = \tau_w/\tau, \quad \tau_w = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{8\rho(\vec{r})}, \quad \tau = \sum_{\sigma} \tau_{\sigma}$$

$$\alpha = (\tau - \tau_w)/\tau_{\text{unif}} = (5p/3)(z^{-1} - 1), \quad \tau_{\text{tiff}} = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} [\rho(\vec{r})]^{5/3}$$

meta-GGA 泛函

■ 相关能泛函

■ TPSS

$$E_C^{\text{TPSS}}[\rho_{\alpha, \rho_{\beta}}] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_C^{\text{TPSS0}} [1 + d\varepsilon_C^{\text{TPSS0}} (\tau_w/\tau)^3]$$

这里:

$$\begin{aligned} \varepsilon_C^{\text{TPSS0}} &= \varepsilon_C^{\text{PBE}}(\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}, \nabla \rho_{\alpha}, \nabla \rho_{\beta}) [1 + C(\zeta, \xi) (\tau_w/\tau)^2] \\ &\quad - \left[1 + C(\zeta, \xi) (\tau_w/\tau)^2 \sum_{\sigma} \frac{\rho_{\sigma}(\vec{r})}{\rho(\vec{r})} \bar{\varepsilon}_C \right] \end{aligned}$$

$$\bar{\varepsilon}_C = \max[\varepsilon_C^{\text{PBE}}(\rho_{\alpha}, 0, \nabla \rho_{\alpha}, 0), \varepsilon_C^{\text{PBE}}(\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}, \nabla \rho_{\alpha}, \nabla \rho_{\beta})]$$

$$C(\zeta, \xi) = \frac{C(\zeta, 0)}{\{1 + \xi^2[(1 + \zeta)^{-4/3} + (1 - \zeta)^{-4/3}]/2\}^4}$$

$$\xi = \frac{|\nabla \zeta|}{2[3\pi^2 \rho(\vec{r})]^{1/3}}, \quad C(\zeta, 0) = 0.53 + 0.87\zeta^2 + 0.50\zeta^4 + 2.26\zeta^6$$

TPSS 泛函的特点:

不包含依靠实验数据的可调参数，数字系数由精确能量泛函满足的条件确定

对电子分布较为均匀的晶体体系和电子分布激烈变化的分子体系都有较高的精度

hybrid 泛函

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础
能量量子化
Schrödinger 方
程与量子力学的建立
密度泛函理论
Thomas-Fermi 模型
密度泛函理论
常见泛函的一些形式

体系 Hamilton 算符表示为

$$\hat{H}_\lambda = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla^2 + \sum_i^N V_i(\rho, \lambda) + \frac{\lambda}{2} \sum_i^N \sum_{j(j \neq i)}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

λ 表征电子间相互作用程度 $\begin{cases} \lambda = 0 : \text{无相互作用的参考体系} \\ \lambda = 1 : \text{存在相互作用的真实体系} \end{cases}$

交换-相关能表示为

$$E_{XC}^\lambda = \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \rho_1^\lambda(\vec{r}_1) \int \frac{h_{XC}^\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\vec{r}_1 - \vec{r}_2} d\vec{r}_2$$

$$E_{XC} = \int E_{XC}^\lambda d\lambda$$

这里: $h_{XC}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{2\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho(\vec{r}_1)} - \rho_1(\vec{r}_2)$

hybrid 泛函

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

■ half-to-half

$$\begin{aligned} E_{XC} &= \frac{1}{2}(E_{XC}^0 + E_{XC}^1) = \frac{1}{2}E_{XC}^{\text{Exact}} + \frac{1}{2}E_{XC}^1 \\ &\approx \frac{1}{2}E_{XC}^{\text{HF}} + \frac{1}{2}E_{XC}^{\text{LSDA}} \end{aligned}$$

■ B3LYP

$$E_{XC}^{\text{B3LYP}} = (1-a)E_X^{\text{LSDA}} + aE_X^{\text{HF}} + b\Delta E_X^{\text{VB88}} + cE_C^{\text{LYP}} + (1-c)E_C^{\text{LSDA}}$$

电子间的交换能和相关能都是离域的，但长程作用方向相反，很大程度上彼此抵消，剩余部分主要是局域的，所以将交换能和相关能合在一起处理，用局域近似可以比较好地描述电子行为

采用精确交换能形式，虽然消除了自相互作用的误差，但剩余的相关能主体是离域的，因此局域形式的泛函不再是好的近似，对电子行为的描述效果会变差

DFT 之歌

The DFT Song

written by Volker Blum and Kieron Burke

to the tune of "Let It Be" (with apologies to John and Paul)

When I find my model's unpredictable,
Walter Kohn just comes to me,
speaking words of wisdom,
DFTee.

And in my hour of code-debugging,
he stands right in front of mee,
saying "you just gotta learn
your chemistree".

LSD, PBE,
B3LYP, hee-hee-hee.
Which approximation should I use,
in my DFT?

For though it may be parted
with hybrid E-X-Cee,
Can I trust my answer,
in realitee?

DFT, DFT,
DFT, DFTee.
I thought you were first principles,
DFTee.

And when the broken-hearted gap,
opens up to full degree,
How'll I get the answer,
tell me DFTee?

第一原理计算 理论与算法基 础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

And when I find my state's degenerate,
I turn next to Mel Levy
Constrained searches work the best
for formality.

