DFT Theory

basic concepts 基本概念：如何计算

Hohenberg-Kohn 1st Theorem :

The ground-state energy from Schroginger's equation is a unique functional of the electron density.

OR

ground state electron density uniquely determines all properties: energy/ wavefunction.

基态能量是电子密度的泛函 基态电子密度唯一地决定能量、波函数。

问题：泛函形式未知

David S. Sholl, *Density functional Theory*

Hohenberg-Kohn 2nd Theorem :

The electron density that minimizes the energy of the overall functional is the true electron density corresponding to the full solution of the schrodinger equation.

使这个泛函结果（能量）最低的电子密度是薛定谔方程的解

->如果知道了泛函的形式，那么就可以计算出基态电子密度

n(r), 或者基态电子密度

基态电子密度　$n_{(r)} = 2\Sigma \phi_i^*(r)\phi_i(r)$

更清楚一点

$n_{(x,y,z)} = 2\phi_1^*(x,y,z)\phi_1(x,y,z)+2\phi_2^*(x,y,z)\phi_2(x,y,z)+2\phi_3^*(x,y,z)\phi_3(x,y,z)+.....$

缩成一维：

$n_{(x)} = 2\phi_1^*(x)\phi_1(x)+2\phi_2^*(x)\phi_2(x)+2\phi_3^*(x)\phi_3(x)+.....$，对所有电子

是个期望值一样的东西

泛函的具体形式 the energy functional= ?

对于单个电子已知如下：

$E[\phi_i(r)]=E_{known}[\phi_i(r)]+E_{unknown}[\phi_i(r)]$

方括号是泛函的意思。类似于函数，把圆括号变成方括号 $ n(r) -- E[] --> E[n(r)] $

$E_{known}[]$是已知的能量泛函，包括电子动能，电子-核与电子-电子

$E_{unknown}[]$是未知的能量泛函：交换能

其中

$E_{known}[\phi_i(r)]=\frac{-\hbar}{m}\Sigma\int\phi_i^*(r)\nabla^2\phi_i(r)d^3r+\int V(r)n(r)d^3r+e^2/2\int \int \frac {n(r)n(r')}{|r-r'|}d^3rd^3r'+E_{ion} $

缩成一维，对于0号电子ϕ_0

$E_{known}[\phi_0(x)]=\frac{-\hbar}{m}\Sigma\int\phi_0^*(x)\phi_i''(x)dx+\int V(x)n(x)dx+e^2/2\int \int \frac {n(x)n(x')}{|x-x'|}dxdx'+E_{ion} $

（不太清楚为什么会有一个求和）

由于前述$n_{(r)} = 2\Sigma \phi_i^*(r)\phi_i(r)$

所以虽然不知道是否合理，但是推导出来这个公式，即phi和n（r）有同样的泛函？？

$E[2\Sigma \phi_i^*(r)\phi_i(r)]=E_{known}[2\Sigma \phi_i^*(r)\phi_i(r)]+E_{unknown}[2\Sigma \phi_i^*(r)\phi_i(r)]$

也就是说泛函的形式是 $E[]=E_{known}[]+E_{unknown}[]$

问题：解不出来电子密度n(r)因此需要kohn sham 方程解n(r)

Kohn-Sham equation

Kohn-Sham equation是用来找电子密度，即n(r):

Kohn-Sham 方程是:

$[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)+V_H(r)+V_{XC}(r)]\phi_i(r)=\epsilon_i\phi_i(r)$

其中

$V(r)$是薛定谔方程中已知的，是电子和所有原子核的相互作用

$V_H(r)$是hartree potential，是 coulomb repulsion between "this electron" and "the total electron density"，或者说电子i和整个电子密度n(r)之间的coulomb repulsion

$V_H(r)=e^2\int \frac{n(r')}{|r-r'|}d^3r'$ 理解为以r点的坐标向外积分？

V_{XC}是未知的，虽然有 $V_{XC}=\frac{\delta E_{XC}(r)}{\delta n(r)} $

用人能看懂的方法重新写

对于0号电子,其具有能量ϵ_0，缩到一维，波函数满足

$[\frac{-\hbar^2}{2m}\phi_0''(x)+V(x)+e^2\int \frac{n(x')}{|x-x'|}dx'+V_{XC}(x)]\phi_0(x)=\epsilon_0\phi_0(x)$

递归求解

1\猜测一个 初始电子密度

guess a initial trial electron density n(r)

2\ 解kohn sham 方程，得到每一个电子的波函数

solve the kohn-sham equation with n(r), get the $\phi(r)$

3\ 计算新的电子密度

通过$n_{(r)} = 2\Sigma \phi_i^*(r)\phi_i(r)$

4\ 调整电子密度递归运算

结论：

通过 Hohenberg-Kohn定理和Kohn-Sham方程，距离比较精确地求解薛定谔方程目前只差一个合适的 E_{XC}泛函

寻找合适的E_{XC}泛函

LDA近似：计算Exc的一种方式

如前文所讲Exc泛函是很难知道形式的。

Exc只在一种情况下可以知道形式:当n(r)=常数，即uniform electron gas

$V_{XC}(r)=V^{electron gas}_{XC}[n(r)]$

*防止混淆,左边是函数$V_{XC}()$，右边是泛函$V^{electron gas}_{XC}[]$

使用LDA近似后，可以精确地解薛定谔方程，但是这个解不是真实解，因为薛定谔方程中的Exc是假的

GGA

Use local electron density and the local gradient in the electron density calculation

局部电子密度，和局部电子密度的梯度

主流有：PW91 和 PBE

reference book 参考书

David S. Sholl, *Density functional Theory*

Kittel, *solid state physics*

Dehoff *Thermodynamics*

```
Syntax highlighted code block

# Header 1
## Header 2
### Header 3

- Bulleted
- List

1. Numbered
```

```
    2. List

    **Bold** and _Italic_ and `Code` text

    [Link](url) and ![Image](src)
```

For more details see GitHub Flavored Markdown.

Jekyll Themes

Your Pages site will use the layout and styles from the Jekyll theme you have selected in your repository settings. The name of this theme is saved in the Jekyll `_config.yml` configuration file.

Support or Contact

Having trouble with Pages? Check out our documentation or contact support and we'll help you sort it out.