



山东大学

DFT 自学笔记

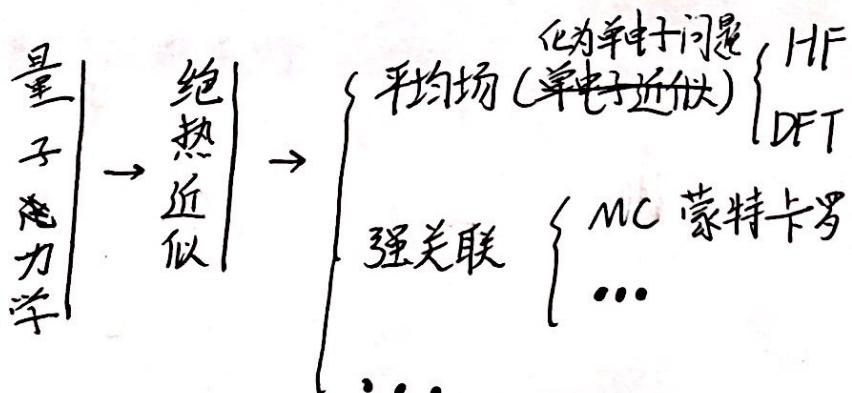
大纲

物理原理：绝热近似
平均场近似

{ HK
DFT

数学方法：变分法
泛函

量子化学方法





山东大学

0. 变分法

由量子力学，基态 $E = \langle \hat{H} \rangle \geq E_0$ (基态能量)

约束条件 $\langle \psi | \psi \rangle = 1$

根据拉格朗日乘子法

$$\delta [\langle \hat{H} \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle] = 0$$

得基态解。

也可求解激发态，详见苏步青、苏汝铿，量子力学

泛函

参见相关数学，略。



山东大学

1. 原子单位制 au

电子质量 $m_e = 1$

电荷 $e = 1$

介电常数 $4\pi\epsilon_0 = 1$

波尔半径 $a = 0.529\text{\AA} = 1$

氢原子基态电势能绝对值 $2 \times 13.6\text{eV} = 1$

约化普朗克常数 $\hbar = 1$



山东大学

2. 绝热近似 Born - Oppenheimer 近似

原子核不动作作为正电背景

多电子系统：总哈密顿量 $\hat{H}_{tot} = \hat{T}_e + U_{ee} + V_{ext} + T_N + U_{nuc}$

定态方程 $\hat{H}_{tot} \Psi(\{r_i\}, \{R_a\}) = E_{tot} \Psi(\{r_i\}, \{R_a\})$

一般用 r_i, i, j 描述电子， R, α, β 描述核

T_e, U_{ee}, V_{ext} 分别为电子动能，相互作用库伦势能，电子在外势场（即原子核的库伦场）中的能量

T_N, U_{nuc} 分别为核动能，相互作用库伦势能。

绝热近似，设电子与核运动可分离 $\Psi(\{r_i\}, \{R_a\}) = \chi_{\{R_a\}}(\{r_i\}) \chi(\{R_a\})$

令电子系统满足 $(T_e + U_{ee} + V_{ext}) \chi_{\{R_a\}}(\{r_i\}) = E(\{R_a\}) \chi_{\{R_a\}}(\{r_i\})$

即电子对原子核变化瞬间作出响应



山东大学

若存在对易关系 $\hat{T}_N \hat{\chi}_{\{R_2\}}(\{r_i\}) = \hat{\chi}_{\{R_2\}}(\{r_i\}) \hat{T}_N$
(一般不成立, 但可证明 微扰很小, 证明 2.pdf)

则核满足

$$(E + T_N + U_{nuc}) \chi(\{R_2\}) = E_{tot} \chi(\{R_2\})$$

综上所述:

在 O-B 近似下, 电子 $\hat{H}_{el} \psi = E \psi$

核 ~~$(\hat{T}_N + U + E) \chi = E_{tot} \chi$~~

$\hat{H}_{el} = T_e + U_{ee} + V_{ext}$

~~$= \hat{H}_{el} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{ext}$~~

$= \sum_i \hat{h}_i + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{ext}$

$h_i = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{\nu}_i$

离子实(核): 用牛顿方程(经典力学)求解, 势能依赖电子 E
电子: 求解多电子的薛方(量子力学). V_{ext} 依赖离子实分布.