In LDA I have some faith,
if my system's running free
But LDA can never give
A dis-Cont-inuit-eee.

DFT, convexity,
Not Thomas-Fermi, nor Hartree-ee
Exact conditions tell the truth,
no fitting need there be.

And in my hour of darkness,
with van-der-Waals in front of mee,
my graphene comes out bad,
with stupid PBEee.

For though the band gap may be parted,
there's a chance that you will see:
GW is the answer,
thank you, Rex Godbee!

Many bod-eee, not DFT,
Many bod-eee, no densitee,
this must be the answer,
on which we'll all agree!

And when I've found the structure,
there's still a light that shines on me,
So Walter wont let me use,
ground-state DFTee.

To find the optical spectrum,
while staying p'rameter-free,
We must ask a little Gross,
the one called Hardeee.

第一原理计算 理论与算法基 础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

But now there's Langreth-Lundqvist,
doing even ATPee,
let's all go to medical conferences,
running DFtee.

DFT, DFT,
DFT, DFTEE.

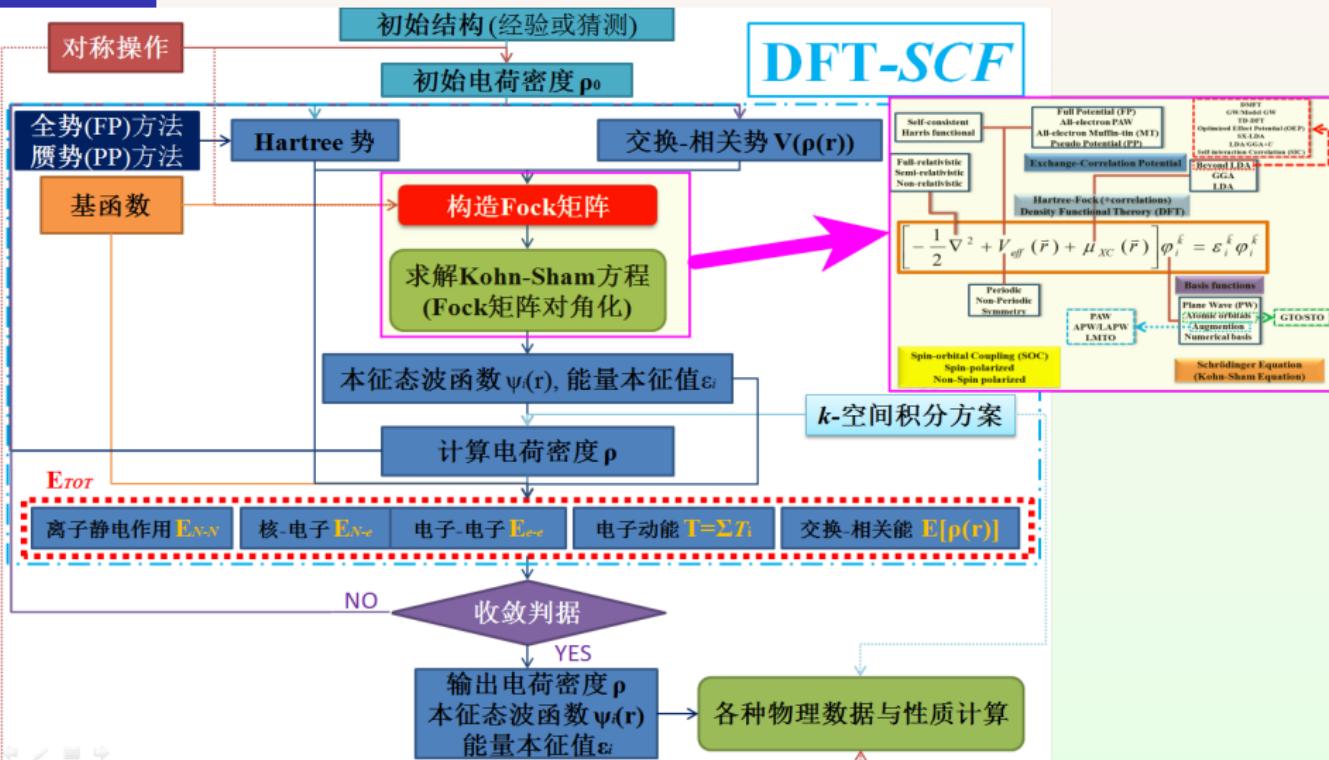
I can always find a functional,
to make it all agree.

But when my band gap's tiny,
far to small to see,
I don't like your answer,
DFTEE.

DFT, 123,
now TD-, DFT
Let's get excitations,
with more skulduggeree.

DFT, DFT,
DFT, DFTEE.
It's the weirdest physics,
but makes great chemistreee!

DFT-SCF



主要参考文献

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

徐光宪、黎乐民、王德民, 量子化学——基本原理和从头计算法 (上、中) 科学出版社, 北京, 1980

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

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

P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy and J. L. Balduz, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982), 1691

R.G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, U.S.A., 1989)

第一原理计算
理论与算法基
础 (I)

量子力学基础

能量量子化

Schrödinger 方
程与量子力学的建立

密度泛函理论

Thomas-
Fermi 模型

密度泛函理论

常见泛函的一些形式

谢谢大家！