山东大学

3. 平均场近似 (单电子近似, 自治场理论)

相互作用的电子体系 \rightarrow 非相互作用的准粒子体系

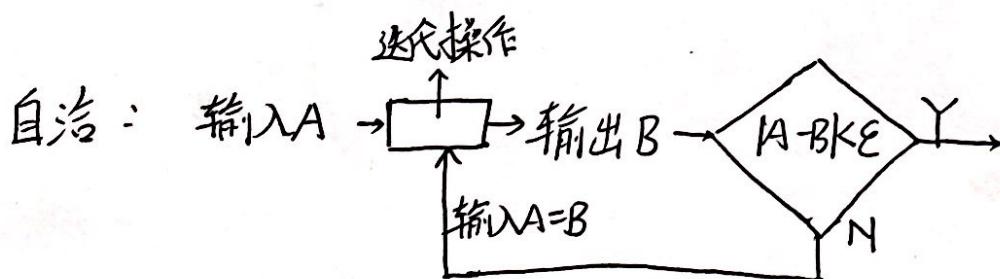
对于所考虑的某个电子的运动, 它与其它电子的相互作用近似看成 它在其它电子的平均密度所产生的电磁场中的运动.

设第*i*个电子受到的平均场为 $\hat{g}_i(\vec{r})$

则 $\hat{U}_{ee} \approx \sum_i \hat{g}_i(\vec{r})$

由 $\hat{H}_{ee} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \hat{U}_{ee}$

得 $\hat{H} \approx \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_i + \hat{g}_i \right) = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i$



如: 求解 $f(x) = x^3 - x - 1 = 0$ 的根.

(1) 构造迭代公式 $x = g(x)$. 如 $x = \sqrt[3]{x+1}$

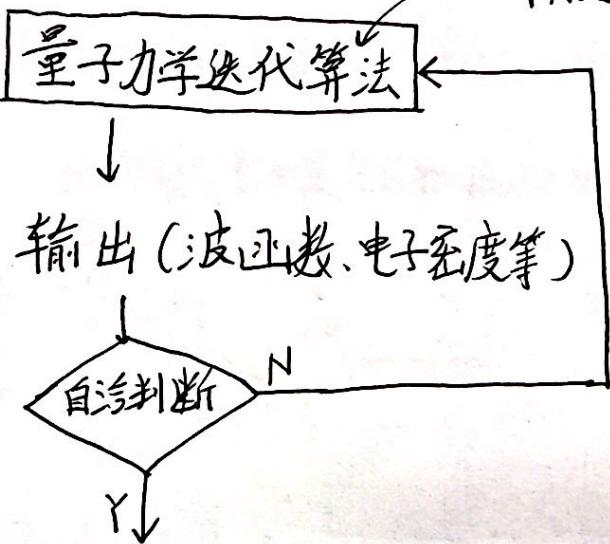
(2) 输入初始近似 x_0 , 输出 $x_1 = \sqrt[3]{x_0+1}$

(3) 比较输出 x 与 x_0 是否自治



山东大学

输入 (波函数, 电子密度等)



之后的 HF, DFT 等在绝热, 平均场近似下, 使用变分法 得到单粒子方程,
通过单粒子方程的解 构造迭代算法, 自洽计算



山东大学

4. Hartree-Fock 方法

(1). ~~Hartree~~ 近似.

$$\psi(\{r_i\}) = \prod_i \phi_i(r_i)$$

没有考虑电子是费米子. Pauli不相容原理, 没有考虑电子间的关联

由 $\delta [\langle \hat{H} \rangle_{\text{hartree}} - \sum_i E_i (\langle \phi_i | \phi_i \rangle - 1)] = 0$

得. $\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V} + \boxed{\int d\vec{r}' \frac{\sum_{j \neq i} |\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}} \right\} |\phi_i(\vec{r})\rangle = E_i |\phi_i(\vec{r})\rangle$
(证明过程略. 参见 2.pdf. 对(4)进行变分)
即. V_H

$$(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V} + V_H) \phi = (-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}) \phi = E_i \phi$$

$$\hat{g}(\vec{r}) = \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

自洽求解方法:

输入初始波函数 $\psi_0 \rightarrow$ 计算 $\hat{g}(\vec{r})$, $\hat{H}_0 \rightarrow$ 求解 $\hat{H}_0 \phi = E_i \phi$

→ 比较 ψ_0 与 ψ . \xrightarrow{N}
 $\downarrow Y$
 ψ

评论: 哈密顿量没有近似, 波函数有近似

未考虑 Pauli 不相容原理和电子间的关联



山东大学

(2) Hartree-Fock 近似

在 Hartree 近似基础上，考虑电子是全同费米子进行修正
根据量子力学、全同粒子，使用 Slater 行列式表达电子波函数

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_3(\vec{r}_1) & \dots \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \\ \vdots & & & \\ \phi_1(\vec{r}_N) & \dots & & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

其中 ϕ_i 包括自旋波函数和轨道波函数

$\Psi(\{\vec{r}_i\})$ 满足交换反对称

将单列行列式波函数 $\psi_i(\vec{r}_i)$ 代入

$$\delta [\langle \hat{H} \rangle_{HF} - \sum_i \varepsilon_i (\langle \phi_i | \phi_i \rangle - 1)] = 0$$

得 H-F 方程

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H] \phi_a(\vec{r}) - \sum_j \left[\phi_j(\vec{r}) \int \phi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_2|} \phi_a(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right] = \varepsilon_a \phi_a(\vec{r})$$

其中

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}-\vec{r}_2|} d\vec{r}_2$$

$= \varepsilon_a \phi_a(\vec{r})$
交换积分，不含自相互作用， $K \delta_{ja}$

14-650437

$$= \sum_j \left(\langle \phi_j(\vec{r}_2) | \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_2|} | \phi_j(\vec{r}_2) \rangle \right) d\vec{r}_2$$

原生积分（包含自相互作用）

第 页 ka



山东大学

证明过程见 2.pdf

其中自相互作用指计算了电子在自身产生的场中的能量.

评价. 在 Hartree 近似基础上考虑了 Pauli 不相容原理.

最大问题没有考虑关联.

解单粒子方程得到足够多的单粒子态, 将 N 个电子逐次填充进这些单粒子态.

简单讲: 关联是指有相互作用的多粒子波函数不是单粒子体系的波函数乘积 $\psi(\vec{r}_1) \dots \psi(\vec{r}_N) \neq \prod \psi(\vec{r}_i)$

$$\text{关联能 } E_c = \langle H \rangle - \underbrace{\langle H \rangle_{HF}}_{\geq E_c} \leq 0$$

进一步修正: 猜出合适的关联波函数



山东大学

(3). Koopmans 定理.

电子离化能 = 电子轨道能量

即

$$E_N - E_{N-1} = \varepsilon_a$$

证明略. 见 2.pdf.

$$E_N = \sum_i^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

↑ 交换积分
↑ 包含自作用的库伦积分

$$\varepsilon_a = \langle \phi_a | \hat{H}_a | \phi_a \rangle$$

但是能量不是单粒子能量之和 $E_N \neq \sum_{a=1}^H \varepsilon_a$



山东大学

5. DFT 密度泛函理论

(1) DFT 约化: 对于均匀电子气体的 Thomas Fermi Theory

$$\langle H \rangle_{\text{harree}} = \sum_{i=1} \langle \phi_i(\vec{r}) | (-\frac{1}{2} \nabla_i^2) | \phi_i(\vec{r}) \rangle$$

$$+ \sum_{i=1} \int v(\vec{r}_i) p_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \frac{p_i(\vec{r}_i) p_j(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j$$

$$= T_{TF}[p] + \int v(\vec{r}) p(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{p(\vec{r}_1) p(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

动能项近似

~~此时 $T_{TF} \propto n$~~

$$T_{TF}[p] = C_F \int p^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} = 2.871$$

$$\langle H \rangle_{TF} = C_F \int p^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} + \int v(\vec{r}) p(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{p(\vec{r}_1) p(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

还有很多内容略, 见 2.pdf.

等更多修正

评价: 在 Thomas-Fermi 框架下, 总能量是电子密度的泛函

外势项库仑能是显然的, 动能项和交换能取了近似后是电子密度的泛函
关联能未考虑.



山东大学

(2) DFT 密度泛函理论

两个基本定理.

I. 所有可观察量都是密度的泛函.

意味着 $\rho(r)$ 唯一决定了 V_{ext} (原子核对电子的外势)

$$\rho \rightleftharpoons V_{ext} \rightarrow H = T_e + U_{ee} + V_{ext} \rightarrow E[\rho] = T_e[\rho] + \underbrace{U_{ee}[\rho]}_{\text{形变能}} + V_{ext}[\rho]$$

II. 总能量对密度的变分极小. 就是总能量对波函数的变分极小.
是体系的基态.

提供了基于电子密度 $\rho(r)$ 的变分原理.

评价:

DFT 理论是精确的. (由定理 I. $\rho \rightarrow E[\rho]$) 没有近似

精确 DFT 无法使用, 因为 $T_e[\rho]$, $U_{ee}[\rho]$ 没有已知精确表达式. $V_{ext}[\rho]$ 有.

定理证明略, 见 2.pdf



山东大学

② Kohn-Sham 科恩-沈九方法

$T_e[\rho]$ 没有精确表达式，但 $\langle 4 | \frac{1}{2} \nabla_i^2 | 4 \rangle$ 利用波函数可以非常精确计算。但需要知道波函数

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_e[\rho] + V_{ext}[\rho] + U_{ee}[\rho] \\ &= V_{ext}[\rho] + F_{HK}[\rho] \end{aligned}$$

其中 $V_{ext}[\rho] = \int \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ 为核与电子相互作用能

使用 Hartree-Fock 的试探波函数，则

$$\text{近似动能 } T_0[\rho] = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_i \rangle$$

$$\text{真实动能 } T_e[\rho] = \langle 4 | \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | 4 \rangle$$

$$\text{近似库仑势 } E_{ci}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}') \rho(\vec{r}'')}{|\vec{r} - \vec{r}''|} d\vec{r} d\vec{r}''$$

电子间真实相互作用 U_{ee}
定义 $F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + U_{ee}[\rho]$ $\rightarrow \langle 4 | 4 \rangle \leftarrow 2 \uparrow \rho \text{ 不同}$

$$= T_0[\rho] + E_{ci}[\rho] + E_{xc}[\rho] \rightarrow \sum_i \langle \phi_i | \phi_i \rangle$$

E_{xc} 为交换关联能，是对不能精确表达部分的估计



山东大学

交换关联能 E_{xc} 包含：

1. 动能不精确项. $T_e[\rho] \neq T_0[\rho]$
2. 交换能和自相互作用纠正 $U_{ee} = E_a + \dots$
3. 关联能 $4 \neq \pi \phi_i$

DFT 是精确的，但 E_{xc} 不可精确写出，对 E_{xc} 引入的近似使解不再精确

(3). Kohn-Sham 科恩-沈九方程.

由 $\delta \left\{ E[\rho] - \sum_{ij} \varepsilon_{ij} (\langle \phi_i(\vec{r}) | \phi_j(\vec{r}) \rangle - \delta_{ij}) \right\} = 0$
 ~~$\sum_i \langle \phi_i | \phi_i \rangle - 1$~~

得. K-S 方程

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \underbrace{V_{ext}(\vec{r})}_{V_{eff}} + \hat{U}_{xc}(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \sum_j \varepsilon_{ij} \phi_j(\vec{r})$$

其中：

$$\hat{U}_{xc}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad , \quad \hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$$

$$\rho = \sum_i \langle \phi_i(\vec{r}) | \phi_i(\vec{r}) \rangle$$

$$\text{定义: } H^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{eff}$$

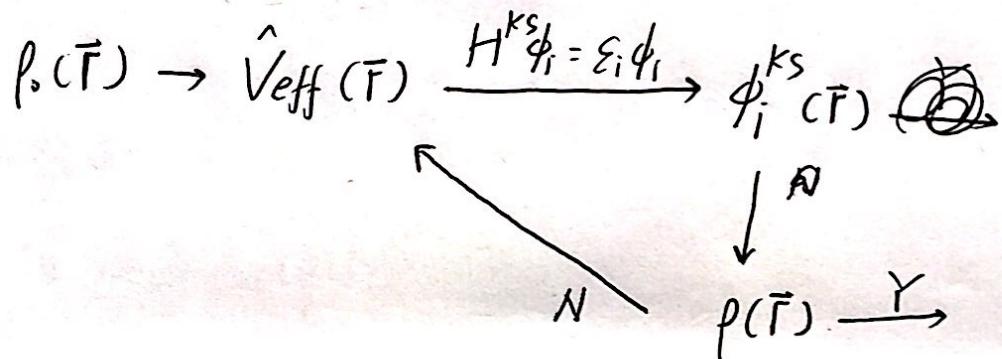


山东大学

ε_{ij} 可以类似 Hartree-Fock 情形对角化，得 K-S 方程

$$H^{KS} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad \text{基矢？}$$

自洽计算过程



总能量已经是密度的泛函了，对密度变分就可得系统的基态；
为什么还要总能量对波函数变分并引入 K-S 方程。

1. 改进动能计算精度
2. 许多物理量计算需要能级和波函数
3. 更多原因 2.pdf.



山东大学

(4) E_{xc} 交换关联能泛函

对 E_{xc} 的近似使 K-S 方程不再精确

LDA: $E_{xc}[\rho]$ 泛函取自由场的电子气的数据

局域密度近似

LSDA: 局域自旋密度近似 (考虑自旋极化)

GGA:

等 泛函 $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$

(5) 自洽过程

